

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitement de Surface

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

présentée et soutenue par

Jérémy DAVID

le 10 juillet 2013

**Étude des mécanismes de réduction carbothermique
d'oxydes métalliques du groupe IV par MET :
Apport de précurseurs de type polymères de coordination**

Thèse dirigée par Gilles TROLLIARD et Alexandre MAÎTRE

Président

LOISEAU Thierry – Directeur de recherche – UCCS – Université de Lille

Rapporteurs

MERDRIGNAC-CONANEC Odile – Maître de conférence – ISCR – Université de Rennes

BOULLAY Philippe - Directeur de recherche – CRISMAT – Université de Caen

Examineurs

CHARTIER Thierry – Directeur de recherche – SPCTS – Université de Limoges

MAÎTRE Alexandre – Professeur – SPCTS – Université de Limoges

TROLLIARD Gilles – Professeur – SPCTS – Université de Limoges

« La musique donne une âme à nos cœurs et des ailes à la pensée. »

Platon

A mes grands-parents, partis trop tôt.

Les travaux de thèse synthétisés dans ce manuscrit ont été effectués au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315) à Limoges.

Je tenais dans un premier temps à remercier Monsieur Thierry Chartier, directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire SPCTS et d'avoir accepté de participer au jury de thèse en qualité d'examinateur.

Je tiens également à remercier Monsieur Thierry Loiseau, directeur de recherche à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR CNRS 8181), de m'avoir lui aussi accueilli au sein de son laboratoire de Villeneuve d'Ascq et d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie par ailleurs Madame Odile Merdrignac-Conanec et Monsieur Philippe Boullay de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs.

Je remercie tout particulièrement Messieurs Gilles Troliard et Alexandre Maître pour leur encadrement et leurs conseils durant ces quelques années passées ensemble.

Un énorme merci également à toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au sein des deux laboratoires : Mathieu Gendre, pour son aide précieuse concernant la transition entre nos deux thèses ; Solange Degot, Marina Soustre, Marion Vandenhende et Etienne Laborde pour leur aide précieuse et leurs nombreux conseils concernant les traitements thermiques et les caractérisations diverses ; Pierre Carles pour son aide à propos des microscopes, notamment lors des nombreuses pannes du 2010 ; Christophe Volkringer, pour son encadrement à l'UCCS à propos des synthèses de MOFs, ainsi que l'équipe Chimie du Solide dans sa généralité ; Olivier Masson et Richard Mayet pour m'avoir permis de tirer un maximum d'informations à partir des analyses par diffraction des rayons X ; Olivier Rapaud pour ses conseils ; Florian Réjasse pour son travail sur la partie concernant le carbure d'hafnium.

Pour finir, un énorme merci à tous ceux qui ont eu à me supporter, que ce soit dans les bureaux ou les couloirs : Guillaume L., GdV, Romain L., Aenor, Jayanth, Florent, Lucie C., Déborah, Laura, Pierre G., Mirna, Remy, Chantal, Romain, Marie, Jenny, Jean-René, Julie. Et bien évidemment, un énorme MERCI à mes deux « collègues de promos », Lucie et David, avec qui nous nous sommes soutenus mutuellement durant cette période.

Merci également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce projet et que j'aurais éventuellement oublié.

And special thanks to the Hardcore family for making the music I listened to while working on this thesis and writing this manuscript.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	5
I. Les propriétés thermomécaniques, chimiques et électriques des carbures du groupe IV	5
II. Étude des systèmes Ti-C-O, Zr-C-O et Hf-C-O.....	6
II.1. Le système Ti-C-O	6
II.1.1. Le dioxyde de titane et les phases de Magnéli	6
II.1.2. Le carbure et l'oxycarbure de titane.....	10
II.1.3. Diagramme de volatilité.....	11
II.2. Le système Zr-C-O	13
II.2.1. Le dioxyde de zirconium	13
II.2.2. Le carbure et l'oxycarbure de zirconium	14
II.2.3. Diagramme de volatilité.....	18
II.3. Le système Hf-C-O.....	20
II.3.1. Le dioxyde d'hafnium.....	20
II.3.2. Le carbure et l'oxycarbure d'hafnium.....	21
III. Les différentes voies de synthèse des carbures	22
III.1. Réactions faisant intervenir le métal (M = Ti, Zr ou Hf) et le carbone	22
III.1.1. Réaction de type SHS	22
III.1.2. La mécanosynthèse	22
III.1.3. Synthèse par bain métallique fondu	23
III.2. Les réactions faisant intervenir des sources variées de métal et/ou de carbone.....	23
III.2.1. Synthèse par fusion.....	23
III.2.2. Réaction en phase gazeuse.....	23
III.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition »)	24
III.2.4. La pyrolyse	24
III.2.5. La réduction carbothermique	24
III.2.6. Les voies « chimiques ».....	25
IV. Etat de l'art sur la réduction carbothermique des oxydes du groupe IV.....	27

Table des matières

IV.1. La réduction carbothermique du dioxyde de titane	27
IV.2. La réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie	28
IV.2.1. Zircone.....	28
IV.2.2. Hafnie	30
V. Problématique et démarche	31
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales	35
I. Techniques de caractérisations structurales	35
I.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
I.1.1. Principe général	35
I.1.2. Diagrammes de diffraction et interprétations	40
I.1.3. Simulation des diagrammes et traitement des données	41
I.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	46
I.2.1. La diffraction électronique et les différents modes de fonctionnement	46
I.2.2. Image haute-résolution	49
I.2.2.1 Formation de l'image.....	49
I.2.2.2 Contrastes dans les images haute-résolution	50
I.2.2.3 Fonction de transfert réelle	52
I.2.3. Préparation des échantillons	53
I.2.4. Diffraction en sélection d'aire.....	54
I.2.5. Microscopes électroniques en transmission JEOL 2010 et 2100F	54
II. Traitements thermiques appliqués pour la réduction carbothermique des oxydes	57
II.1. Démarche	57
II.2. Matières premières et préparation des mélanges de réactifs	58
II.2.1. Caractérisation des réactifs	58
II.2.2. Mélange des réactifs	65
II.2.3. Traitements thermiques et caractérisations	66
III. Techniques de caractérisations thermiques	67
III.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	68
III.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry)	69

III.3. Spectrométrie de masse	70
Chapitre 3 : Mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de la zirconie et de l'hafnie	73
I. Etude des mécanismes réactionnels	73
I.1. Le produit final à $\xi = 1$	73
I.1.1. Système zirconie-carbone	73
I.1.2. Système hafnie-carbone	76
I.2. Les étapes intermédiaires.....	78
I.2.1. Diagrammes de DRX obtenus pour des degrés d'avancement croissants de la réaction : examen comparatif des deux systèmes chimiques.	78
I.2.2. Déstabilisation des réactifs	84
I.2.3. Maturation de l'oxycarbure de zirconium	96
II. Conclusion.....	99
Chapitre 4 : Mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de l'anatase.....	105
I. Etude des mécanismes réactionnels	105
I.1. Le produit final à $\xi = 1$	105
I.2. Les étapes intermédiaires.....	107
I.2.1. Première étape : déstabilisation de l'anatase	109
I.2.2. Deuxième étape : évolution des phases de Magnéli et nucléation/croissance de la phase oxycarbure	113
I.2.3. Troisième et dernière étape : maturation de l'oxycarbure en carbure.....	119
I.2.4. Discussion : raisons susceptibles de justifier l'existence de deux générations d'oxycarbure.....	123
II. Conclusion.....	124
Chapitre 5 : Synthèse du carbure de zirconium à partir de composés de type MOF (Metal-Organic Framework).....	129
I. Synthèse bibliographique	129
I.1. Généralités.....	129
I.2. Synthèse des MOFs	131
I.3. Les propriétés et domaines d'applications des MOFs	132
I.4. MOFs à base de zirconium : les UiO-n.....	132
II. Étude du choix du précurseur organique.....	134

Table des matières

II.1.	Synthèse et caractérisations des précurseurs de type MOF	134
II.1.1.	Protocole expérimental de base.....	134
II.1.2.	Synthèse des différents précurseurs à l'aide de ligands ditopiques	134
II.2.	Synthèse et caractérisations des carbures.....	143
II.2.1.	Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-BDC (ZrC-BDC).....	144
II.2.2.	Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-NDC (ZrC-NDC).....	147
II.2.3.	Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-BPDC (ZrC-BPDC).....	150
II.2.4.	Conclusion comparative	152
III.	Etude comparative de la synthèse de carbure de zirconium à l'aide des précurseurs Zr-BDC et Zr-FUM.....	157
III.1.	Synthèse et caractérisation des carbures	157
III.1.1.	Etude préliminaire par ATG/DSC.....	157
III.1.2.	Etude de la formation des carbures obtenus à l'aide des précurseurs Zr-BDC et Zr-FUM	168
III.2.	Conclusion sommaire de l'étude comparative	197
IV.	Conclusions	198
	Conclusion générale	205
	Références bibliographiques	211
	Annexes.....	219
	Annexe 1 : Principe de mesure par DSC	219
	Annexe 2 : Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse	220

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les carbures de métaux de transition font l'objet de nombreuses études dans divers domaines. Leur grande réfractarité ainsi que leurs propriétés thermomécaniques prometteuses (modules d'élasticité, résistance mécanique) les prédisposent à être utilisés dans des domaines d'application où les sollicitations sont souvent sévères. Que ce soit sous forme de composites ou de nanomatériaux, ils connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt tout particulier, notamment dans le domaine de l'industrie nucléaire. En effet, les réacteurs de génération IV (*e.g.* Réacteurs à Neutrons Rapides à refroidissement à hélium ou à sodium liquide) nécessitent des températures d'utilisation pouvant être supérieures à 1600°C en cas de fonctionnement incidentel ou accidentel. En particulier, les céramiques envisagées comme gaines de combustibles doivent non seulement être utilisables à très haute température et sous pression élevée de gaz neutre sans déformation ni dégradation, mais également être transparents aux neutrons. Dans ce contexte et au regard de leurs propriétés physico-chimiques, les carbures ultraréfractaires du groupe IV (titane, zirconium et hafnium) pourraient offrir une alternative intéressante aux matériaux à base de carbure de silicium initialement envisagés. Par ailleurs, ces matériaux concernent un grand nombre d'autres domaines comme ceux focalisés sur la production d'outils de coupe, de barrières thermiques, ou encore de creusets de fusion des métaux réfractaires.

L'amélioration des propriétés thermomécaniques des céramiques à base de carbure requiert nécessairement de bien maîtriser *in fine* les caractéristiques microstructurales des frittés (taille de grains, nature et fraction volumique de phases secondaires). Cette condition requiert de contrôler avec rigueur la qualité des matières premières pulvérulentes ; ceci en amont des étapes de mise en forme et de frittage de ces céramiques. Cette qualité s'exprime au travers de différents paramètres : pureté, répartition granulométrique ou encore morphologie des particules élémentaires. Elle ne peut s'affirmer que si les mécanismes réactionnels intervenant au cours de la synthèse des poudres initiales sont bien compris et maîtrisés. Dans ce contexte, la microscopie électronique en transmission constitue alors une technique de choix pour étudier ce qu'il se passe aux échelles pertinentes (submicrométrique, nanométrique voire atomique) et appréhender les mécanismes réactionnels.

Cette approche fut notamment appliquée dans le cadre du présent travail à la synthèse de poudres de carbures de métaux du groupe IV (titane, zirconium, hafnium) par réduction carbothermique. En effet, cette voie de synthèse, qui reste très utilisée industriellement du fait du faible coût des matières premières engagées et de sa robustesse, a fait l'objet d'études thermodynamiques et cinétiques, en particulier au laboratoire SPCTS. Ces travaux ont permis de dresser des hypothèses d'enchaînements réactionnels pour les grandes étapes de la conversion des

Introduction générale

réactifs en carbure métallique, étapes mettant en jeu pour l'essentiel des réactions solide-gaz ou gaz-gaz. Dans ce cadre privilégié, l'apport de la microscopie électronique en transmission s'avère crucial afin d'apporter une dimension structurale et microstructurale aux approches thermodynamiques et structurales initialement engagées. Cet éclairage aura notamment pour but de préciser la nature et la localisation des transformations de phases mises en jeu au cours de chaque étape du processus de réduction carbothermique. Ce travail a notamment été l'opportunité d'orienter la nature des précurseurs, traditionnellement sous la forme de poudres d'oxydes métalliques et de noir de fumée, vers des polymères de coordination pouvant donner lieu au cours du traitement de réduction carbothermique à des chemins de réaction distincts et, par voie de conséquence, à des produits de réaction originaux.

Afin de répondre le plus fidèlement à cette démarche, le présent mémoire de thèse est décomposé en cinq chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique mettant en avant les propriétés structurales et thermomécaniques de ces carbures, ainsi que les différentes voies de synthèse possibles. La réduction carbothermique fera l'objet d'une attention particulière qui visera à mettre en exergue les acquis et les interrogations découlant des travaux précédents dans ce domaine. Le deuxième chapitre sera quant à lui dédié à une présentation des différentes méthodes de caractérisations structurales mises en œuvre lors de cette étude (la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X) puis des conditions opératoires appliquées pour la synthèse des différents lots de poudres de carbures métalliques. Les troisième et quatrième chapitres traiteront respectivement des résultats obtenus lors de l'étude des mécanismes intervenant lors de la réduction carbothermique d'une part, de la zirconite et de l'hafnite et, d'autre part, du dioxyde de titane sous sa forme structurale anatase. Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de la synthèse originale de poudres de carbure de zirconium à partir de polymères de coordination (MOF pour *Metal-Organic Frameworks*) et aux mécanismes réactionnels afférents.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Après un bref récapitulatif des différentes propriétés des carbures du groupe IV, cette synthèse bibliographique abordera dans un second temps la description des systèmes Ti-C-O, Zr-C-O et Hf-C-O. Les différentes voies de synthèse généralement utilisées pour synthétiser les carbures seront ensuite présentées. Enfin, à la lumière de la littérature, ce chapitre dressera un bilan des connaissances actuelles acquises sur la réaction de réduction carbothermique d'oxyde. Nous concluons cette synthèse en posant les différentes problématiques qui seront abordées dans ce travail de thèse, puis la démarche et la méthodologie retenue pour mener à bien cette étude.

I. Les propriétés thermomécaniques, chimiques et électriques des carbures du groupe IV

La principale propriété singularisant les carbures du groupe IV est leur température de fusion très élevée. C'est pourquoi ils sont référencés en tant que céramiques ultra-réfractaires, pouvant être utilisées dans des domaines d'activité où les matériaux subissent des sollicitations thermomécaniques très importantes. En effet, leur module de Young et leur dureté Vickers, couplé à un faible coefficient de dilatation thermique, permettent d'empêcher une déformation trop importante sous forte contrainte. Il est à noter que ces propriétés dépendent fortement de la stœchiométrie des carbures et oxycarbures utilisés^[1,2]. Le tableau 1.1 récapitule les propriétés usuelles des carbures du groupe IV^[3].

Propriétés physico-chimique	TiC	ZrC	HfC
<i>Densité</i>	4,91	6,59	12,67
<i>Température de fusion (°C)</i>	3067	3420	3928
<i>Module d'Young (GPa)</i>	410-510	350-440	350-510
<i>Dureté Vickers (GPa)</i>	28-35	25,5	26 ,1
<i>Coefficient de dilatation thermique (K⁻¹)</i>	7,4.10 ⁻⁶	6,7.10 ⁻⁶	6,6.10 ⁻⁶
<i>Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)</i>	21	20,5	20
<i>Résistivité électrique (μΩ.cm)</i>	50	45	37-45

Tableau 1.1 : Principales propriétés thermomécaniques des carbures du groupe IV

Les carbures du groupe IV possèdent également une bonne inertie chimique vis-à-vis des acides courants et des solutions alcalines. Mais ils peuvent être attaqués, voire dissous, par les acides oxydants comme la soude ou l'eau oxygénée. De plus, même s'ils résistent également à certains métaux fondus (Al, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, Cu), ils sont attaqués par ceux qui présentent un caractère mouillant tels que Mg, Si, Fe, Ni, Co, l'acier et la fonte liquide. Cependant, leur principal défaut reste leur faible résistance à l'oxydation, qui ne dépasse pas 500°C sous air^[4].

II. Étude des systèmes Ti-C-O, Zr-C-O et Hf-C-O

II.1. Le système Ti-C-O

II.1.1. Le dioxyde de titane et les phases de Magnéli

L'oxyde de titane peut se trouver sous trois formes cristallines :

- Le rutile, découvert par Vegard en 1916, présente une structure tétragonale de groupe d'espace $P4_2/mnm$. Elle dérive d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques présentent un taux d'occupation de 50% (TiO_2). En conséquence, une file d'octaèdre sur deux est occupée dans le plan (100) comme le montre l'alternance des files d'octaèdres bleu foncé et bleu clair sur la figure 1.1a. Au sein d'une même file, les octaèdres sont liés par arêtes, tandis qu'ils sont liés par sommet d'une file à l'autre (Figure 1.1b). Les paramètres de maille sont $a_r = b_r = 4,53 \text{ \AA}$ et $c_r = 2,93 \text{ \AA}$ ^[5].
- L'anatase présente elle-aussi une structure tétragonale mais de groupe d'espace $I4_1/amd$. Elle dérive d'un empilement cubique faces centrées (cfc) d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques présentent également un taux d'occupation de 50% pour satisfaire la stœchiométrie. Cependant l'ordre des lacunes est différent de celui rencontré dans le rutile, et au sein d'un feuillet (001) d'octaèdres (couche bleu foncé figure 1.2a) les octaèdres sont liés par sommets tandis qu'ils sont liés par arêtes d'une couche à l'autre (Figure 1.2b). Les paramètres de maille sont $a_a = b_a = 3,73 \text{ \AA}$ et $c_a = 9,37 \text{ \AA}$ ^[6].
- La brookite, qui présente une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$, découverte par Pauling et Sturdivante en 1928.
Les paramètres de maille sont $a_b = 9,184 \text{ \AA}$, $b_b = 5,447 \text{ \AA}$ et $c_b = 5,145 \text{ \AA}$ ^[7].

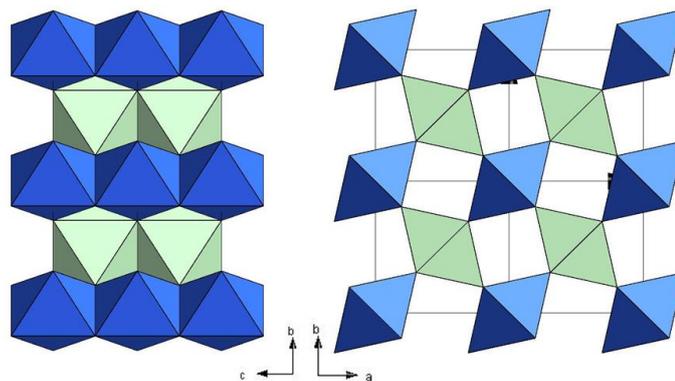


Figure 1.1 : Représentation schématique de la structure rutile.
a) Projection selon (100) (bleu foncé : côte (0,1) ; bleu clair : côte (1/2)
b) projection selon (001)

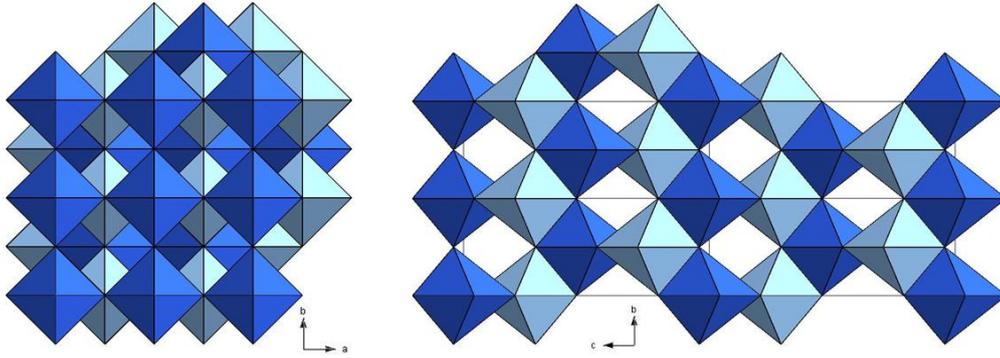


Figure 1.2 : Représentation schématique de la structure anatase.
a) Projection selon (001) b) projection selon (100)

La variété polymorphique la plus stable à toutes les températures est le rutile^[8], l'anatase ne pouvant être obtenu que sous une certaine pression. La figure 1.3 montre les transformations subies par l'anatase métastable lorsque l'on modifie les paramètres intensifs (P, T)^[8]. L'observation de cette figure montre que la température de la transition anatase-rutile se situerait entre 480 et 600°C pour une pression de 0 à 10 kbar d'après Murray *et al.*^[8] ou encore entre 400°C et 700°C pour une pression de 10 à 25 kbar selon Vahldiek *et al.*^[9]. Sous certaines conditions, l'anatase peut également se transformer en TiO₂-II, qui est une phase de type α -PbO₂ stable à haute pression^[10]. La température de la transition anatase-rutile peut également dépasser les 1000°C lors de la présence d'impuretés ou selon la voie d'élaboration de l'anatase ; certaines espèces telles que les ions Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ diminuent cette température alors que d'autres l'augmentent (PO₄²⁻, SO₄²⁻)^[11].

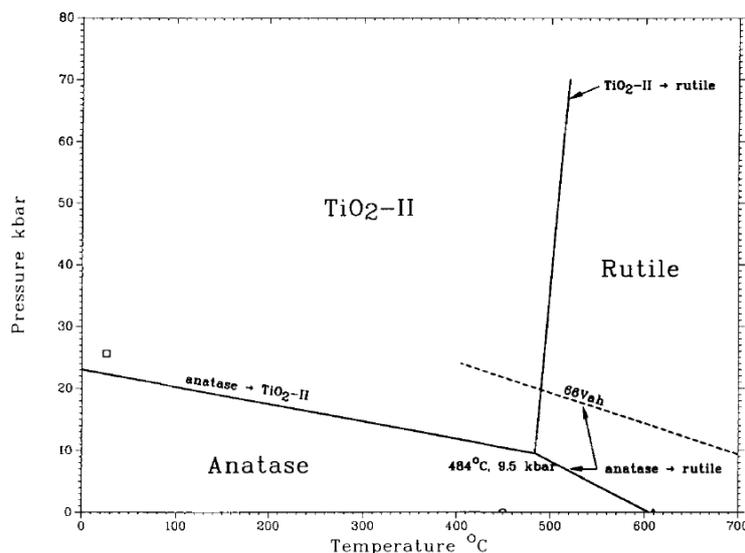


Figure 1.3 : Diagramme pression-température montrant les transitions hors-équilibre entre TiO₂-II, rutile et anatase

Il existe également des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène, de formule générale TiO_{2-x}. Parmi ceux-ci, on retrouve les phases dites de Magnéli (représentées dans un diagramme de phases binaire Ti-O, Figure 1.4^[12]).

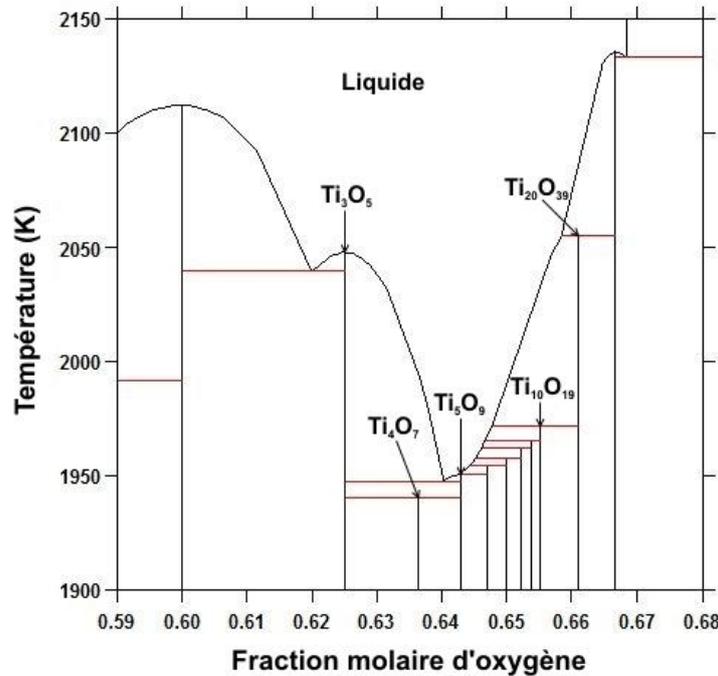


Figure 1.4 : Diagramme de phase binaire Ti-O, les phases de Magnéli

Ces phases sont des sous-oxydes de type M_nO_{2n-1} , parfois M_nO_{3n-1} (selon la valence du cation M). Les premières structures analogues à être décrites en 1948 sont des oxydes de molybdène, à savoir Mo_4O_{11} ^[13], Mo_8O_{23} et Mo_9O_{26} ^[14].

C'est en 1957 que les études sur les phases de Magnéli dérivées du titane ont commencé, sur la base d'études par diffraction des rayons X^[15,16]. Les phases Ti_nO_{2n-1} avec $3 \leq n \leq 9$ (*i.e.* TiO_x avec $1,67 \leq x \leq 1,89$) ont été identifiées, ainsi que leurs paramètres de maille. Mais la première structure à être décrite de façon précise est celle de Ti_3O_5 , qui est la phase la plus stable et donc la plus représentée. Deux formes allotropiques ont été étudiées^[17], car Ti_3O_5 subit une transition de phase réversible autour de 120°C. Un an plus tard, c'est la structure de Ti_5O_9 qui est décrite^[18]. Les autres structures ont été affinées par Anderson et Jahnberg en 1963^[19], puis celle du composé Ti_4O_7 a été reconsidérée ensuite^[20]. Toutes ces structures, ainsi que celles pour lesquelles $n > 10$, ont fait l'objet d'un article de synthèse de Bursill et Hyde^[21] auquel le lecteur pourra se référer. Cet article présente les mécanismes structuraux et les relations cristallographiques communes entre les différents termes des phases de Magnéli.

Les phases Ti_nO_{2n-1} peuvent toutes être décrites comme les polytypes d'une même série structurale homologue au sein de laquelle les composés sont plus ou moins riches en oxygène. Les phases les plus stables du système sont celles pour lesquelles $3 \leq n \leq 9$. D'après le référentiel proposé par Strobel *et al.*^[22,23], chacune de ces phases possède une structure formée de rubans d'octaèdres TiO_6 qui dérivent directement de la structure rutile (alternance de bandes vert et bleu sur la figure 1.5). Ces rubans sont infinis selon [100] et présentent n polyèdres de large selon [001] ($n=8$ pour Ti_8O_{15} – Figure 1.5). En réalité ces rubans sont des structures tridimensionnelles également infinies selon [010] et constituent des blocs structuraux de rutile que nous nommerons 'blocs rutile' par la suite.

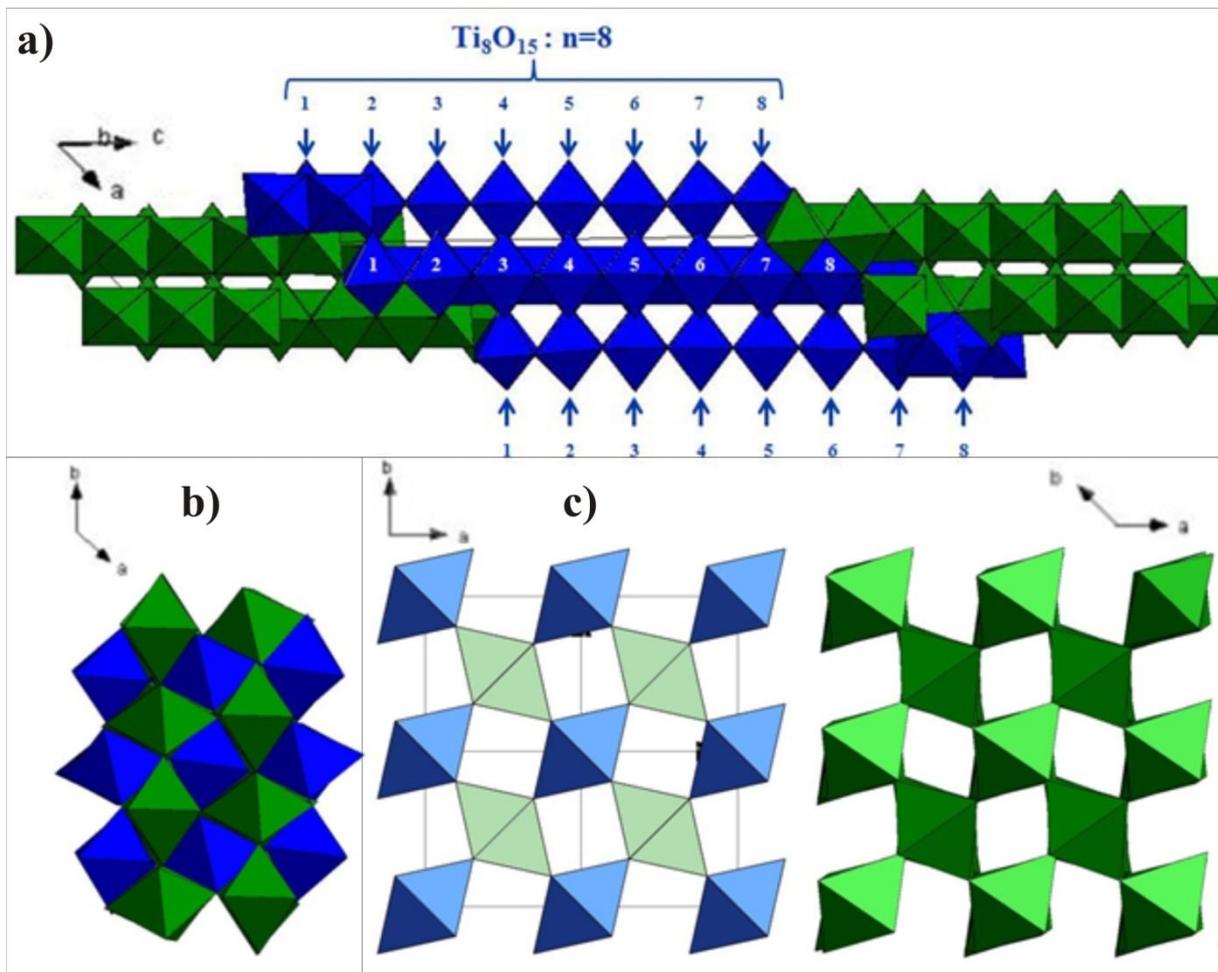


Figure 1.5 : Représentation schématique de la phase de Magnéli Ti_8O_{15} ($n=8$) :
 a) Selon la projection sur le plan (010) ;
 b) Selon la projection sur le plan (001) ;
 c) Comparaison entre la projection sur le plan (001) d'un bloc rutile de Ti_8O_{15} et celle du rutile

L'analogie structurale entre les phases de Magnéli et la structure rutile est particulièrement visible lorsque l'on observe ces deux structures selon la direction (001) (Figure 1.5c).

Si chacun des composés définis de la série des phases de Magnéli se distingue par une largeur de 'blocs rutile' définie par une valeur singulière de n , ces blocs sont toujours joints entre eux de la même façon au sein des différents composés. Ainsi, par rapport à la structure du rutile, deux blocs

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

adjacents ont en commun un plan de type (121) au sein duquel les octaèdres sont toujours liés par arêtes. Par rapport à la structure rutile dont elles dérivent, les interfaces entre deux blocs adjacents correspondent à un plan de cisaillement. Ainsi, les phases de Magnéli peuvent se décrire comme une structure rutile périodiquement affectée par la présence de défauts plans (121) de part et d'autre desquels les rubans de 'blocs rutile' sont déplacés selon un vecteur de cisaillement de type $\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$. Au voisinage de ces plans de cisaillement la structure est analogue de celle du corindon. Cela signifie qu'au voisinage des défauts plans le taux d'occupation de $\frac{2}{3}$ des cations au sein des cavités octaédriques conduit à une sous-stœchiométrie en oxygène justifiant la formule chimique générique Ti_nO_{2n-1} des composés de type Magnéli.

Terasaki et Watanabe ont étudié les phases de Magnéli par microscopie électronique en transmission, par diffraction électronique et imagerie en champ sombre^[24]. Ils ont ainsi pu montrer que pour des valeurs de $n \leq 6$, les cristaux n'étaient jamais maclés. A partir de $n = 7$, des macles apparaissent, notamment dans Ti_9O_{17} où on retrouve principalement des lois de macles de type $\langle 100 \rangle_R$. De plus, pour ces mêmes valeurs de $n \geq 7$, on note souvent la présence de défauts de périodicité liés à la présence d'intercroissances non ordonnées entre différents termes simples. Il n'est ainsi pas rare d'observer des mélanges de phases avec des valeurs de n successives, typiquement entre les termes $n=7$ et $n=8$ ou entre $n=8$ et $n=9$. Il y a alors intercroissance complexes mais désordonnées de ces blocs rutiles au sein d'une même cristallite.

II.1.2. Le carbure et l'oxycarbure de titane

Le carbure de titane, comme les autres carbures provenant des éléments du groupe IV du tableau périodique, possède une structure de type NaCl de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille a d'abord été calculé comme étant égal à $4,6 \text{ \AA}$ ^[25], mais il est maintenant généralement admis qu'il vaut environ $4,33 \text{ \AA}$ ^[26]. Les cations sont en coordinance [6], formant des octaèdres TiC_6 liés par arêtes (Figure 1.7).

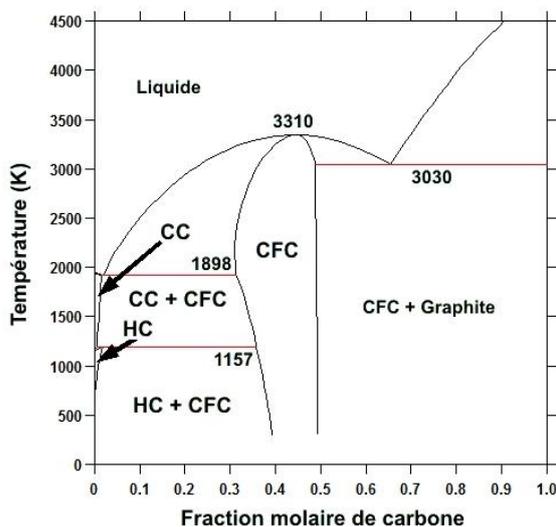


Figure 1.6 : Diagramme de phase binaire Ti-C

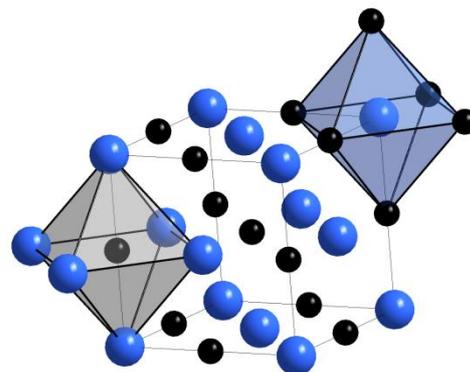


Figure 1.7 : Représentation schématique de la structure du carbure de titane (bleu=titane, noir=carbone)

Le carbure de titane est connu depuis plus d'un siècle comme étant sous-stœchiométrique en carbone, de formule générale TiC_x . Son domaine de composition est très large, allant de $TiC_{0,48}$ à $TiC_{1,00}$. Selon les conditions expérimentales de synthèse, il peut exister sous une forme désordonnée ou ordonnée, les lacunes pouvant s'ordonner au sein de la structure.

Différentes formes structurales ordonnées ont été décrites dans la littérature, la plus commune étant $Ti_2C^{[27]}$ ($TiC_{0,5}\square_{0,5}$). On retrouve également des phases ordonnées de type Ti_3C_2 et Ti_6C_5 .

Outre ces phases carburées plus ou moins stœchiométriques en carbone et au sein desquelles les lacunes sont plus ou moins ordonnées, on relève l'existence de phases de type oxycarbure de composition TiC_xO_y . Dans ces composés, l'oxygène se substitue au carbone en site octaédrique. Ouensanga *et al.*^[28] fut le premier à donner une stœchiométrie précise pour ces composés oxycarbures, à savoir $TiC_{0,67}O_{0,33}$. Plus tard, Tristant *et al.*^[29] puis Maître *et al.*^[30] suggèrent l'existence du composé défini Ti_2OC (soit $TiC_{0,5}O_{0,5}$). Berger *et al.*^[31] ont proposé l'existence de composés de type $TiC_{0,6}O_{0,4}$ et $TiC_{0,7}O_{0,3}$. Afir *et al.* ont quant à eux trouvé deux compositions : $TiC_{0,56}O_{0,44}$ sous atmosphère contrôlée^[32], puis $TiC_{0,7}O_{0,3}$ sous vide^[33]. Depuis les années 1970, il est admis que carbone et oxygène peuvent s'ordonner sur le site octaédrique au sein de composés définis pour produire des surstructures variées dépendantes du rapport de concentration C/O.

II.1.3. Diagramme de volatilité

A partir des travaux de la littérature^[34], il est possible d'avoir accès aux diagrammes de volatilité du système Ti-O-C en fonction de la pression partielle de CO (Figure 1.8) et à différentes températures (Figure 1.9). Outre les phases oxydes et carbure (TiC), ces diagrammes de volatilité font apparaître la phase oxycarbure (Ti_2OC) qui est la seule phase oxycarbure dont les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique et enthalpie de formation) ont été mesurées^[35]. La figure 1.8 établie à $T = 1500$ K montre qu'à cette température les deux phases carbures du système, TiC et Ti_2OC , sont en équilibre avec une phase de monoxyde de titane gazeux $TiO_{(g)}$:

- le carbure TiC pour des pressions partielles de CO comprises entre $10^{1,6}$ et $10^{3,75}$ environ ;
- l'oxycarbure Ti_2OC pour des pressions partielles de CO comprises entre $10^{3,75}$ et 10^5 environ.

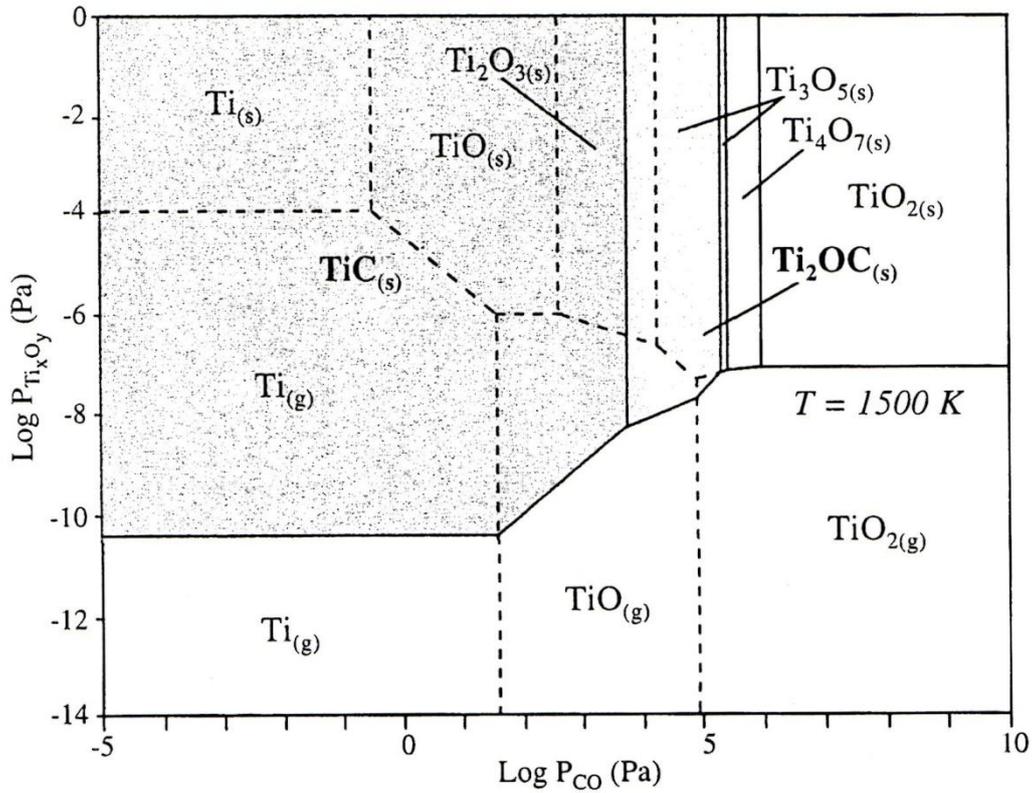


Figure 1.8 : Diagrammes de volatilité des phases TiC_xO_y en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone à 1500 K (d'après^[34])

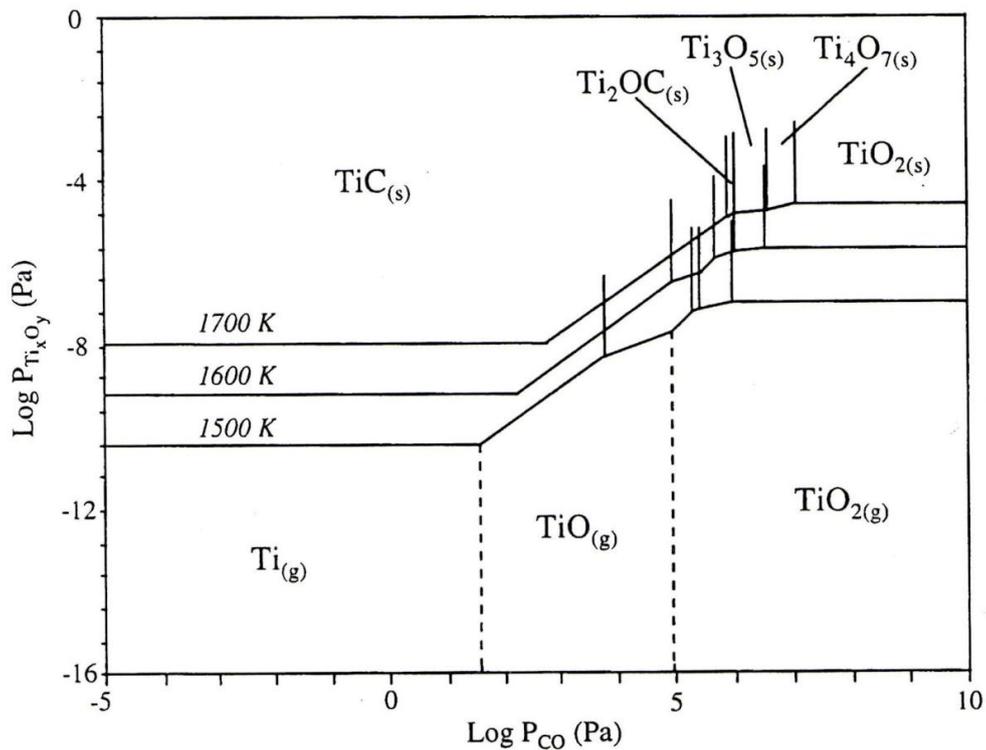


Figure 1.9 : Diagrammes de volatilité des phases TiC_xO_y en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone entre 1500 et 1700 K (d'après^[34])

II.2. Le système Zr-C-O

II.2.1. Le dioxyde de zirconium

L'oxyde de zirconium, ou zircon, se trouve sous trois formes polymorphiques à pression atmosphérique (Figure 1.10).

La phase stable à haute température, et dont les autres formes dérivent, est la phase cubique, qui possède une structure fluorine de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille est d'environ $a_c = 5,1 \text{ \AA}$ ^[36]. Les cations Zr^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées, dont les sites tétraédriques sont occupés par les anions O^{2-} . Ces anions définissent des polyèdres cubiques ZrO_8 ($[Zr]/[O] = 8$) qui sont liés par arêtes. La structure peut également être décrite par des tétraèdres OZr_4 liés par arêtes au sein de la maille (Figure 1.11).

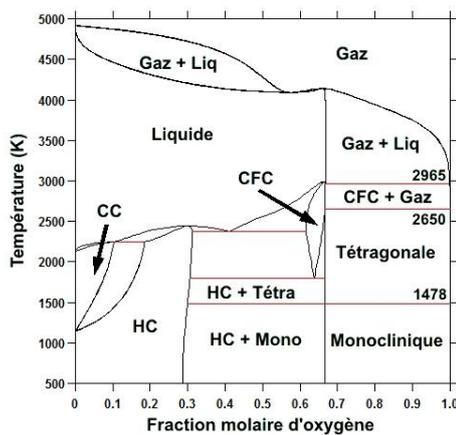


Figure 1.10 : Diagramme de phase binaire Zr-O^[1]

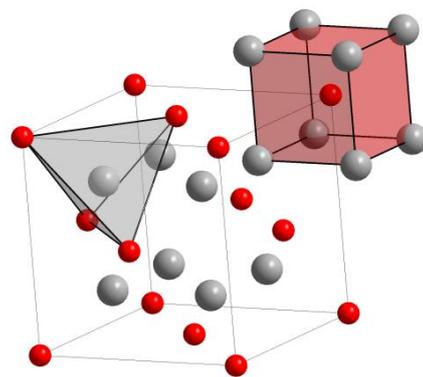


Figure 1.11 : Représentation schématique de la structure de la zirconite visualisant les polyèdres OZr_4 et ZrO_8 (rouge=zirconium, gris=oxygène)

Lors de son refroidissement, cette phase cubique subit deux transitions ferroélastiques successives :

- une première vers 2650 K vers une phase tétragonale de groupe d'espace $P4_2/nmc$, avec $a_T = 3,64 \text{ \AA}$ et $c_T = 5,27 \text{ \AA}$ ^[37];
- une deuxième proche de 1450 K vers une phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$, avec $a_M = 5,22 \text{ \AA}$, $b_M = 5,27 \text{ \AA}$, $c_M = 5,38 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,46^\circ$ ^[38]. A noter que cette phase est stable à basse température. Le zirconium est alors en coordinence [7], induisant des réarrangements structuraux donnant naissance à des microstructures de macles (110), (100) ou (001).

Sous haute pression, la phase monoclinique peut également évoluer vers une structure orthorhombique^[39] de groupe d'espace :

- $Pbc2_1$ avec $a \approx b \approx c \approx 5 \text{ \AA}$ lorsque $3,5 \text{ GPa} < P < 13-16 \text{ GPa}$;
- $Pbca$ avec $a \approx 1 \text{ nm}$ et $b \approx c \approx 5 \text{ \AA}$ lorsque $P > 13-16 \text{ GPa}$ ^[40].

II.2.2. Le carbure et l'oxycarbure de zirconium

Le diagramme de phase zirconium-carbone est représenté Figure 1.12^[41]. Le carbure de zirconium possède une structure cubique à faces centrées de type NaCl, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille avait en premier lieu été mesuré avec une métrique de $4,76 \text{ \AA}$ ^[25] mais plus récemment les auteurs s'accordent à penser qu'elle est plutôt de l'ordre de $4,70 \text{ \AA}$ ^[42]. Les atomes de zirconium forment un réseau cubique à faces centrées, dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone. Le zirconium est alors en coordinance [6], formant des octaèdres ZrC_6 liés par arêtes (Figure 1.13).

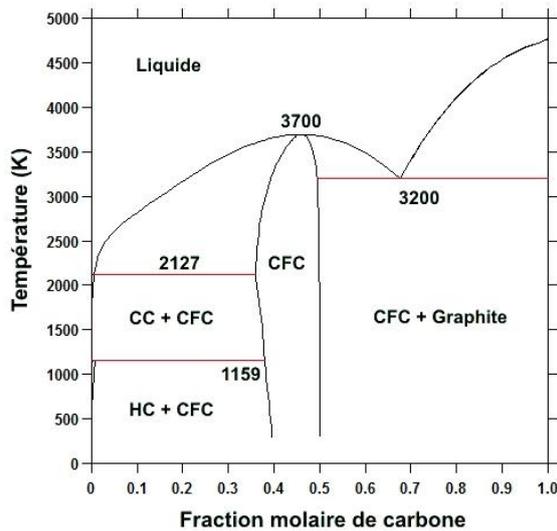


Figure 1.12 : Diagramme de phase binaire Zr-C^[7]

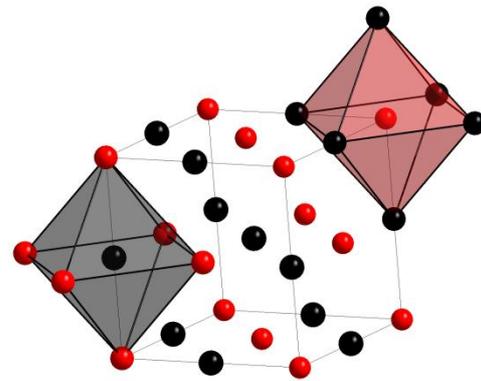


Figure 1.13 : Représentation schématique de la structure du carbure de zirconium visualisant les polyèdres CZr_6 et ZrC_6 (rouge=zirconium, noir=carbone)

Le carbure de zirconium n'est jamais stœchiométrique. Il est décrit communément par la formule ZrC_x avec $0,55 \leq x \leq 0,98$ ^[43,44]. Cette sous-stœchiométrie en carbone correspond à la présence de lacunes octaédriques^[45,46], la symétrie cubique étant maintenue quelle que soit la valeur de x ^[1,45,47,48]. La limite basse de cette stœchiométrie en carbone entraîne l'une des plus fortes teneurs en lacunes observables dans les carbures de métaux de transitions ($\sim 50\%_{at}$)^[1,2]. Ainsi, selon les conditions d'élaboration du carbure, le taux de lacunes sera plus ou moins important, modifiant corrélativement le paramètre de maille. Plusieurs valeurs de paramètre de maille provenant de la littérature^[1,43,49-64] sont compilées sur la figure 1.14. Cette dernière permet de visualiser l'évolution du paramètre en fonction du ratio C/Zr . Cette évolution « en cloche » possède un maximum pour $C/Zr = 0,8$. Selon Samsonov *et al.*^[47] le carbure de zirconium peut être décrit comme un carbure d'insertion pour lequel cette limite de $C/Zr = 0,8$ correspond au moment où la nature covalente des liaisons Zr-C prend le dessus sur la nature métallique des liaisons Zr-Zr, entraînant ainsi une contraction du réseau pour des stœchiométries en carbone plus importantes. Des ordres à courtes distances peuvent alors se mettre en place^[1,49], les lacunes se regroupant sous forme de cluster, ce qui a pour conséquence une diminution du paramètre de maille lorsque $C/Zr > 0,8$.

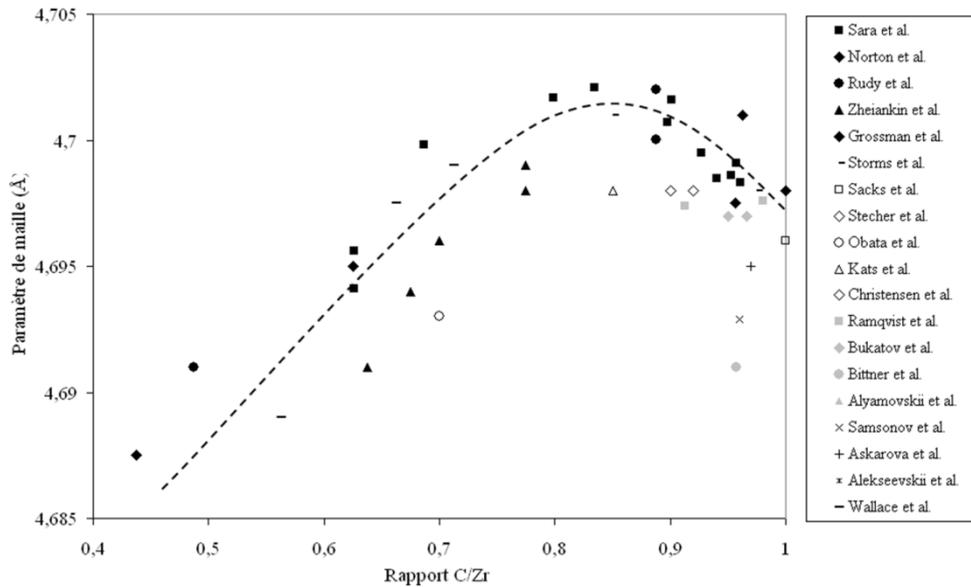


Figure 1.14 : Paramètres de maille de ZrC issus de la littérature en fonction du rapport C/Zr (reproduit de ^[65], avec ^[1,43,49-64])

Le fait d’obtenir plusieurs paramètres de maille pour un même ratio C/Zr met en avant le fait que la diffraction des rayons X, méthode utilisée pour caractériser les paramètres de maille reportés, ne permet pas de caractériser précisément un rapport C/Zr. Par ailleurs, il faut noter que si la valeur du paramètre est influencée par ce rapport, elle dépend également de la voie d’élaboration utilisée et corrélativement des éventuels éléments étrangers tels que l’azote ou l’oxygène (lors de l’utilisation d’un oxyde par exemple) pouvant s’insérer dans la structure.

Au sein des carbures, les lacunes peuvent s’ordonner afin de former des surstructures^[48,66-71]. Par une étude de diffraction des neutrons, de Novion *et al.*^[72] ont décrit une surstructure d’ordre trois (une lacune tous les trois sites) dans le composé $ZrC_{0,64}$ dans lequel les sites octaédriques présentent un taux d’occupation de 2/3. Par ailleurs, au sein du composé Zr_2C de symétrie $Fd\bar{3}m$, la diffraction des électrons a permis de confirmer l’existence de surstructures d’ordre 2 (un site octaédrique sur deux occupé) liés à l’ordonnement des lacunes selon $[100]$ ^[66,67]. Une surstructure Zr_2C de symétrie trigonale $R\bar{3}m$ fut également décrite^[73]. D’autres surstructures ($ZrC_{0,75}$ ^[50] et Zr_8C_{12} ^[68]) ont également été supposées mais non vérifiées structurellement car non présentes à l’équilibre thermodynamique.

Gusev *et al.*^[45] ont mis au point un modèle de calcul afin de pouvoir prévoir la mise en ordre des lacunes. Ce modèle est basé sur le fait qu’un ordre local peut exister sous forme de cluster de différents types, menant aux structures Zr_2C , Zr_3C_2 ou Zr_6C_5 par exemple. Seul l’ordre Zr_2C a été obtenu expérimentalement par fusion par arc électrique et recuit à 1850 K pendant 6 heures. Très récemment, Hu *et al.* ont réussi à démontrer l’existence d’un ordre des lacunes de carbone dans $ZrC_{0,61}$ ^[74]. Après avoir synthétisé leur carbure sous-stœchiométrique par voie mécano-chimique, ils ont effectué des recuits par frittage flash (SPS : Spark Plasma Sintering). Ils concluent que par cette voie de frittage l’ordonnement des lacunes s’opère en quelques minutes alors que le même type

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

d'organisation requiert des traitements thermiques de plusieurs dizaines d'heures par les voies classiques de synthèse. La microscopie électronique en transmission haute résolution montre que cette mise en ordre est locale au sein des cristallites, conduisant à la formation de nanodomains (~ 30 nm) ordonnés séparés par des parois d'antiphase.

Comme dans le système Ti-C-O étudié précédemment, certaines voies de synthèse permettent d'obtenir des oxycarbures de zirconium de formule ZrC_xO_y . L'oxygène occupe alors les sites octaédriques lacunaires de la structure (Figure 1.13), voire se substitue aux atomes de carbone. Cette idée est demeurée longtemps consensuelle bien que non démontrée, les atomes de carbone et d'oxygène étant des éléments chimiques difficiles à caractériser par DRX, d'une part, à cause de leur faible facteur de diffusion et, d'autre part, suite à la faible teneur en oxygène généralement introduite dans ces structures. Les seules données dont nous disposions étaient essentiellement obtenues par spectrométrie vibrationnelle, mais surtout sur la base de simulations^[75,76]. La structure moyenne de l'oxycarbure est également de symétrie cubique $Fm\bar{3}m$ ^[75,77,78]. Si expérimentalement le fait que l'oxygène soit en substitution du carbone n'a dans un premier temps pas été vérifié, Hägg *et al.*^[46] l'ont supposé du fait de l'encombrement stérique de l'oxygène qui est proche de celui du carbone, ce raisonnement ayant été confirmé ensuite par des calculs *ab-initio* par Gusev *et al.*^[45]. Cependant, le réseau n'est jamais saturé en carbone et en oxygène, (*i.e.* $O/Zr + C/Zr \neq 1$), des lacunes sont donc également présentes dans la structure de l'oxycarbure. Il est à noter que leur teneur augmente avec la teneur en oxygène^[75,76,79-81].

Hu *et al.* ont également démontré que la mise en ordre des lacunes de carbone dans le carbure sous-stœchiométrique $ZrC_{0,60}$ conduit à des canaux qui favorisent la diffusion de l'oxygène dans la structure de l'oxycarbure^[82]. Ainsi, après avoir synthétisé le carbure par SPS, des recuits ont été effectués à la fois sous mélange argon/oxygène, et sous conditions atmosphériques. Ils ont alors réussi à obtenir un oxycarbure $ZrC_{0,6}O_{0,4}$ présentant également des domaines nanométriques (ordre à courte distance), comme dans le cas du carbure $ZrC_{0,6}$. La structure décrite est de type Zr_2CO avec encore une fois la même surstructure cubique que celle observée avec le carbure. Cependant, les liaisons Zr-O induisant des déplacements infimes des atomes de zirconium, des tâches de surstructure, qui n'étaient pas visibles avec certains axes de zone dans le cas du carbure, ont pu être observées.

Le domaine de stabilité de cette phase est représenté dans le diagramme ternaire Zr-C-O de la figure 1.15, qui représente la superposition de trois coupes isothermes obtenues à 1555, 1750 et 2000°C.

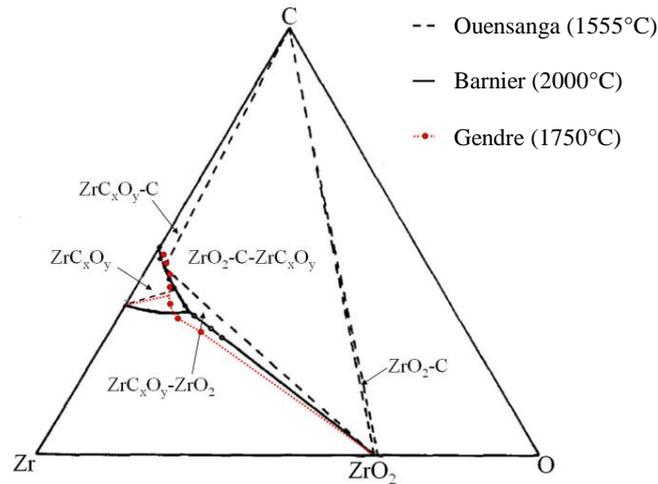


Figure 1.15 : Diagramme ternaire Zr-C-O (d'après [65])

Les différentes études menées présentent des désaccords entre auteurs au sujet de la limite de solubilité de l'oxygène au sein de la structure du carbure. Ainsi, celle-ci correspondrait :

- Au rapport O/Zr = 0,14, $ZrC_{0,83}O_{0,14}$ selon Ouensanga^[76] ;
- Au rapport O/Zr = 0,13, $ZrC_{0,79}O_{0,13}$ selon Gendre^[83] ;
- Au rapport O/Zr = 0,26, $ZrC_{0,64}O_{0,26}$ selon Barnier^[84] .

Même s'il est difficile de corréler précisément une stœchiométrie à un paramètre de maille, une tendance se dégage pour des échantillons ayant suivi le même protocole expérimental. Ainsi, en synthétisant les résultats des études de Ouensanga *et al.*^[76], Barnier *et al.*^[84] et Constant *et al.*^[77], deux tendances se dessinent, tendances vérifiées récemment par Gendre *et al.*^[83] :

- Le paramètre de maille augmente avec le rapport C/Zr (Figure 1.16) ;
- Le paramètre de maille diminue avec le rapport O/Zr (Figure 1.17).

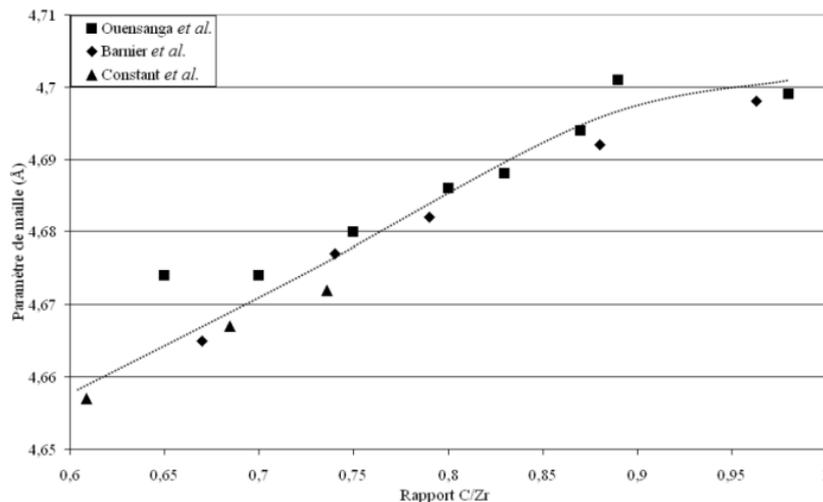


Figure 1.16 : Evolution du paramètre de maille de ZrC_xO_y en fonction du rapport C/Zr [65]

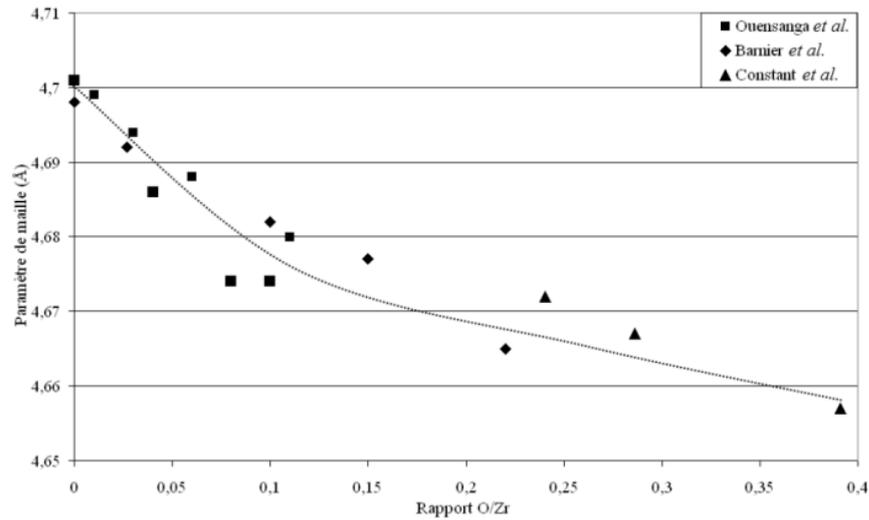


Figure 1.17 : Evolution du paramètre de maille de ZrC_xO_y en fonction du rapport O/Zr ^[65]

Pour résumer, la présence de l'oxygène au sein de la structure de l'oxycarbure fait diminuer le paramètre de maille et ceci pour deux raisons :

- Le rayon atomique de l'oxygène est plus petit que celui du carbone ;
- Le taux de lacunes augmente avec la teneur en oxygène.

II.2.3. Diagramme de volatilité

Les diagrammes de volatilité sont des représentations qui donnent accès aisément aux domaines d'existence des phases solides et gazeuses en fonction de la pression partielle d'oxygène ou de monoxyde de carbone. Dans le cas présent, le diagramme de volatilité pour le système Zr-C-O qui comprend les différentes phases oxydes (ZrO_2 , ZrO), métallique (Zr) ou carburées (ZrC) à l'état solide ou gazeux est reporté à la figure 1.18. Dans un premier temps, on peut noter que la phase ZrC est en équilibre avec la phase gazeuse ZrO et la phase solide ZrO_2 sur un large domaine de pression partielle de monoxyde de carbone. Dans un second temps, on peut relever qu'une augmentation de la température dans le réacteur produit un élargissement du domaine de stabilité de la phase carbure ZrC (voir Figure 1.19).

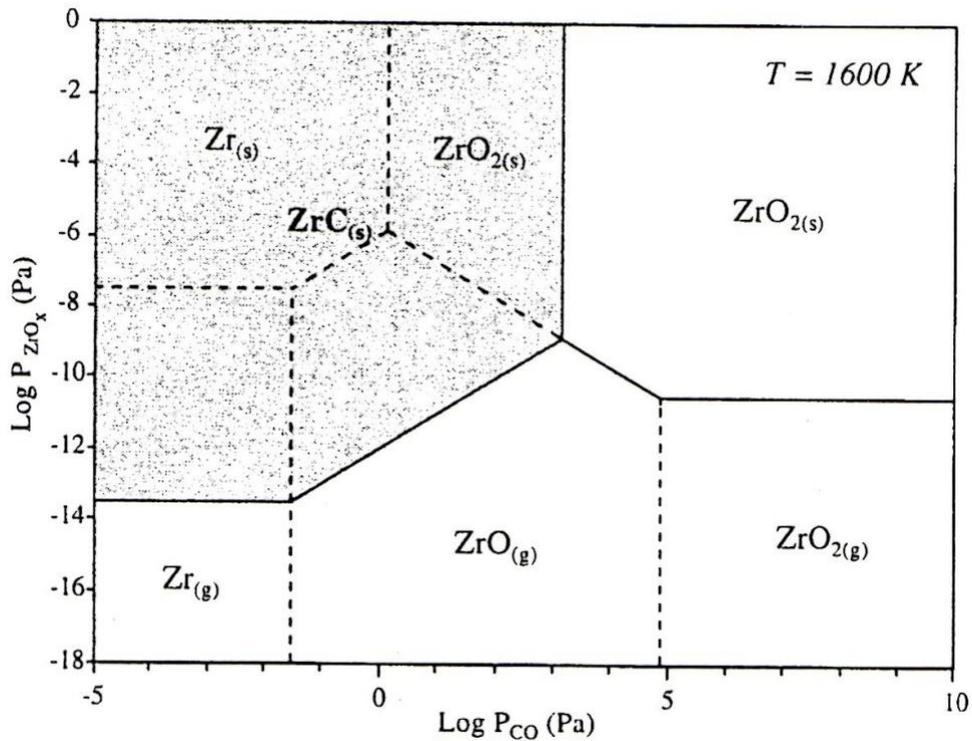


Figure 1.18 : Diagrammes de volatilité des phases ZrC_xO_y en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone à 1600 K (d'après ^[34])

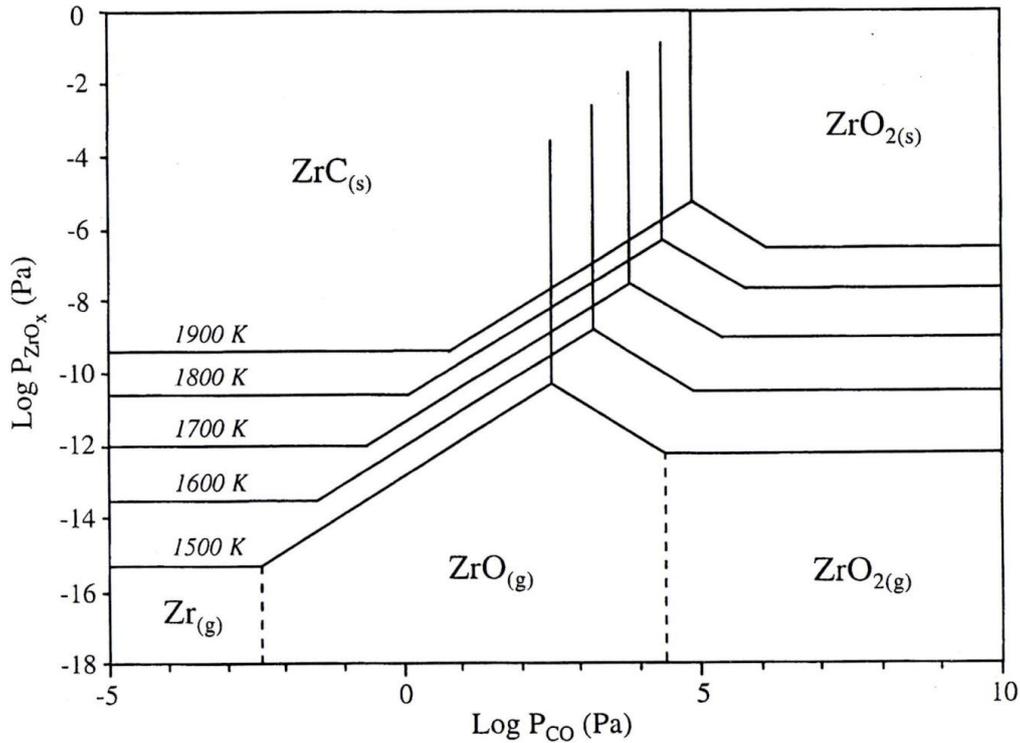


Figure 1.19 : Diagrammes de volatilité des phases ZrC_xO_y en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone à différentes températures (d'après ^[34])

II.3. Le système Hf-C-O

II.3.1. Le dioxyde d'hafnium

Le dioxyde d'hafnium (HfO_2), ou hafnie, possède une structure cristallographique isotype de celle de la zircon (ZrO₂), ceci s'expliquant par la similitude entre hafnium et zirconium qui possèdent des rayons atomiques ($R_{\text{at}}(\text{Zr}) = 1,60 \text{ \AA}$ et $R_{\text{at}}(\text{Hf}) = 1,59 \text{ \AA}$) et ioniques^[85] ($R_{\text{ion}}(\text{Zr}) = 0,78 \text{ \AA}$ et $R_{\text{ion}}(\text{Hf}) = 0,79 \text{ \AA}$) très proches.

Ainsi, HfO_2 possède également trois formes cristallographiques à pression atmosphérique (figure 1.20) :

- A basse température, elle est monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/c$, avec des paramètres de maille $a_M = 5,1126 \text{ \AA}$, $b_M = 5,1722 \text{ \AA}$, $c_M = 5,2948$ et $\beta = 99,18$ ^[86] ;
- Au-dessus de 2100°K , elle devient tétragonale, de groupe d'espace $P4_2/nmc$, avec comme paramètres $a_T = 3,5775 \text{ \AA}$ et $c_T = 5,1996 \text{ \AA}$ ^[87] ;
- Au-delà de 2793°K , et ce jusqu'à sa température de fusion (2800°C ^[88] soit 3073°K), elle est cubique, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec $a_C = 5,115 \text{ \AA}$ ^[89] (Figure 1.21).

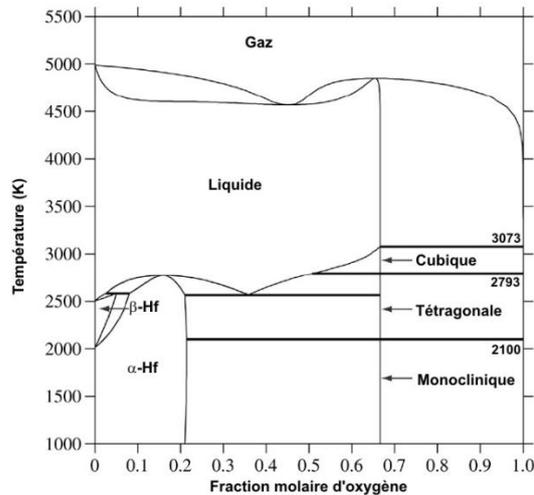


Figure 1.20 : Diagramme de phase binaire Hf-O^[56]

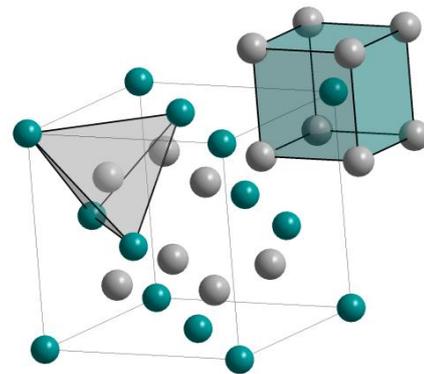


Figure 1.21 : Représentation schématique de la structure de l'oxyde d'hafnium cubique (vert=hafnium, gris=oxygène)

La phase orthorhombique peut également exister sous une pression importante à température ambiante^[90-92].

II.3.2. Le carbure et l'oxycarbure d'hafnium

Le carbure d'hafnium (diagramme de phase présenté figure 1.22) possède une structure isotype du carbure de zirconium, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec un paramètre de maille d'environ 4,64 Å. Les atomes d'hafnium sont en coordinence [6], formant des octaèdres HfC_6 liés par les arêtes (Figure 1.23).

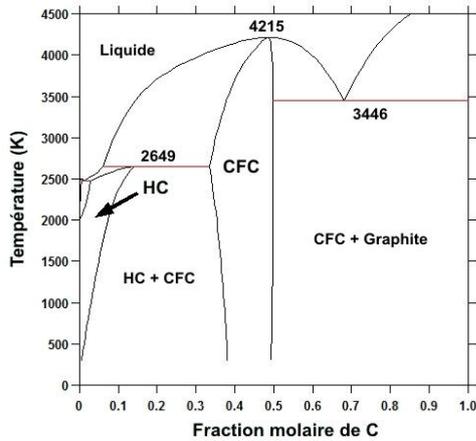


Figure 1.22 : Diagramme de phase binaire Hf-C^[64]

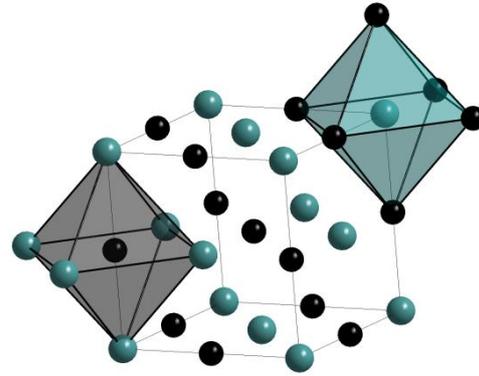


Figure 1.23 : Représentation schématique de la structure du carbure d'hafnium (vert=hafnium, noir=carbone)

Tout comme le carbure de zirconium, le carbure d'hafnium est sous-stœchiométrique en carbone^[1,45,47], la formule générale étant de type HfC_x . Les avis des auteurs divergent sur les bornes de son domaine d'existence. Pour Gusev *et al.*^[93], le carbure HfC_x aurait des valeurs de x comprises entre 0,59 et 1,0 alors que Bargeron *et al.*^[94] ont défini ces bornes entre 0,50 et 0,98. A la température eutectique (3446 K : Figure 1.22), la limite basse serait $HfC_{0,52}$ pour Sara^[95] et Rudy^[96], puis $HfC_{0,6}$ en-dessous de 1900°C^[96,97]. La limite haute à la température eutectique a été déterminée à $HfC_{0,97}$ par Sara et Lowell^[98], alors qu'à 1600°C la composition finale serait $HfC_{0,98}$ ^[96] selon Rudy. Les études menées jusqu'alors ne permettent cependant pas de définir précisément les limites de solubilité de l'oxygène dans le carbure, cette limite dépendant fortement des conditions de synthèse du carbure. En effet, rappelons que des éléments exogènes peuvent également s'insérer dans la structure lors de la synthèse. Peu d'études structurales ont été consacrées à l'oxycarbure d'hafnium, composé qui comme l'oxycarbure de zirconium peut être obtenu par substitution des atomes de carbone par des atomes d'oxygène. Ainsi beaucoup de résultats ont été suggérés par comparaison avec l'oxycarbure de zirconium. Selon Zhelankin *et al.*^[99], l'oxycarbure final obtenu serait $HfC_{0,95}O_{0,05}$, composition constante obtenu entre 1743 et 2033°K sous 70-1000 torrs de CO.

Non seulement les limites de stabilité du carbure et de l'oxycarbure sont sujets à controverse, mais il y a également un désaccord sur la structure même de ce-dernier. Selon Liu *et al.*^[100], lors de la réduction carbothermique de l'hafnie, l'oxycarbure d'hafnium $HfC_xO_{2(1-x)}$ se retrouve d'abord sous une forme monoclinique, puis cubique à plus haute température. Mais selon Abdelkader *et al.*^[101], celui-ci reste cubique tout au long de la réaction, de sa formation jusqu'à obtention d'un oxycarbure final plus riche en carbone.

III. Les différentes voies de synthèse des carbures

III.1. Réactions faisant intervenir le métal (M = Ti, Zr ou Hf) et le carbone

III.1.1. Réaction de type SHS

Cette voie de synthèse est principalement utilisée pour obtenir des carbures stœchiométriques (MC) les plus purs possible, mais également des composés dont la stœchiométrie est contrôlable (MC_x)^[102]. Ceci nécessitant l'utilisation de matières premières elles-mêmes très pures, le coût de cette voie de synthèse devient vite élevé.



La réaction mise en jeu suit l'équation 1.1 et nécessite des conditions expérimentales très sévères telles qu'un vide poussé et des températures de synthèse pouvant atteindre 2000°C. Une fois la réaction, très exothermique, amorcée, un front de combustion se forme puis se propage au sein de l'échantillon, permettant à la réaction de s'auto-entretenir^[103]. Ainsi, cette voie de synthèse se caractérise par ce que l'on appelle communément une réaction de type SHS, pour « Self-propagated High-temperature Synthesis »^[104-111].

La difficulté de maîtriser la composition ainsi que l'homogénéité des carbures obtenus par cette voie de synthèse constitue son principal inconvénient. Le zirconium s'oxydant nativement, de l'oxygène peut apparaître sous forme d'oxyde dans les produits de synthèse. De plus, pour des quantités de produits importantes, il est possible que des variations locales de température entraînent une hétérogénéité de composition au sein du produit de synthèse, le front de combustion se propageant lui-même de façon « anisotrope »^[105,112,113].

III.1.2. La mécanosynthèse

Cette voie de synthèse consiste à mélanger le zirconium et le carbone à très haute vitesse dans des jarres de broyage pendant des cycles de longues durées^[114-116] et des vitesses de rotation des jarres très élevées. L'énergie nécessaire à la formation du carbure est alors apportée par celle des collisions entre les billes de broyage. Cependant, ceci entraîne également la dégradation de ces billes (généralement en carbure de tungstène), ce qui pollue les poudres de carbure synthétisées. Bien que cette voie permette l'obtention de poudres de carbure à la stœchiométrie modulables (MC_x), homogènes en composition et pouvant atteindre des tailles nanométriques^[114], l'utilisation de celle-ci ne pourra être envisagée qu'avec une optimisation de la dépollution des produits.

III.1.3. Synthèse par bain métallique fondu

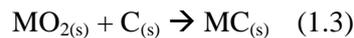


Cette voie de synthèse fait intervenir le mélange des éléments métalliques et du carbone dans un bain métallique en fusion, souvent du fer (Equation 1.2). En effet, il est nécessaire que l'élément métallique du bain ne forme pas de carbure avec le carbone, ou bien que cet éventuel carbure soit thermodynamiquement moins stable que celui dont la synthèse est visée^[102]. Le produit ainsi formé peut précipiter dans le bain, mais il peut également germer dans celui-ci et ne précipiter que lors de son refroidissement. On récupère alors le carbure par attaque chimique ou par dissolution anodique de la matrice métallique.

III.2. Les réactions faisant intervenir des sources variées de métal et/ou de carbone

III.2.1. Synthèse par fusion

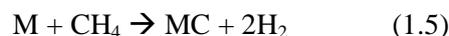
Cette voie de synthèse nécessite des températures supérieures à 2200°C, plus importantes que celles mises en jeu dans la voie SHS. En effet, elle nécessite d'aller au-delà de la température de fusion des oxydes, qui sont très réfractaires. Cette fusion est déclenchée par un arc électrique dans un réacteur sous vide. Les réactions souvent mises en jeu sont :



L'atmosphère réductrice présente lors de la réaction 1.4 (hydrogène) permet de diminuer très fortement la substitution d'oxygène dans le carbure, qui peut obtenir dans le cas du zirconium une composition très proche de $\text{ZrC}_{0,98}$ ^[52]. Le principal inconvénient de cette voie de synthèse est qu'il est souvent difficile de trouver des fours spécifiques qui conviennent à de telles températures.

III.2.2. Réaction en phase gazeuse

Cette voie de synthèse s'appuie sur la nucléation du carbure en phase gazeuse, par réaction entre le métal et un gaz vecteur de carbone, généralement un hydrocarbure (méthane, acétylène, ...). Cet hydrocarbure est dilué dans de l'hydrogène afin d'éviter tout craquage de celui-ci.



Cette réaction (Equation 1.5) est très lente^[117]. Il est également possible de faire réagir un oxyde métallique avec un gaz vecteur selon (Equation 1.6). Ainsi, la température de réaction peut être diminuée (750°C)^[118] par l'utilisation d'un agent réducteur, typiquement le magnésium.



III.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition »)

Analogue à la réaction en phase vapeur, cette technique permet de déposer de fines couches de carbure^[119,120] sur des substrats préalablement chauffés à une température adéquate^[121,122]. La réaction mise en jeu fait intervenir la décomposition, en présence d'hydrogène afin d'éviter toute oxydation, d'un mélange d'halogénure métallique et d'hydrocarbure. On utilise classiquement le méthane, le toluène, l'acétylène et le benzène^[102,122], mais il est également possible d'utiliser des tétrachlorures métalliques selon l'équation 1.7^[123]. On peut également utiliser le tétraborure de brome, de carbone^[123], voire le carbone solide seul^[124].



L'architecture des couches désirées peut être ajustée en jouant sur les concentrations des réactifs, la température (classiquement entre 300 et 2000°C) ou encore le débit des gaz porteurs, permettant ainsi de contrôler la cinétique de germination-croissance. Le carbure obtenu possède une stœchiométrie proche de $\text{ZrC}_{0,98}$, mais il n'est pas rare de retrouver également du carbone résiduel, ainsi que des produits de décomposition tel que l'hydrure métallique (MCH)^[119,120].

III.2.4. La pyrolyse

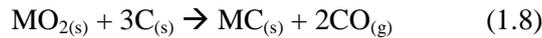
Cette voie de synthèse s'appuie sur la décomposition thermique, sous atmosphère réactive et/ou réductrice, d'un précurseur organométallique (contenant du métal, de l'oxygène et du carbone) de zirconium. Cette décomposition s'effectue à des températures de traitement comprises entre 800 et 1500°C soit directement dans un four, soit sous l'effet d'une interaction avec un faisceau laser. Cette méthode permet d'obtenir des poudres nanométriques (< 100 nm). Celles-ci étant initialement amorphes après pyrolyse, un deuxième traitement thermique est généralement mené afin de les faire cristalliser.

On retrouve en règle générale du carbone résiduel dans le produit final, ainsi que des éléments légers qui s'insèrent dans la structure du carbure^[51,125-127]. De plus, les paramètres expérimentaux (compositions des gaz, proportions, choix des précurseurs, ...) étant interdépendants, il est très difficile de les maîtriser.

III.2.5. La réduction carbothermique

La réduction carbothermique (ou carboréduction) est la méthode la plus couramment utilisée industriellement pour la synthèse de carbure. Elle permet en effet la production de quantité importante de matière et ceci de façon reproductible. Des matières premières (oxyde et carbone) de qualité sont disponibles en grande quantité et sont donc généralement peu coûteuses^[128]. Cependant, les poudres de

carbure obtenues présentent souvent des traces de carbone résiduel^[129]. Cette synthèse met en jeu la réduction des poudres d'oxyde par du carbone suivant la réaction :



Un des premiers procédés industriels utilisé afin de produire un carbure par carboréduction est le procédé Acheson^[130]. Ce procédé, découvert en 1893, repose à l'origine sur un mélange de silice (sous la forme de sable), de coke de pétrole, de sciure et de sel portés à haute température (*i.e.* 2700°C). La sciure permet d'obtenir un produit poreux laissant s'échapper les gaz tels que le monoxyde de carbone, et le sel permet de purifier celui-ci par évaporation du produit de la réaction entre les chlorures et les impuretés. Par la suite, de nombreuses méthodes ont été mises au point afin d'améliorer le procédé Acheson, mais aucune n'était vraiment efficace. Cependant, deux procédés ont permis de produire industriellement des carbures : les réacteurs à lit fluidisé et les réacteurs à tube rotatif.

Dès 1978, les réactions de carboréduction appliquées à l'élaboration de poudres de B₄C, SiC, WC, TiC, et ZrC ont été mises en œuvre dans des fours poussant à lit mobile. L'avantage de ces techniques est le contrôle du temps de réaction, la cinétique étant assez lente. En effet, le milieu réactionnel peut être à tout moment mis à l'écart des fours, permettant ainsi de stopper la réaction au moment désiré. Ceci permet alors l'étude de la réaction de carboréduction à différentes étapes, pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

III.2.6. Les voies « chimiques »

Si la grande majorité des voies de synthèse énoncées précédemment ne permet pas d'obtenir des carbures nanométriques au sens strict du terme, c'est-à-dire ayant une taille inférieure à 100 nm, il existe néanmoins des techniques qui le permettent, et ceci même à basse température. Pour cela, les voies utilisées s'appuient sur la synthèse chimique de précurseurs bien particuliers qui subiront ensuite des traitements « standards » comme la carboréduction par exemple

Ainsi, Sacks *et al.*^[51] a pu obtenir des particules de carbures d'hafnium et de zirconium ayant une taille comprise entre 50 et 130 nm, en utilisant des précurseurs dérivés de solutions. Ainsi, ces précurseurs furent préparés à l'aide de dérivés chélatés d'alkoxydes métalliques, obtenus en faisant varier les conditions d'hydrolyse et en ajoutant une source soluble de carbone telle que le glycérol ou la résine phénolique. Ces précurseurs furent ensuite traités thermiquement par pyrolyse et carboréduction (cf. Figure 1.24) à des températures allant jusqu'à 1800°C.

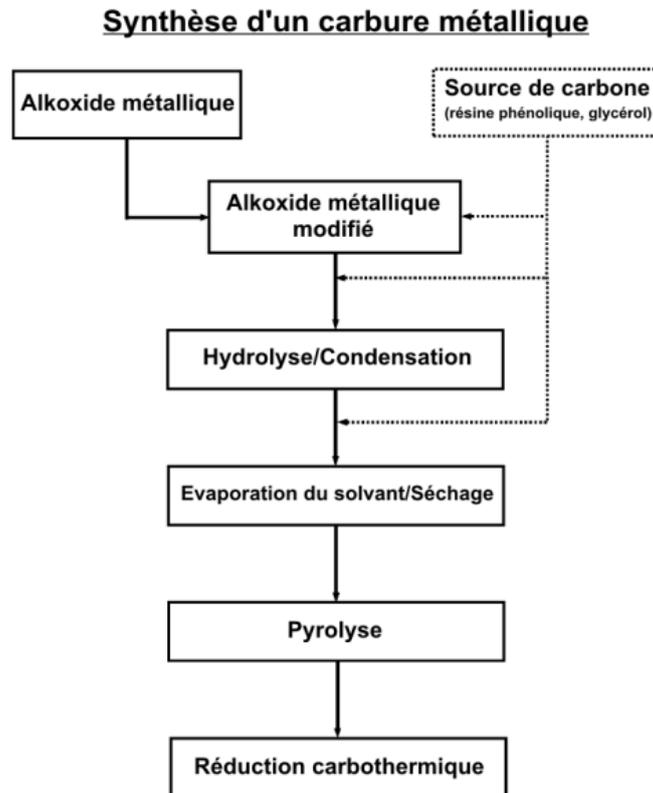


Figure 1.24 : Protocole expérimental utilisé par Sacks *et al.* (Traduit)

Une autre voie de synthèse des précurseurs investie dans la littérature est la méthode sol-gel. A titre d'exemple, Yan *et al.*^[131] qui ont synthétisé des particules de carbure de zirconium ayant une taille inférieure à 200 nm en utilisant des précurseurs obtenus à l'aide d'oxychlorure de zirconium et de résine phénolique traités à 1400°C. Sevastyanov *et al.*^[132] quant à eux ont réussi à produire des poudres de carbure de zirconium, hafnium et titane avec des tailles de particules inférieures à 20nm, et des cristallites de moins de 10nm. Ces carbures ont été obtenus à l'aide de précurseurs, synthétisés à l'aide d'alkoxiacétylacétonates métallique et de carbone sous forme polymérique, puis ont été traités à des températures comprises entre 850 et 1200°C notamment dans le cadre de l'élaboration du carbure de titane.

Parmi ces méthodes de synthèse, la réduction carbothermique d'une phase oxyde par du noir de fumée est la voie privilégiée industriellement pour synthétiser les carbures. Il convient donc de faire un état de l'art sur les différentes études concernant cette réaction très étudiée afin de pouvoir inscrire ce travail dans son contexte et par la suite mettre en valeur les apports de celui-ci dans ce domaine.

IV. Etat de l'art sur la réduction carbothermique des oxydes du groupe IV

IV.1. La réduction carbothermique du dioxyde de titane

La réduction carbothermique du dioxyde de titane a été étudiée pour la première fois par Moissan *et al.* en 1896^[133]. Brantley et Beckman^[134] se sont alors intéressés à l'influence de la pression du monoxyde de carbone et ont remarqué le dégagement de monoxyde de titane (TiO) et la formation de carbure de titane (TiC) en mélange avec du dioxyde de titane (TiO₂) et du carbone (C) qui n'avait pas réagi. Meerson *et al.*^[135] quant à eux ont consacré leurs études à l'influence de la température et de la pression et ont noté que selon la pression partielle de monoxyde de carbone, ils obtenaient le composé Ti₂O₃ avec du monoxyde de titane ou du titane métallique. Kucev et Ormont^[136] ont quant à eux précisé que le carbure peut être obtenu à partir de Ti₃O₅ pour former un oxycarbure TiC_xO_y avec un excès de carbone, ou du Ti₂O₃ avec une carence en carbone. Samsonov *et al.*^[137] ont alors pensé que la réduction se produisait progressivement par le passage par Ti₃O₅, Ti₂O₃ puis TiO.

Les premiers auteurs à donner une stœchiométrie précise de l'oxycarbure formé, TiC_{0,67}O_{0,33} sont Ouensenga *et al.*^[28]. Ceux-ci notèrent également le rôle majeur du monoxyde de carbone comme vecteur de transport dans une réaction en trois étapes :

- Réduction de TiO₂ en Ti₃O₅ ;
- Carburation de Ti₃O₅ en TiC_{0,67}O_{0,33} ;
- Carburation finale de TiC_{0,67}O_{0,33} en TiC, à haute température.

Dans les années 80, il est statué que TiO₂ se réduit jusqu'à la forme Ti₅O₉, puis Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO et Ti, les deux derniers étant détectés par analyse chimique mais pas par diffraction des rayons X^[138]. Berger *et al.*^[139] ont également noté la présence de ces sous-oxydes (phases de Magnéli) dans leurs expériences, à savoir différentes structures de Ti₃O₅ ainsi que du Ti₂O₃. Tristant *et al.*^[29] confirmèrent alors le fait que la réaction se déroulait en 3 étapes successives, mais avec un oxycarbure dont la composition fut déterminée par DRX comme étant Ti₂OC. A l'inverse, Berger *et al.*^[140] considèrent que la composition de l'oxycarbure pourrait varier entre TiC_{0,6}O_{0,4} et TiC_{0,7}O_{0,3} à la fin de la seconde étape, où l'oxycarbure coexisterait avec Ti₃O₅ (ou Ti₂O₃) selon les résultats DRX^[141]. Afir *et al.* quant à eux ont pu mettre en évidence l'existence de phases de Magnéli de Ti₅O₉ à Ti₃O₅ sous atmosphère contrôlée^[32] et de Ti₉O₁₇ à Ti₂O₃ sous vide^[33]. Selon les mêmes auteurs, l'oxycarbure formé dans les conditions stoechiométriques (3 carbones pour 1 TiO₂) est de composition TiC_{0,7}O_{0,3}.

Tous ces résultats furent alors confirmés par Maître *et al.*^[30], mais cette fois encore la stœchiométrie de l'oxycarbure considéré est Ti₂OC. Grâce à des études principalement basées sur des considérations cinétiques et thermodynamiques, Berger *et al.*^[31] et Maître *et al.*^[35] ont développé un schéma réactionnel pour la réduction carbothermique de l'oxyde de titane et ont étudié le rôle du milieu gazeux et de l'oxydation du carbone dans la formation du produit final. Le schéma qui ressort de ces études est reproduit figure 1.25.

comme l'ont montré Henney *et al.*^[145] en synthétisant deux compositions ($\text{ZrC}_{0,45}\text{O}_{0,55}$ et $\text{ZrC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$) à partir de mélanges zircone-carbone ayant des rapports Zr/C différents.

Dans les années 90, des études essentiellement basées sur des considérations cinétiques et thermodynamiques furent menées^[31,35,80,146] afin de mieux comprendre les deux étapes décrites par Kutsev *et al.*^[144]. Maître *et al.*^[80] et Gendre^[65] ont confirmé la formation d'une phase intermédiaire de composition définie, respectivement $\text{ZrC}_{0,84}\text{O}_{0,06}$ et $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$, ainsi que l'existence d'une deuxième étape correspondant à la maturation de cet oxycarbure en carbure stœchiométrique. En effet, l'évolution du paramètre de maille de l'oxycarbure de zirconium en fonction de l'avancement de la réaction (Figure 1.26) s'effectue bien en deux étapes :

- Pour $x < 0,8$, le paramètre de maille est quasi constant, donc la composition est constante (composé défini) ;
- Pour $x > 0,8$, le paramètre évolue de façon très significative

L'augmentation du paramètre de maille observée lors de la deuxième étape est alors attribuée à la substitution des atomes d'oxygène par le carbone, qui possède un rayon atomique plus important ($r_{\text{O}} = 0,67 \text{ \AA} < r_{\text{C}} = 0,74 \text{ \AA}$), l'oxycarbure atteignant alors une composition proche du carbure stœchiométrique.

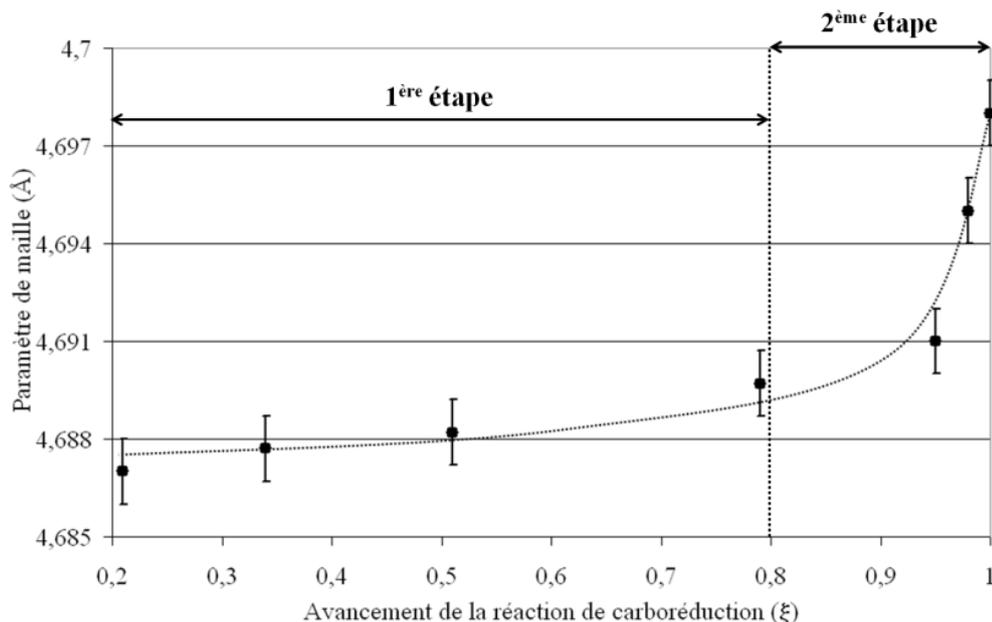


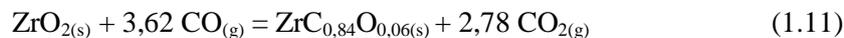
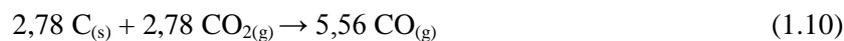
Figure 1.26 : Evolution du paramètre de maille en fonction de l'avancement de la réaction

Le schéma réactionnel choisi par Maître *et al.*^[80] comme étant le plus probable est celui qui considère la croissance d'une phase oxycarbure autour des grains de zircone, selon l'équilibre suivant :

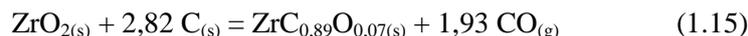
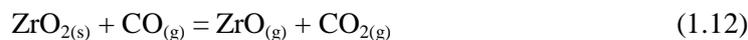
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique



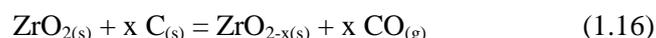
Cette réaction globale correspond à la somme de deux réactions partielles, mettant en jeu des phases gazeuses, se produisant respectivement à la surface des particules de zircon et de carbone, ces deux équations de réaction ayant été retenues également dans une étude plus récente^[147] :



Ces mêmes auteurs indiquent sur la base d'essais menés pour différentes granulométries (*i.e.* pour différentes surfaces spécifiques) de la zircon et du carbone que l'étape limitante de la réaction globale (1.9) serait la combustion du carbone selon l'équilibre de Boudouard (1.10). Cependant, une étude plus locale par microscopie électronique à transmission menée par Gendre^[65] fait état de l'absence d'un produit de réaction à la surface de la zircon. Ainsi, la carboréduction de la zircon se effectuerait par voie gazeuse, selon le mécanisme suivant :



Berger *et al.*^[31] ont également invoqué la possibilité d'une initiation de la transformation par une réaction entre la zircon et le carbone selon :



Ceci peut correspondre à une réaction solide-solide aux prémices de la réaction, qui permet la formation du monoxyde de carbone nécessaire à celle-ci, accompagnée de l'apparition d'une zircon sous-stœchiométrique. Cependant, la présence d'une zircon sous-stœchiométrique n'a jamais été prouvée dans ces conditions.

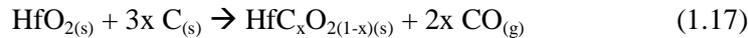
D'après la littérature, il apparaît donc que les mécanismes proposés pour décrire la réduction carbothermique de la zircon sont très semblables à ceux proposés par Weimer pour le système SiO_2/C ^[148] et par Berger pour le système TiO_2/C ^[31].

IV.2.2. Hafnie

Peu de données figurent dans la littérature concernant la réduction carbothermique de l'hafnie. En effet, cet oxyde est bien moins utilisé que la zircon ou la silice. De plus, étant isostructural du carbure de zirconium, les résultats exposés sur le carbure d'hafnium ne sont en général que des parallèles obtenus à l'aide des résultats sur ZrC.

Une des seules études se consacrant exclusivement au carbure d'hafnium est celle de Liu *et al.*^[100]. Ils ont ainsi obtenu des particules de carbure de taille submicronique à basse pression. Le mécanisme proposé se compose alors de 3 étapes :

- Formation d'un oxycarbure monoclinique à 1400°C :



- Transition monoclinique \rightarrow cubique de l'oxycarbure à 1600°C :



- Maturation en carbure final stœchiométrique :



L'idée de l'intermédiaire réactionnel de structure monoclinique n'est pas reprise par Abdelkader et Fray^[101], qui ont formé leur (oxy)carbure par une voie électrochimique à partir d'hafnie, graphite et chlorure de calcium contenant de l'oxyde de calcium. Ainsi, ils ont démontré la formation d'un intermédiaire oxycarbure, qui évolue pour obtenir un produit final étant lui aussi un oxycarbure, plus riche en carbone que l'intermédiaire réactionnel. Cependant, leurs analyses DRX montrent bien que la symétrie est cubique tout au long du mécanisme.

V. Problématique et démarche

Ce travail de thèse s'inscrit dans la droite ligne des travaux présentés dans cette synthèse bibliographique. En effet, les études dont il est question dans ce chapitre concernent essentiellement les aspects cinétiques et thermodynamiques de la réaction de réduction carbothermique d'oxydes. Très peu d'études structurales ont été menées dans ce domaine, et l'une d'elle a d'ailleurs été amorcée au laboratoire SPCTS dans le cadre du travail de thèse de Mathieu Gendre^[65]. Cette thèse constitue la suite directe de ces travaux sur la synthèse d'oxycarbures de zirconium, élargie ici aux oxycarbures du groupe IV (titane et hafnium). La microscopie électronique en transmission est alors la technique idéale pour comprendre et faire la transposition des mécanismes intervenant dans la synthèse de ces composés à une échelle nanométrique, permettant ainsi d'affirmer, infirmer et/ou affiner les résultats décrits dans la littérature.

Ces travaux sont aussi focalisés sur l'étude d'une nouvelle voie de synthèse du carbure de zirconium qui utilise comme précurseur céramique des polymères de coordination (MOF : *Metal-Organic Frameworks*). L'idée qui nous a amené vers cette voie de synthèse peu conventionnelle et originale est avant tout l'intimité du mélange chimique entre le zirconium et le carbone qui prévaut au sein d'une même structure de complexe de coordination (via une liaison M-O-C). Ce n'est pas le cas

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

lors d'un mélange mécanique biphasique de noir de fumée et oxyde, par exemple, comme cela est utilisé dans le procédé de carboréduction. Cette proximité entre les deux éléments métal et carbone, devrait alors permettre de diminuer les distances d'échanges et les longueurs de diffusion, améliorant ainsi les cinétiques réactionnelles. Le temps de synthèse étant plus court, il devrait être possible de synthétiser des phases (oxy)carbures présentant une taille de grains réduite. Cette voie de synthèse pourrait alors favoriser l'obtention de poudres nanométriques de carbures. L'amélioration des cinétiques réactionnelles pourrait également permettre de diminuer les températures de synthèse de ces composés. Enfin, d'un point de vue structural, les précurseurs de type MOF offrent des structures à charpente ouverte dont la modularité, notamment dans le choix des ligands utilisés, permet aisément de faire varier le taux de carbone et corrélativement la composition des carbures. Par ailleurs, ces précurseurs devraient également permettre, de par leur porosité structurale importante, un dopage conséquent à l'aide d'éléments étrangers pouvant mener, à l'avenir, à la synthèse de composites. La bibliographie concernant celle-ci est présentée dans le chapitre correspondant (Chapitre 5).

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Le fil conducteur de ce manuscrit est l'étude de la formation de carbures, que ce soit à partir d'oxydes (Chapitres 3 et 4) ou de précurseurs organiques (Chapitre 5).

L'étude de mécanismes réactionnels mis en jeu lors des différentes synthèses a été menée principalement à partir de deux techniques de caractérisations, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ces deux techniques sont complémentaires en ce sens que la première (DRX) donne des informations structurales globales et moyennées et en conséquence statistiques tandis que la seconde (MET) renseigne sur les caractéristiques structurales et chimiques locales donnant accès à des informations relatives aux mécanismes mis en jeu lors de la transformation de la matière. Une interprétation rigoureuse des résultats suppose de prendre en compte les caractéristiques propres à la DRX et à la MET et c'est la raison pour laquelle ce chapitre présente dans un premier temps la façon dont seront traitées les données obtenues ainsi que les limites d'interprétation.

Dans un second temps seront exposés les différents protocoles de synthèses utilisés pour l'élaboration des oxycarbures. Pour le cas de la réduction carbothermique des phases dioxydes, nous décrirons notamment les réactifs de départ (carbone et oxydes) par DRX et MET ainsi que les différents traitements thermiques appliqués pour la synthèse des phases oxycarbures.

Enfin, il était également nécessaire de compléter les informations structurales recueillies par DRX et MET par des caractérisations thermiques. Les techniques d'analyse thermogravimétrique, d'analyse calorimétrique différentielle à balayage éventuellement couplée à la spectrométrie de masse qui ont été très systématiquement associées aux études MET et DRX seront donc présentées succinctement à la suite des protocoles de synthèse.

I. Techniques de caractérisations structurales

I.1. Diffraction des rayons X (DRX)

I.1.1. Principe général

Les différentes interactions possibles entre les rayons X et la matière sont représentées figure 2.1. Un rayonnement d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ_0 peut donner naissance à deux types d'interactions :

- des interactions inélastiques principalement liées à l'effet photoélectrique donnant lieu à la formation de photoélectrons, de fluorescence X (désexcitation radiative) et des électrons Auger (désexcitation non radiative). Ces interactions permettent de caractériser la matière par

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

des spectrométries d'émission (XPS, Spectrométrie Auger, Fluorescence des RX) ou d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS) ;

- des interactions élastiques conduisant à la diffusion, incohérente si la longueur d'onde λ' est supérieure à λ_0 (effet Compton^[149]) ou cohérente (dite de Thomson^[150]) si cette longueur d'onde est égale à λ_0 . C'est la diffusion cohérente qui est alors utilisée dans l'analyse par diffraction des rayons X (DRX).

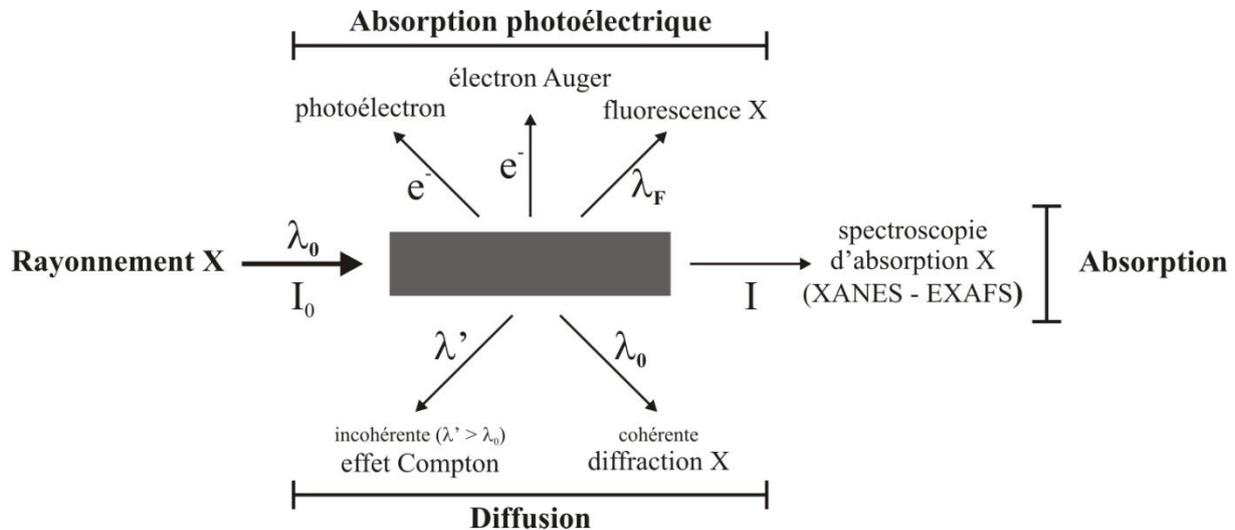


Figure 2.1 : Interactions entre un rayonnement X et la matière

La diffusion cohérente des rayons X sur un réseau cristallin conduit au phénomène de diffraction. Le rayonnement X interagit essentiellement avec le nuage électronique des atomes. La figure 2.2 représente la sommation des ondes diffusées par l'ensemble du nuage électronique.

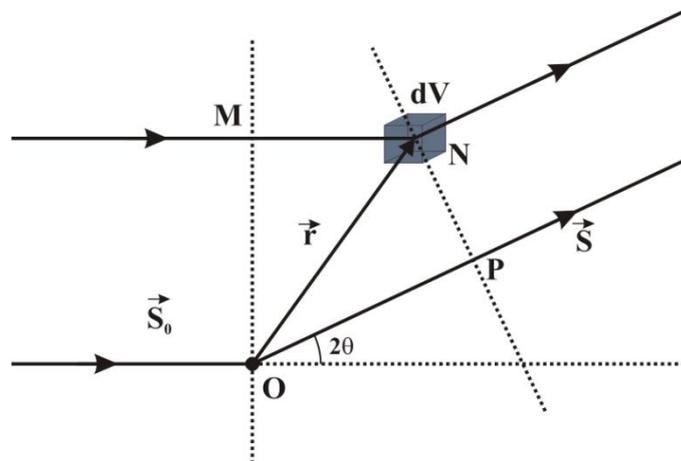


Figure 2.2 : Sommation des ondes diffusées par l'ensemble du nuage électronique (reproduit de^[151])

Le facteur de diffusion $f(\vec{r})$ du nuage électronique, défini par l'équation 2.1, ne dépend alors que de la direction définie par \vec{r} , donc uniquement de la densité électronique et de l'amplitude du rayonnement X diffusé.

$$f(\vec{r}) = \iiint \rho(\vec{r}) \cdot e^{-2\pi i \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}} \cdot dV \quad (2.1)$$

avec ρ : densité de charge de l'électron en un volume dV et $\vec{s} = \frac{\vec{s} \cdot \vec{s}_0}{\lambda}$

De ce fait, la localisation d'atomes légers sera délicate en présence d'atomes lourds. De plus, il est très difficile, voire impossible, de différencier des atomes possédant des nuages électroniques similaires. L'utilisation des neutrons peut alors permettre cette différenciation, le facteur de diffusion des électrons étant du même ordre de grandeur que la longueur de Fermi (longueur de diffusion cohérente du noyau).

Un cristal est décrit par la répétition tridimensionnelle dans l'espace d'un motif élémentaire définissant une maille cristalline. La répétition de cette maille s'effectue selon trois vecteurs de translations \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , et un nœud du réseau cristallin se trouve à chaque sommet de la maille. Dans le cas de la diffraction au sein d'un réseau cristallin, le vecteur \vec{r} représente alors la position d'un atome j dans la maille, de telle sorte que :

$$\vec{r}_j = x_j \cdot \vec{a} + y_j \cdot \vec{b} + z_j \cdot \vec{c} \quad (2.2)$$

avec x_j , y_j et z_j les coordonnées de l'atome j dans la maille

Les nœuds peuvent être regroupés en plans réticulaires, les plans parallèles étant eux-mêmes regroupés en familles de plans notées à l'aide des indices de Miller (hkl). Les plans d'une famille sont séparés par une distance nommée distance interréticulaire notée d_{hkl} . On peut alors définir un deuxième réseau appelé « réseau réciproque », défini par les vecteurs de translations \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* , où un vecteur $\vec{r}_{(hkl)}^*$ est défini par :

$$\vec{r}_{(hkl)}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* \quad (2.3)$$

avec $\vec{r}_{(hkl)}^*$ perpendiculaire au plan (hkl) et $|\vec{r}_{(hkl)}^*| \cdot d_{hkl} = 1$ ou 2π

Les conditions de diffraction dans l'espace réciproque pour un réseau cristallin peuvent être déterminées à l'aide de la construction d'Ewald (Figure 2.3). La sphère d'Ewald, origine des vecteurs d'onde, est une sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$ et de centre C. Si CM est une direction de diffraction alors M est un nœud du réseau réciproque et le vecteur $\vec{k} - \vec{k}_0 = \overrightarrow{OM} = \vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque, soit $\vec{g} = \vec{r}_{(hkl)}^*$.

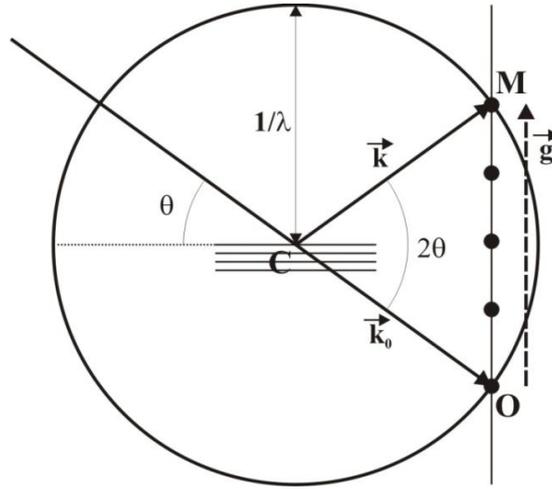


Figure 2.3 : Construction d'Ewald

La loi de Bragg (Equation 2.4) est la manière la plus simple de décrire le phénomène de diffraction :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2.4)$$

Dans le cadre de l'approximation cinématique de la diffraction, c'est-à-dire en considérant que l'amplitude diffractée est faible par rapport à l'amplitude transmise, on peut écrire l'amplitude diffractée A_g comme la somme de toutes les amplitudes diffusées f_j , dans des directions discrètes par les atomes j de la maille élémentaire soit :

$$A_g = \sum_j f_j(\vec{r}^*) \cdot e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{r}^*} \quad (2.5)$$

Cette amplitude diffractée est le produit de deux termes : le facteur de structure F et le facteur de forme L . Le facteur de structure traduit la contribution des atomes du motif élémentaire repérés par le vecteur $\vec{r}_n = x_n \cdot \vec{a} + y_n \cdot \vec{b} + z_n \cdot \vec{c}$ avec x_n , y_n et z_n inférieurs à 1. Le facteur de forme correspond à la contribution de chacune des mailles repérées par le vecteur $\vec{r}_m = x_m \cdot \vec{a} + y_m \cdot \vec{b} + z_m \cdot \vec{c}$ avec x_m , y_m et z_m entiers.

En considérant que $\vec{r}_j = \vec{r}_n + \vec{r}_m$, on obtient :

$$A_g = \sum_j f_j(\vec{r}^*) \cdot e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{r}^*} = F_{hkl}(\vec{r}^*) \cdot \sum_m e^{i\vec{r}_m \cdot \vec{r}^*} \quad (2.6)$$

On a ainsi le facteur de structure $F_{hkl}(\vec{r}^*) = \sum_n f_n(\vec{r}^*) \cdot e^{i\vec{r}_n \cdot \vec{r}^*} = \sum_n f_n(\vec{r}^*) \cdot e^{i2\pi(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)}$

et le facteur de forme $L(\vec{r}^*) = \sum_m e^{i\vec{r}_m \cdot \vec{r}^*}$.

Lors de ce travail, deux types de diffractomètres ont été utilisés en fonction du type d'information recherché. Les identifications de phase ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 (Siemens AG, Munich, Allemagne). Ce diffractomètre de type Bragg-Brentano θ - 2θ (cf. Figure 2.4) possède une source fixe, l'échantillon tournant sur lui-même avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur placé en 2θ enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le système est muni d'une source de rayonnement X utilisant la radiation K_{α} du cuivre. La présence d'un monochromateur arrière en graphite élimine la radiation K_{β} mais ne permet pas de séparer les radiations $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$). Ces deux radiations, avec un ratio $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ de 0,488, doivent donc être prises en compte lors du traitement des diagrammes de diffraction si l'on souhaite obtenir des informations quantitatives. Le domaine angulaire de mesure et le nombre de pas différant selon l'étude à mener, ces paramètres seront précisés pour chaque manipulation. La totalité des échantillons étudiés se présentant sous la forme de poudre, il ne sera question dans cette étude que de diffraction sur échantillons polycristallins.

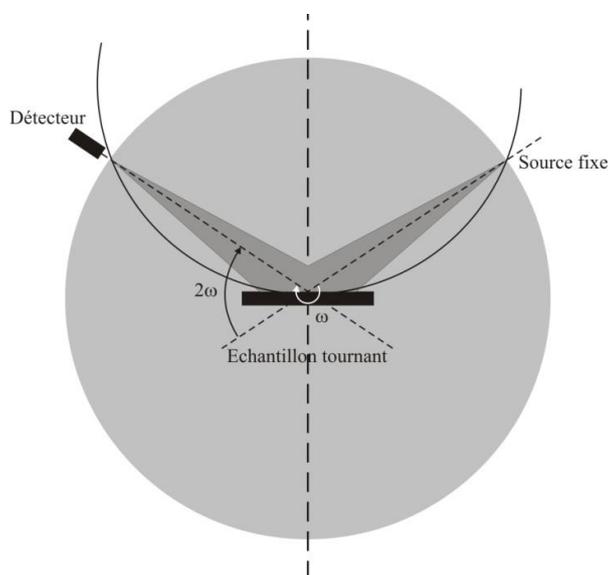


Figure 2.4 : Montage Bragg-Brentano θ - 2θ (reproduit de ^[151])
($\omega = d\theta/dt =$ vitesse angulaire)

Les affinements de paramètres de maille et les dosages ont été effectués à l'aide de données obtenues avec un diffractomètre D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Allemagne), qui lui aussi possède une géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ . Certains des diagrammes présentés dans le chapitre 5 de ce manuscrit ont été obtenus sur deux autres diffractomètres D8 Advance de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Villeneuve d'Ascq (UCCS - UMR-CNRS 8181).

I.1.2. Diagrammes de diffraction et interprétations

Les diffractomètres dont il est question dans le paragraphe précédent permettent d'obtenir des diagrammes de diffraction. Ces diagrammes contiennent une quantité conséquente de données qui une fois interprétées permettent de mieux appréhender la microstructure du matériau analysé.

I.1.2.1 Position des raies

La position des raies est l'information la plus utilisée dans l'exploitation des diagrammes de diffraction. Elle correspond aux valeurs des angles de diffraction et permet de déterminer les distances interréticulaires caractéristiques du matériau étudié grâce à la loi de Bragg.

Afin d'obtenir des données de bonne qualité, il est nécessaire d'utiliser une plage angulaire importante. En effet, le système cristallin est déterminé à l'aide des indices de Miller les plus faibles, qui se trouvent aux bas angles, alors que l'erreur sur la valeur de distance interréticulaire est d'autant plus faible que l'angle de Bragg est grand. De plus, une large plage angulaire permet d'englober un maximum de pics, ce qui augmente encore la précision. C'est pour cela que dans cette étude ces plages angulaires ont été généralement choisies entre : $5 \text{ à } 10^\circ \leq 2\theta \leq$ de $120 \text{ à } 125^\circ$.

Lorsqu'il a été nécessaire, les erreurs de positionnement liées aux erreurs expérimentales ont été corrigées en utilisant un étalon interne dont la métrique est bien connue. Dans ce cas, les diagrammes ont alors été recalés à l'aide du corindon. Il est alors possible de déterminer si un phénomène de décalage de pics entre deux diagrammes d'un même système (à différentes températures par exemple) est lié à un changement de paramètre de maille ou à des erreurs de positionnement dues à l'expérience elle-même.

I.1.2.2 Largeur des raies

Si la position des pics est directement liée au paramètre de maille, leur largeur à mi-hauteur est influencée par un certain nombre de paramètres. En effet, outre les influences instrumentales liées à la fonction de transfert (largeur du foyer du tube à rayons X, effets de fentes ...) d'autres paramètres liés à des aspects structuraux peuvent intervenir pour modifier la distribution d'intensité autour de la position de Bragg. Il peut alors s'agir de la taille des cristallites, la présence de microcontraintes ou de défauts structuraux (défauts plans et dislocations) au sein des cristallites mais également d'une éventuelle dispersion de la composition chimique pour une phase donnée. Lorsque l'échantillon est homogène chimiquement et que les cristallites sont exemptes de microcontraintes ou autres défauts structuraux, l'élargissement des raies de diffraction n'est alors lié qu'à la dimension des cristallites et il est alors possible d'en établir la taille à l'aide de la formule de Scherrer :

$$d = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta} = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos\theta} \sim \frac{k \cdot \lambda}{(H - s) \cdot \cos\theta} \quad (2.6)$$

avec d le diamètre d'une cristallite considérée sphérique,

ε la largeur intégrale du pic,

λ la longueur d'onde incidente,

θ l'angle de diffraction,

k un facteur de correction (généralement $k = 0,89$),

H la largeur à mi-hauteur du pic,

s la largeur due aux défauts de l'instrument.

Plus la taille des cristallites est élevée plus son effet sur la distribution d'intensité sera faible, donc plus les raies seront fines et tendront vers un profil idéal dicté par la fonction de transfert de l'appareillage utilisé. La taille limite mesurable dépend donc des caractéristiques techniques de l'appareil utilisé. Lorsqu'on se rapproche de cette taille, qui peut aller jusqu'au micromètre avec les appareils utilisés lors de cette étude, il est également possible d'observer le dédoublement des raies lié aux contributions des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. L'éclatement de ces deux réflexions sera d'autant plus prononcé que θ sera élevé. Ce critère est généralement utilisé pour attester de la bonne qualité des poudres analysées, notamment de l'homogénéité de leur composition chimique. Outre les influences instrumentales, la largeur de ces raies peut également être influencée par la présence de fautes d'empilement ou de microdéformations au sein des cristallites.

I.1.2.3 Dissymétrie des raies

La dissymétrie des pics de diffraction peut apparaître suite à différentes contributions expérimentales, comme la divergence axiale du faisceau de photons ou bien la transparence de l'échantillon. Mais son origine peut également être due à la contribution de raies correspondant à des familles de plans diffractant à des positions angulaires voisines, signature d'une hétérogénéité de composition. Ainsi, une dissymétrie peut être caractéristique de n familles de plans, comme représenté figure 2.5. En règle générale, la solution la plus simple, pour laquelle $n = 2$, est considérée.

I.1.3. Simulation des diagrammes et traitement des données

Afin de tirer le maximum d'information à partir d'un diagramme de diffraction, il est parfois nécessaire de simuler préalablement les raies de diffraction (affinement de structure, séparation de la contribution de différentes raies très proches ...). Différentes fonctions peuvent être utilisées afin de faire concorder au mieux simulation et données expérimentales. Ces simulations peuvent être menées pic par pic, mais également de façon globale.

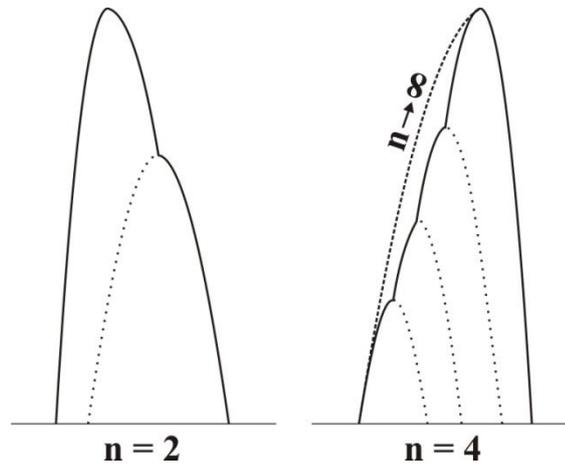


Figure 2.5 : Dissymétries de raies de diffraction due à une hétérogénéité de composition

I.1.3.1 Fonctions utilisées pour la simulation de raie de diffraction

Les premières fonctions utilisées dans la simulation de raie de diffraction étaient des fonctions gaussiennes. Cependant, les récents progrès dans le domaine de l'instrumentation, notamment avec le développement d'appareils haute-résolution, ont permis de montrer que les nombreuses aberrations instrumentales intervenant dans les profils de raies ne s'interprètent pas au moyen de fonctions de ce type. Les différentes aberrations induisent des élargissements de raies assimilables tantôt à des gaussiennes tantôt à des lorentziennes, qui forment les limites d'une fonction Pearson VII (P_{VII}) pouvant décrire ces profils de façon plus précise. Les profils de raies peuvent alors être décrits comme des produits de convolution de gaussiennes et de lorentziennes. Ces produits forment des fonctions de Voigt (V), qui décrivent de façon très précise les pics de diffraction. Cependant, cette fonction est très difficile à programmer et nécessite des temps de traitement des données assez importants. C'est pourquoi les fonctions les plus utilisées sont des pseudo-Voigt (PV), qui correspondent à des combinaisons linéaires de gaussiennes et de lorentziennes :

$$PV(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H) \quad (2.7)$$

avec L la composante lorentzienne

G la composante gaussienne

H la largeur à mi-hauteur du pic

η un paramètre de contribution

Lorsque le paramètre η varie, on passe continument d'une fonction de Gauss à une fonction de Lorentz. Les aberrations expérimentales ayant une influence plus marquée aux forts angles, les raies y seront plus lorentziennes alors qu'elles seront plus gaussiennes aux faibles angles. Ainsi, un paramètre η dépendant de l'angle permettrait de tenir compte de ce phénomène.

Lorsque les raies de diffraction sont dissymétriques, il y a principalement deux façons de procéder. Il est possible de considérer que le pic est constitué de deux demi-Pearson VII ou deux demi-pseudo-Voigt. Il est alors question de « split-Pearson VII » ou de « split-pseudo-Voigt ». Ainsi chaque partie est construite à l'aide de données indépendantes, ce qui simule la dissymétrie. Une autre solution est de tronquer une fonction, gaussienne par exemple, de part et d'autre de son maximum et de définir le profil des zones supplémentaires par d'autres fonctions.

I.1.3.2 La simulation pic par pic

Les raies peuvent être simulées indépendamment les unes des autres, on parle alors de simulation pic par pic. C'est la méthode la plus couramment utilisée, étant très souple et permettant de répondre à un grand nombre de problèmes. Lors de cette étude, nous avons choisi d'utiliser le logiciel Peakoc* (Figure 2.6) afin de simuler certains diagrammes de diffraction des RX lorsque cela était nécessaire. Ainsi la méthode de simulation pic par pic sera expliquée et illustrée à l'aide de ce dernier.

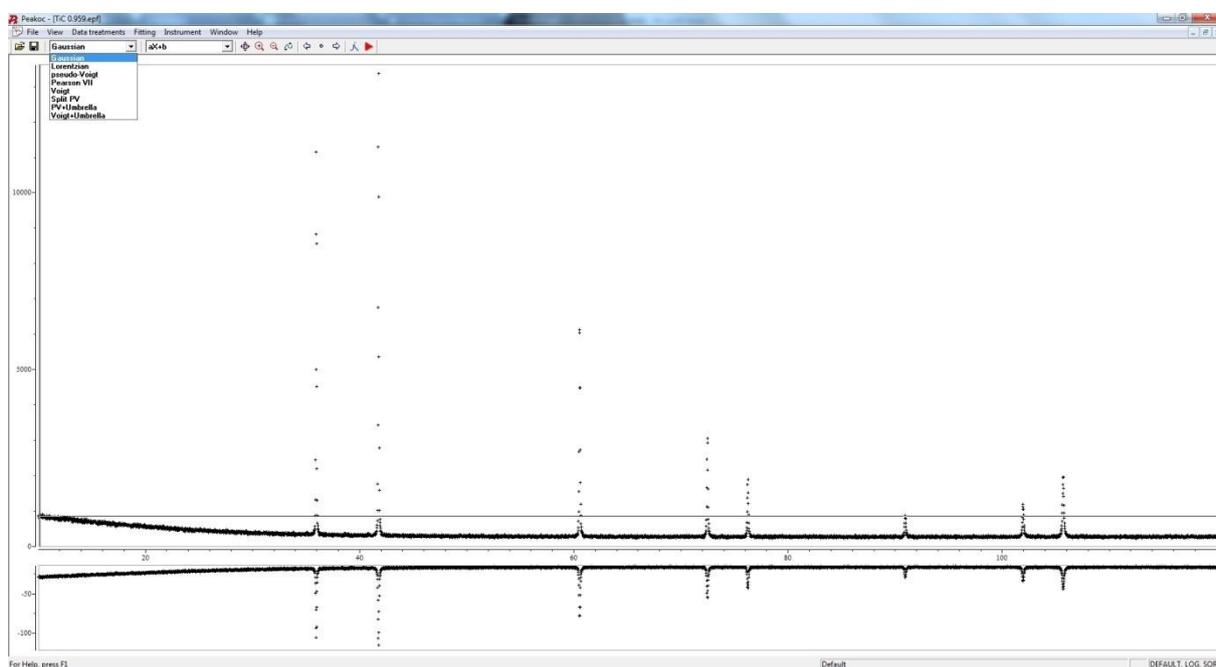


Figure 2.6 : Fenêtre du logiciel Peakoc dans le cas d'un diagramme de diffraction d'un carbure de titane

Dans un premier temps, les pics de diffraction sont soit détectés automatiquement par le logiciel, soit sélectionnés manuellement par l'expérimentateur (Figure 2.7a). Ensuite, en fonction de la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et simulées, un certain type de fonction parmi celles énoncées précédemment est retenu. Une fonction est alors générée pour chaque raie (ou groupe de raies), ainsi qu'une courbe somme qui correspond à l'écart entre les données expérimentales et la simulation, prenant en compte les contributions de chaque raie présente dans la zone considérée (Figure 2.7b et c). Au fil de calculs itératifs, ces écarts sont minimisés en faisant varier les valeurs

* O. Masson, 2008, *Peakoc profile fitting program*,

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

prises par les paramètres définissant la courbe calculée. Après simulation, les données des courbes calculées sont extraites pour chaque raie (Figure 2.8).

Les données exploitées lors de cette étude sont les distances interréticulaires (dspacing) et l'erreur correspondante (esd) : voir Figure 2.8. Ces valeurs permettent ensuite de calculer les paramètres de maille des carbures synthétisés ainsi que l'erreur qui leur est assignée.

I.1.3.3 La simulation globale de diagrammes

Il existe deux méthodes permettant de simuler globalement un diagramme de diffraction. Lorsque seul le paramètre de maille est recherché, la simulation dite « avec contrainte de maille » peut être utilisée. Après avoir défini un réseau de Bravais et fixé des valeurs approximatives de paramètres de maille, une variation de ces dernières est appliquée afin de faire correspondre au mieux les courbes expérimentale et calculée. Cette méthode basée sur le principe 'essai-erreur' permet au moyen d'un calcul itératif de minimiser l'écart entre le diagramme expérimental et un diagramme calculé. Elle est en ce sens très similaire à la simulation pic par pic dans sa mise en œuvre.

Bien que le paramètre de maille des carbures synthétisés soit la principale donnée recherchée lors de cette étude, c'est la deuxième méthode de simulation dite 'globale' qui a été utilisée : la simulation structurale par la méthode de Rietveld. Cette méthode est plus complète car elle ne se base pas seulement sur la position des pics de diffraction, comme précédemment, mais prend également en compte leur intensité intégrée. Cette démarche permet non seulement de remonter à la structure du composé analysé mais également de doser quantitativement les phases présentes.

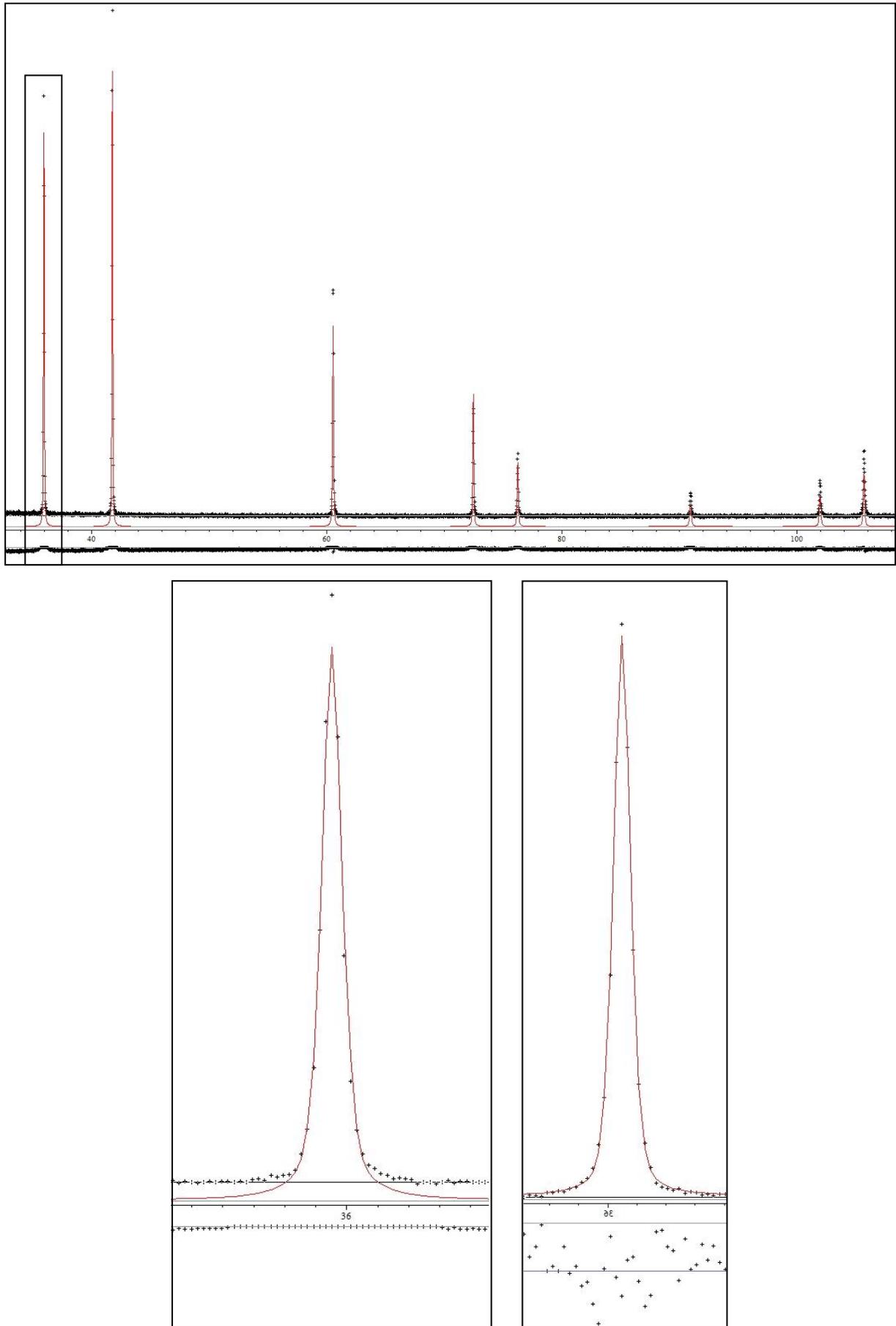


Figure 2.7 : Les différentes étapes de la simulation pic par pic
 a) Détection des pics du diagramme
 b) Sélection d'un pic
 c) Correspondance entre données expérimentales et simulées (cas d'une fonction pseudo-Voigt)

TIC 0.959.out - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

Peakoc results

File name : F:\THESE\REDACTION\CHAPITRE 2 EXPERIMENTAL\peakoc\Tic 0.959.epf

Peak Shape Function : pseudo-Voigt

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd	eta	esd
1	1314.95	0.01	35.9513	0.0002	2.49600	0.00001	937.479	5.054	77.4	0.42	0.07077	0.00051	0.36037	0.01113
2	1608.85	0.01	41.7561	0.0002	2.16145	0.00001	1210.444	5.932	100.0	0.49	0.07393	0.00049	0.40370	0.01079
3	2559.57	0.01	60.5336	0.0003	1.52829	0.00001	686.490	4.852	56.7	0.40	0.08749	0.00088	0.48493	0.01786
4	3163.45	0.02	72.4606	0.0005	1.30331	0.00001	366.247	4.141	30.3	0.34	0.09858	0.00158	0.54638	0.03159
5	3354.84	0.04	76.2407	0.0007	1.24782	0.00001	217.673	3.643	18.0	0.30	0.10409	0.00228	0.52308	0.04673
6	4098.58	0.08	90.9301	0.0015	1.08063	0.00001	101.570	3.317	8.4	0.27	0.12752	0.00476	0.48321	0.09048
7	4656.00	0.00	101.9395	0.0000	0.99161	0.00000	159.343	0.000	13.2	0.00	0.15801	0.00000	0.50000	0.00000
8	4845.54	0.04	105.6830	0.0008	0.96654	0.00001	346.327	4.613	28.6	0.38	0.14930	0.00288	0.63778	0.04056

Figure 2.8 : Fichier de sortie d'une simulation pic par pic avec le logiciel Peakoc

I.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de choix pour l'étude des défauts cristallins de tous types. L'avantage, par rapport aux techniques de diffraction, est alors la possibilité d'observer la matière à une échelle locale et de visualiser des phénomènes qui peuvent être masqués par une technique statistique analysant un volume de matière important. Dans le domaine de la cristallographie, cette technique est systématiquement utilisée pour l'étude de surstructures complexes pour lesquelles on s'attache à préciser l'ordre structural à longue distance dans les composés (oxydes, métaux, etc.). Cette technique est donc parfaitement appropriée à l'étude des mécanismes intervenant dans la déstabilisation des oxydes et la nucléation-croissance-maturation des carbures, qui font l'objet de la présente étude.

I.2.1. La diffraction électronique et les différents modes de fonctionnement

Comme pour un rayonnement électromagnétique (voir I.1.1), l'interaction électron-matière engendre des interactions élastiques et inélastiques conduisant à l'émission de nombreux rayonnements (Figure 2.9) dont il est possible de tirer parti pour analyser la matière.

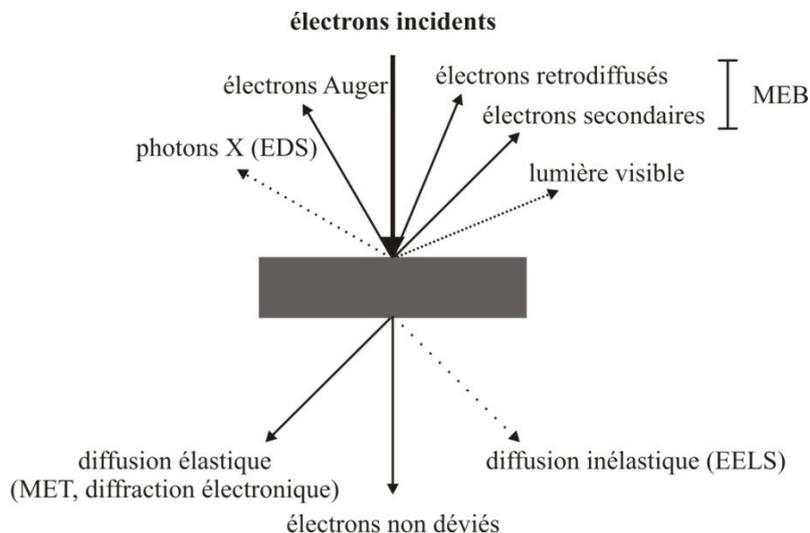


Figure 2.9 : Les différentes interactions électron-matière et les techniques de caractérisation associées

Les électrons sont diffusés de façon élastique lors de leur passage dans l'échantillon. L'électron étant une particule chargée, l'interaction électron-matière est une interaction de type coulombienne entraînant une forte absorption de l'échantillon. Ce dernier doit donc être mince (de quelques Angström à quelques centaines d'Angström) pour permettre l'observation. Le pouvoir diffusant d'un objet, dans le cas de la diffusion élastique, est lié au potentiel électrostatique projeté de cet objet suivant la direction du faisceau incident.

Les conditions de diffraction des électrons s'expriment à partir de la construction de la sphère d'Ewald qui possède un très grand rayon ($r = 1/\lambda$) dans l'espace réciproque puisque la longueur d'onde des électrons est très faible ($\lambda = 0,00251$ nm pour une tension d'accélération de 200 kV). Par ailleurs, la très faible épaisseur des échantillons observés entraîne un relâchement important des conditions de diffraction (facteur de forme de l'intensité diffractée), les nœuds du réseau réciproque se trouvant alors sous la forme de bâtonnets allongés selon l'axe optique de la colonne du microscope. En conséquence de ces deux effets, de nombreux nœuds du réseau réciproque appartenant à une strate interceptent simultanément la sphère d'Ewald pour former un diagramme de diffraction dans le plan focal image de la lentille objective du microscope. La fonction naturelle d'une lentille étant de focaliser les pinceaux d'électrons dans le plan focal, le diagramme observé sera constitué de taches extrêmement fines lorsque le faisceau incident est parallèle. Il est alors aisé d'explorer l'intégralité du réseau réciproque des phases analysées au microscope en basculant l'échantillon sous le faisceau d'électrons au moyen d'une platine goniométrique afin d'obtenir une série de diagramme de diffraction. Dans le cas d'échantillons polycristallins (de taille nanométriques), les clichés de diffraction électronique seront constitués de cercles concentriques (clichés de type Debye-Scherer).

Le principe de fonctionnement optique d'un microscope électronique est schématisé sur la figure 2.10.

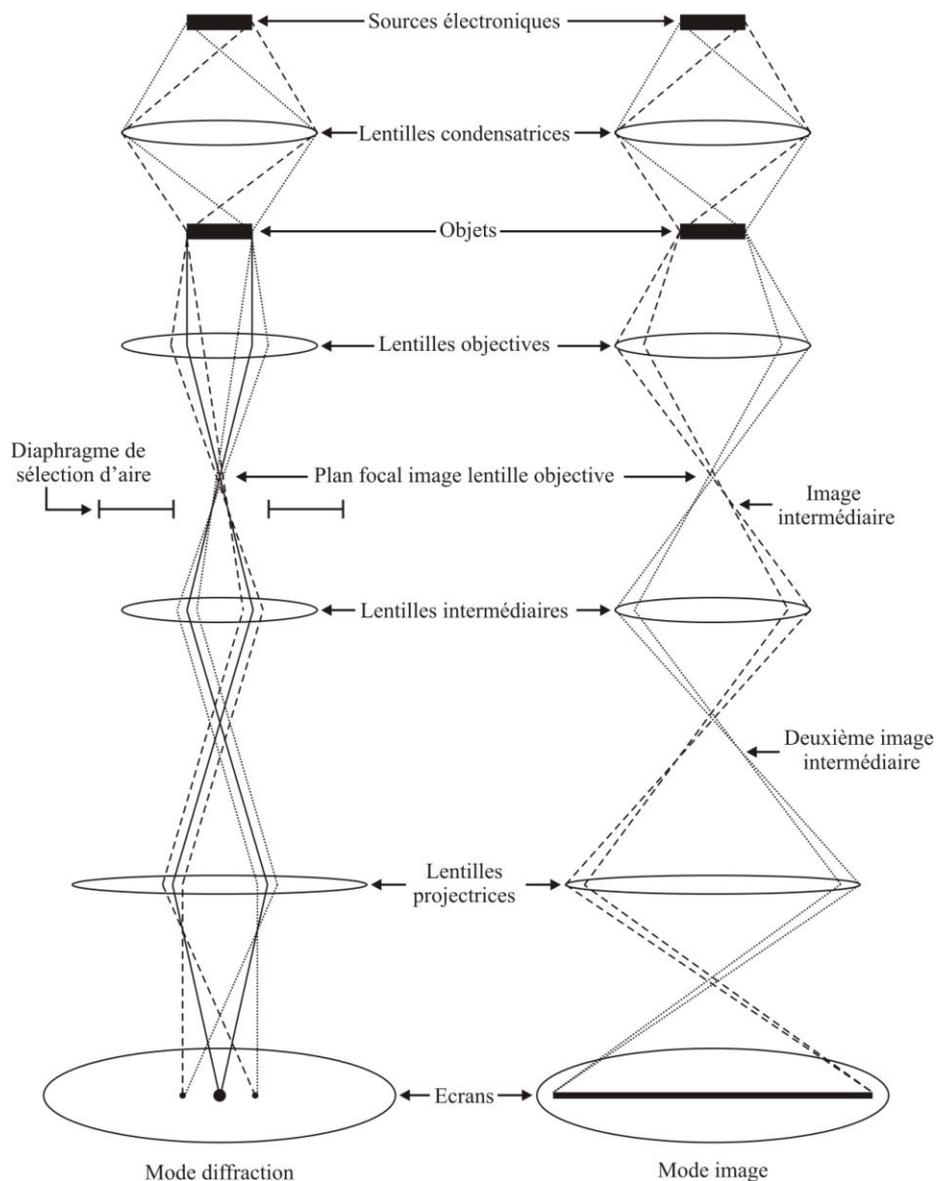


Figure 2.10 : Principe optique d'un microscope électronique en transmission

Les électrons produits par la source sont accélérés par une différence de potentiel (tension d'accélération). Les lentilles 'condenseur' gèrent le système d'éclairage de l'échantillon (taille de sonde, ouverture du faisceau). Après interaction avec la matière, les électrons qui traversent l'échantillon sont focalisés par la lentille objective pour former le diagramme de diffraction dans le plan focal puis l'image (plan image). La lentille intermédiaire permet de passer du mode image au mode diffraction. La convergence de cette lentille dépend en effet du courant d'excitation du solénoïde qui la compose, ce qui permet de faire varier sa focale. Il est alors possible de définir son plan objet soit au niveau du plan focal image de la lentille objective, ce qui produira un diagramme de diffraction sur l'écran d'observation (Figure 2.10 - gauche), soit au niveau du plan image pour obtenir une image (Figure 2.10 - droite). Par la suite, l'image, ou le diagramme de diffraction, sont agrandis et propagés jusqu'à l'écran d'observation par le jeu de plusieurs lentilles (système d'agrandissement) dont la dernière est le projecteur.

I.2.2. Image haute-résolution

La théorie de la formation de l'image au sein d'un microscope électronique en transmission est complexe. De nombreux ouvrages proposent les bases de cette théorie dont celui de Shindo *et al.*^[152] qui présentent une grande quantité de références bibliographiques sur ce sujet. Il s'agit seulement ici de donner les principales informations nécessaires pour cette étude.

I.2.2.1 Formation de l'image

En 1873, Ernst Abbe a créé l'approche théorique de la formation de l'image qui a ensuite été appliquée à la microscopie optique puis électronique.

L'échantillon est défini par sa fonction de transmission $f(x,y)$ où les paramètres x et y donnent la distribution des potentiels cristallins au sein de l'échantillon. Après passage dans le cristal (Figure 2.11), l'onde incidente est soit diffractée ($\Psi_d(r)$), soit transmise ($\Psi_t(r)$).

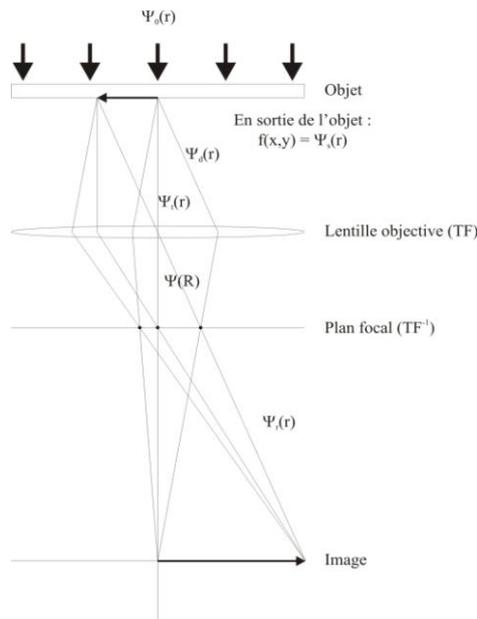


Figure 2.11 : Formation de l'image en microscopie électronique en transmission haute-résolution

Cette onde incidente, considérée comme onde plane d'amplitude unitaire, quitte le cristal sous la forme d'une onde $\Psi_s(r)$ d'amplitude $f(x,y)$. Le passage dans la lentille objective entraîne la focalisation des différents faisceaux dans le plan focal de la lentille. Il y a formation du diagramme de diffraction qui se décrit comme la transformée de Fourier de l'amplitude de l'onde $\Psi_s(r)$ sortant de l'échantillon. On a alors $F(u,v) = TF(f(x,y))$, u et v sont les fréquences spatiales (nm^{-1}) et sont les analogues de x et y dans l'espace réciproque. L'image $f(x,y)$ peut alors être obtenue dans le plan image en appliquant la transformée de Fourier inverse : $f(x,y) = TF^{-1}(F(u,v) = TF^{-1}(TF(x,y))$ (Figure 2.12). L'amplitude de la fonction d'onde $\Psi(r)$ dans le plan image correspond donc à $f(x,y)$. L'intensité théoriquement observée est alors $I(x,y) = |f(x,y)|^2$.

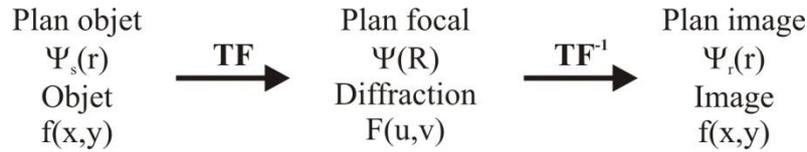


Figure 2.12 : Liens entre objet, diffraction, et image d'après la théorie de la formation de l'image

I.2.2.2 Contrastes dans les images haute-résolution

En considérant les lentilles comme parfaites et en utilisant la théorie cinématique, il est possible de montrer qu'aucun contraste n'existe à la sortie de l'échantillon. Dans le cas d'un cristal mince, l'onde diffractée $\Psi_d(r)$ est déphasée de $\pi/2$ par rapport à l'onde transmise $\Psi_t(r)$. De plus, l'amplitude de l'onde diffractée est faible par rapport à celle de l'onde incidente. Globalement $\Psi_s(r)$, l'onde en sortie de l'échantillon, possède quasiment le même module que l'onde incidente mais est déphasée par rapport à celle-ci de $\xi(r)$. On a donc :

$$\Psi_s(r) = \Psi_0(r) \cdot e^{-i \cdot \xi(r)}$$

$$\Psi_s(r) = \Psi_t(r) + \Psi_d(r) \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (2.8)$$

Cette configuration est représentée dans le diagramme de Fresnel (Figure 2.13) :

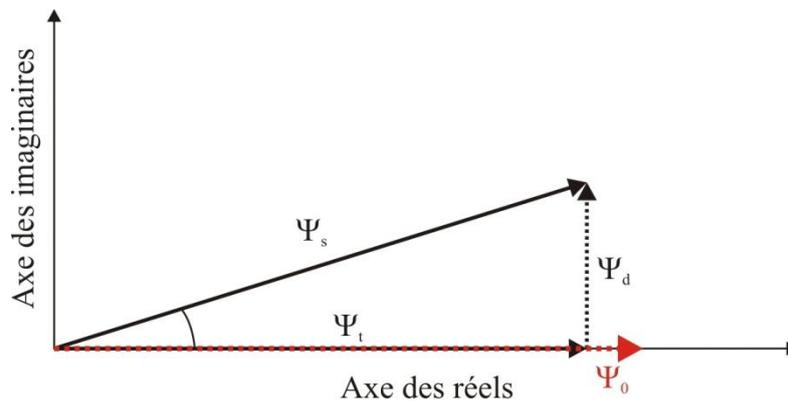


Figure 2.13 : Diagramme de Fresnel résultant de l'interaction de l'onde incidente avec l'objet

Par conséquent, il apparaît que :

$$I_s(r) = |\Psi_s(r)|^2 \approx |\Psi_0(r)|^2 = I_0(r) \quad (2.9)$$

L'intensité en sortie d'échantillon étant quasi-identique à l'intensité incidente, aucun contraste n'est donc visible dans le cas de lentilles parfaites. Ce cas est quasiment celui de l'observation d'un échantillon sans défocalisation, cette observation est dite « en contraste nul ».

En mode haute résolution, le réglage de la lentille objective induit un déphasage supplémentaire qui est à l'origine de l'apparition du contraste. Il s'agit du contraste de phase. C'est notamment le cas lors de l'établissement d'une « série de focales » où diverses images hautes résolutions sont enregistrées sur une même région de cristal mais pour différentes conditions de réglage de la lentille objective. Le déphasage étant progressivement modifié, chaque image présente un contraste spécifique. La variation de focalisation (d_f) crée un déphasage γ_{df} qui s'écrit :

$$\gamma_{df} = \pi \cdot d_f \cdot \lambda \cdot (u^2 - v^2) \quad (2.10)$$

Il est aisément mis en évidence qu'une sous-focalisation optimum permet d'obtenir un maximum de contraste tout en limitant les effets liés aux aberrations de la lentille objective (aberration sphérique et chromatique : notion de disque de moindre confusion). Malgré tout, même en considérant l'astigmatisme de la lentille électromagnétique objective corrigé, l'aberration sphérique C_s reste une de ses imperfections. Elle entraîne un déphasage noté γ_s s'exprimant selon :

$$\gamma_s = -\frac{1}{2} \cdot C_s \cdot \lambda^3 \cdot (u^2 - v^2) \quad (2.11)$$

Le déphasage global $\gamma(u,v)$ est donc :

$$\gamma(u,v) = \gamma_{df} + \gamma_s = \pi \cdot d_f \cdot \lambda \cdot (u^2 - v^2) - \frac{1}{2} \cdot C_s \cdot \lambda^3 \cdot (u^2 - v^2) \quad (2.12)$$

La présence d'un diaphragme de contraste dans le plan focal image de la lentille objective entraîne une limitation dite d'ouverture représentée par la fonction d'ouverture $A(u,v)$. Concrètement, seules les fréquences spatiales inférieures au rayon R du diaphragme participent à la formation de l'image. Ainsi la reconstruction de l'objet se fait à partir d'une transformée de Fourier tronquée entraînant une image a priori dégradée.

Tous ces éléments modifient l'onde de sortie d'échantillon et constituent une fonction amplitude-phase appelée fonction de transfert du microscope. La fonction de transfert de contraste du microscope est finalement $A(u,v) \cdot e^{i\gamma(u,v)}$, la fonction après passage du plan focal image de la lentille objective s'écrit :

$$F'(u,v) = F(u,v) \cdot A(u,v) \cdot e^{i\gamma(u,v)} \quad (2.13)$$

La figure 2.12 devient alors la figure 2.14 :

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

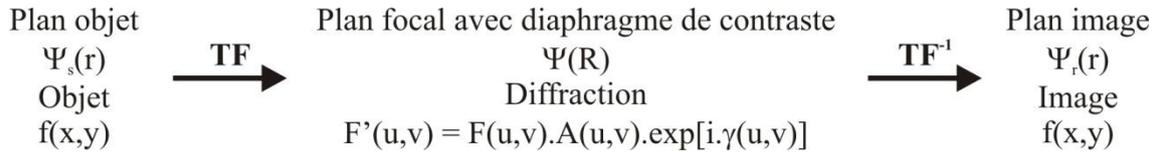


Figure 2.14 : Liens entre objet, diffraction et image d'après la théorie de la formation de l'image et prenant en compte l'origine du contraste dans l'image

La distribution en amplitude dans l'image $f(x,y)$ est la transformée de Fourier inverse de la fonction $F'(u,v)$ soit :

$$f(x,y) = \text{TF}^{-1}[F'(u,v)] = \text{TF}^{-1}[F(u,v).A(u,v).e^{i.\gamma(u,v)}] \quad (2.14)$$

$$f(x,y) = f(x,y) \otimes a(x,y) \otimes \text{TF}^{-1}(e^{i.\gamma(u,v)}) \quad (2.15)$$

L'intensité dans l'image est donnée par $I(x,y) = f(x,y).f^*(x,y)$.

La distribution des intensités est donc contrôlée par le facteur de phase $e^{i.\gamma}$ c'est-à-dire par la défocalisation du microscope.

Le tracé de la fonction de transfert est réalisé en représentant $\sin(\gamma(u,v))$ en fonction des fréquences spatiales. La fonction de transfert du microscope utilisé est représentée dans le paragraphe I.2.5. Cette fonction présente des maxima pour des valeurs voisines de ± 1 , ce qui correspond à des valeurs précises de défocalisation :

$$d_f(m) = -\sqrt{\frac{C_s.\lambda.(8m+3)}{2}} \quad (2.16)$$

Dans le cas d'une défocalisation de $-\pi/2$ ($m=0$), le déphasage est maximum car l'onde diffractée contribue fortement à l'onde de sortie d'échantillon. Le contraste est alors maximum. Il est obtenu pour une valeur de focalisation particulière appelée défocalisation de Scherzer :

$$d_{f\text{Scherzer}} = d_f(m=0) \approx 1,2.\sqrt{C_s.\lambda} \quad (2.17)$$

I.2.2.3 Fonction de transfert réelle

La fonction de transfert qui vient d'être décrite est une fonction de transfert de contraste. Elle doit être modulée par une enveloppe de cohérence possédant une contribution temporelle et spatiale. La contribution temporelle est due aux fluctuations du faisceau qui, par conséquent, n'est pas cohérente. Ces fluctuations proviennent d'une part de la variation d'énergie des électrons (fluctuations de la tension d'accélération) et d'autre part des aberrations chromatiques des lentilles

électromagnétiques (fluctuations de courants). Ces fluctuations entraînent une modification de la valeur d_f de focalisation. La fonction de transfert de contraste est donc modulée par un facteur $G(\theta)$:

$$G(\theta) = \exp \left[-\frac{\pi^2 \cdot d_f^2 \cdot \theta^4}{2\lambda^2} \right] \quad (2.18)$$

Le faisceau d'électrons est naturellement divergent ; cette divergence est quantifiée par le demi-angle d'ouverture θ_c . Une correction spatiale est donc nécessaire. Elle traduit la distribution angulaire gaussienne de l'intensité du faisceau d'électrons par l'intermédiaire de la fonction $H(\theta_c)$:

$$H(\theta_c) = \exp \left[-\frac{\pi^2 \cdot \theta_c^4 \cdot q}{\lambda^2 \cdot \ln 2} \right] \quad (2.19)$$

avec $q = (C_s \cdot \lambda^3 + d_f \cdot \theta)^2$

L'effet de la divergence du faisceau d'électrons peut être minimisé par l'utilisation d'un diaphragme condenseur le plus petit possible qui augmentera la convergence du faisceau en ne filtrant que les électrons dont la trajectoire est la plus parallèle à l'axe optique. La fonction de transfert réelle devient donc :

$$A(u,v) \cdot G(\theta) \cdot H(\theta_c) \cdot e^{i\gamma(u,v)} \quad (2.20)$$

et

$$F'(u, v) = F(u, v) \cdot A(u, v) \cdot G(q) \cdot H(q_c) \cdot e^{i\gamma(u,v)} \quad (2.21)$$

I.2.3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission est une étape primordiale pour permettre l'observation dans des conditions optimales. A cause de la très forte absorption des électrons par la matière, les échantillons doivent être particulièrement minces pour espérer réaliser des images de bonne qualité et ce, notamment en mode haute résolution. Cette épaisseur ne doit pas excéder quelques dizaines à quelques centaines d'Angströms, pour une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Diverses techniques dépendant de l'objet à observer permettent d'obtenir de telles épaisseurs.

Dans notre cas, les échantillons à étudier se trouvent sous forme pulvérulente. Les poudres issues des synthèses sont tout d'abord broyées dans un mortier afin d'obtenir des éclats cristallins les plus minces possibles. Nos échantillons n'étant pas hydrophobes, les cristallites broyées sont ensuite mises en suspension dans de l'eau osmosée. Enfin, une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre préalablement recouverte d'une membrane mince de carbone amorphe. Après évaporation du liquide, les éclats cristallins sont supportés par la membrane.

I.2.4. Diffraction en sélection d'aire

Plusieurs modes de diffraction peuvent être utilisés en diffraction électronique. Il est nécessaire d'adapter la technique utilisée à l'étude que l'on veut mener. Ainsi, pour travailler à une échelle très locale (détermination de structures cristallines, recherche de groupes d'espace, etc.), il est préférable de travailler en faisceau convergent. Il est également possible de travailler avec une sonde focalisée d'électrons très faiblement convergente, on parle alors de nanodiffraction. Cette technique a parfois été utilisée pour notre étude lorsqu'il a été nécessaire de recueillir des informations structurales sur des cristallites de très petite taille et notamment pour caractériser les premières étapes de la nucléation de composés oxycarbures.

Dans notre cas, au regard des périodicités relativement élevées qui caractérisent certains oxydes étudiés, notamment dans les phases de Magnéli, il est judicieux de travailler avec des taches de diffraction très fines et donc dans ce cas, la diffraction en aire sélectionnée, également appelée diffraction en faisceau parallèle, est une technique bien adaptée. Par ailleurs, cette technique présentera également l'avantage de pouvoir étudier d'éventuels phénomènes de diffusion diffuse ou de repérer la présence éventuelle de surstructures au sein des réseaux des carbures. Cette technique consiste à introduire un diaphragme de sélection d'aire dans le plan image de façon à isoler une région cristalline de taille variable en fonction du diamètre du diaphragme choisi.

I.2.5. Microscopes électroniques en transmission JEOL 2100 et 2100F

Une partie des observations présentées dans ce manuscrit a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL 2100 fonctionnant à 200kV et muni d'une pièce polaire analytique. Les caractéristiques de cet instrument sont données dans le tableau 2.1.

La fonction de transfert du microscope est donnée figure 2.15a. Cette figure montre que le microscope permet d'avoir une résolution continue de toutes les fréquences spatiales inférieures à $4,35 \text{ nm}^{-1}$, c'est-à-dire qu'il est capable de résoudre des détails de résolution jusqu'à $0,23 \text{ nm}$. Cette résolution limite du microscope d_0 peut, d'autre part, être calculée en considérant la première fréquence de coupure n_0 pour la valeur de défocalisation optimale, c'est-à-dire la défocalisation de Scherzer :

$$d_{f\text{Scherzer}} \approx 1,2 \cdot \sqrt{C_s \cdot \lambda} \approx 61 \text{ nm} \text{ et } d_0 = 0,66 \cdot C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} = 0,23 \text{ nm}$$

	JEOL 2010	JEOL 2100F
Filament	LaB ₆	ZrO/W
Tension d'accélération	200 kV	200 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm	0,00251 nm
Aberration sphérique (C _s)	1 mm	0,5 mm
Défocalisation de Scherzer (d _{fScherzer})	-61,33 nm	-43,37 nm
Résolution de Scherzer (d ₀)	0,23 nm	0,19 nm
Angle de demi-convergence	1 mrad	0,5 mrad
Diamètre du premier diaphragme de contraste	120 μm	120 μm

Tableau 2.1 : Caractéristiques des microscopes JEOL 2010 et JEOL 2100F

Enfin, on remarque que dans les conditions utilisées pour ces observations, une résolution supérieure ne peut pas être atteinte car l'enveloppe de cohérence spatiale ne permet pas de transférer les informations après d₀ (Figure 2.15b).

Le microscope est équipé d'un système d'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie digitale Prism (Princeton Gamma-Tech), couplé au logiciel Spirit. Ce système équipé d'une diode Si-Li permet une analyse chimique pseudo-quantitative. Ces analyses sont effectuées en focalisant un pinceau d'électrons sur l'échantillon. Les conditions expérimentales sont reproductibles et l'enregistrement des spectres est systématiquement réalisé :

- avec une sonde de 20 nm de diamètre,
- une densité de courant d'environ 60 pA.cm⁻²,
- sur une durée de 100 secondes.

Pour des échantillons minces (bord des cristallites), le temps mort est alors d'environ 30%.

Les images obtenues sont enregistrées sous forme de négatifs photographiques qui, selon les cas, sont développés classiquement ou numérisés (1536*1024 pixels) à l'aide d'une caméra CCD montée sur un statif de projection et développés numériquement.

Pour les observations nécessitant une résolution plus importante, un microscope à effet de champ JEOL2100F a été utilisé. La taille de sonde est inférieure à 0,5 nm. De plus, l'aberration sphérique étant plus faible (0,5 mm contre 1 mm pour le JEOL2010, cf. Tableau 2.1), la résolution et la défocalisation de Scherzer sont plus faibles, respectivement 0,19 nm et ~ -42 nm. On retrouve la fonction de transfert de ce microscope figure 2.15c, et la figure 2.15d rend bien compte de la résolution spatiale plus importante. Un goniomètre à contrôle piézo-électrique facilite les déplacements à fort grandissement. Pour enregistrer les images au format numérique, deux caméras CCD de la société Gatan sont installées :

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

- Une Orius SC100, pour des images d'une résolution de 4008x2672 pixels. Cette caméra située en bas de colonne est dédiée à l'acquisition d'images haute résolution;
- Une Orius SC200, pour des images qui peuvent être obtenues sous faible dose d'électrons, d'une résolution de 2048x2048 pixels. Cette caméra installée sur la colonne et située dans le plan image de la lentille de diffraction (1^{ère} lentille intermédiaire) permet de faire l'acquisition de diagrammes de diffraction.

Ce microscope est lui aussi équipé d'un système d'analyse EDS, mais également d'un module STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field). En mode STEM, le faisceau d'électrons est condensé en un spot qui balaye l'échantillon sur la zone observée. Couplé à l'analyse EDS, cela permet d'effectuer des cartographies chimiques. Un détecteur annulaire est présent dans le plan focal de la lentille objectif, permettant ainsi de collecter les électrons diffusés élastiquement aux grands angles. Des images en champ sombre annulaire, aussi appelée image de contraste de Z, sont ainsi obtenues. En effet, le contraste de l'image est proportionnel au Z atomique des éléments constitutifs de la zone analysée, permettant ainsi de différencier des éléments qu'il est impossible de différencier en imagerie conventionnelle. La résolution des images obtenues est similaire, voire supérieure à la résolution point des images stigmatiques. Ceci est lié au très faible diamètre de la sonde (0,1 nm) qu'il est possible d'atteindre. Par ailleurs et contrairement aux images stigmatiques les contrastes observés sont directement liés à la distribution des potentiels électrostatiques au sein de l'échantillon, rendant les images directement interprétables sur la base des modèles structuraux des cristallites observées.

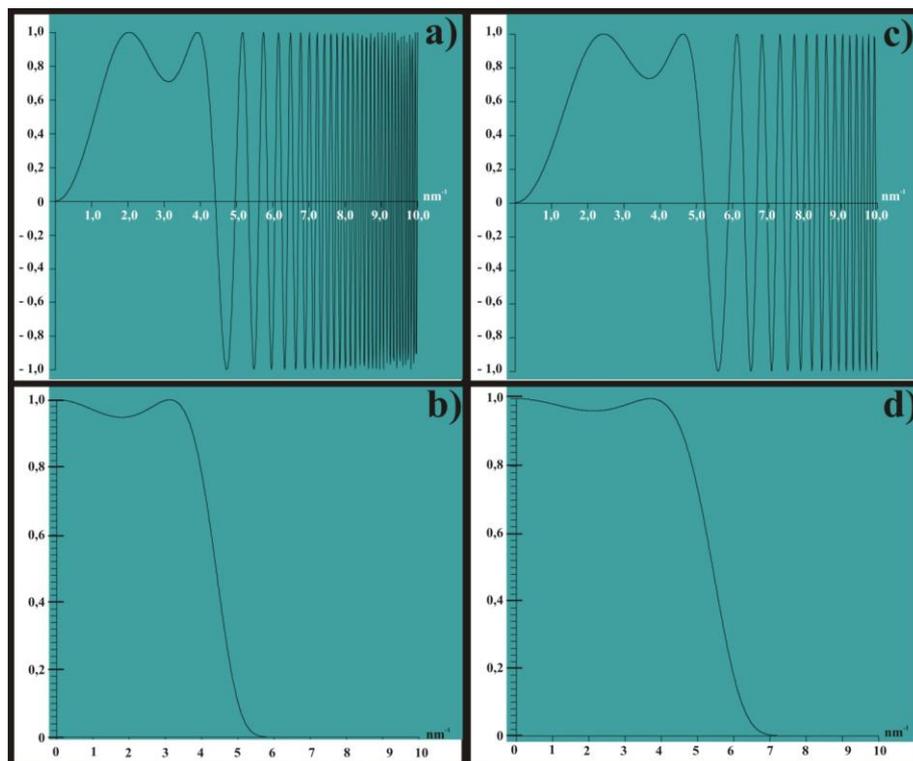


Figure 2.15 : a) Fonction de transfert du JEOL 2100, b) Enveloppe spatiale du JEOL 2100, c) Fonction de transfert du JEOL 2100F, d) Enveloppe spatiale du JEOL 2100F

II. Traitements thermiques appliqués pour la réduction carbothermique des oxydes

II.1. Démarche

Afin de pouvoir comprendre les mécanismes intervenant dans les différentes étapes de la réduction carbothermique des oxydes, deux formes d'études sont envisageables :

- caractérisation *in-situ* pendant la réaction ;
- caractérisation *post-mortem* en figeant la réaction à différents stades de la transformation et en analysant dans chacun d'eux les effets produits après refroidissement de l'échantillon.

La première solution se trouvant confrontée à de nombreux problèmes expérimentaux, notamment la température élevée utilisée pour les synthèses (> 1500°C) et les atmosphères extrêmement réductrices mises en jeu, c'est la deuxième solution qui a été retenue pour mener à bien cette étude. Les paramètres des traitements thermiques ont été ajustés de manière à contrôler l'avancement de la réaction. Ainsi, en jouant sur les températures et les temps de palier, il est possible d'obtenir différents taux d'avancement de réaction ξ . Ce taux d'avancement est calculé à l'aide du ratio entre la perte de masse mesurée expérimentalement et la perte de masse théorique de la réaction. Le tableau 2.2 récapitule les pertes de masse théoriques des trois systèmes considérés dans la première partie de ce manuscrit dédiée à la réduction carbothermique des dioxydes, en relation avec l'équation de réaction considérée. Dans le cas du système ZrO_2-C , c'est la formation de la phase oxycarbure $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ qui a été considérée, celle-ci ayant été choisie dans l'étude de Mathieu Gendre^[65].

Equation de réaction considérée	Perte de masse théorique (Δm_{th})
$ZrO_{2(s)} + 2,90 C_{(s)} \rightarrow ZrC_{0,95}O_{0,05(s)} + 1,95 CO_{(g)}$ (2.22)	34,55 %
$HfO_{2(s)} + 3.C_{(s)} \rightarrow HfC_{(s)} + 2.CO_{(g)}$ (2.23)	22,72 %
$TiO_{2(s)} + 3 C_{(s)} \rightarrow TiC_{(s)} + 2 CO_{(g)}$ (2.24)	48,33 %

Tableau 2.2 : Equations de réactions de réduction carbothermique considérées et pertes de masse théorique associées

Les mélanges de poudres (*cf.* §II.2) sont placés dans un creuset en carbone vitreux, dont la masse intervient dans le calcul de la perte de masse expérimentale, ce paramètre étant nécessaire au calcul de l'avancement de la réaction. Il faut alors avoir recours à 4 pesées différentes pour déterminer la perte de masse expérimentale :

- m_v^{av} = masse du creuset vide avant traitement
- m_p^{av} = masse du creuset contenant le mélange réactionnel avant traitement
- m_p^{ap} = masse du creuset contenant le mélange réactionnel après traitement
- m_v^{ap} = masse du creuset vide après traitement

La perte de masse expérimentale (Δm_{exp}) est ensuite déterminée à partir de l'équation 2.25 :

$$\Delta m_{exp} = \frac{m_p^{ap} - m_v^{ap}}{m_p^{av} - m_v^{av}} \quad (2.25)$$

On obtient finalement le degré d'avancement ξ à l'aide de l'équation 2.26 : $\xi = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{th}}$ (2.26)

II.2. Matières premières et préparation des mélanges de réactifs

II.2.1. Caractérisation des réactifs

II.2.1.1 Le noir de fumée

Le noir de fumée possède une morphologie bien particulière (Figure 2.16). Il est constitué de balles de carbone d'un diamètre compris entre 100 et 300 nm dont la surface est particulièrement lisse. La taille des sphères de carbone est en accord avec celle obtenue par mesure de surface spécifique, qui donne un diamètre moyen de 130 nm ($S_{BET} = 37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\rho_c = 1,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, voir équation 2.27).

$$\Phi_m = \frac{6}{\rho \times S_{BET}} \quad (2.27)$$

Les sphères de carbone se réunissent sous forme de grappes (Figure 2.16a). Un diagramme de diffraction des électrons obtenu en sélection d'aire sur une de ces grappes est représenté figure 2.16c. Il présente deux anneaux diffus, caractéristiques de la bidimensionnalité du carbone turbostratique. En plus d'avoir une surface particulièrement lisse (Figure 2.16b et Figure 2.17), les balles de carbone sont constituées d'empilements de plans (001) qui s'enroulent autour du centre de la particule, comme en atteste les transformées de Fourier locales, dont les directions des maxima d'intensité sont normales à la surface de la particule, la dispersion angulaire étant caractéristique de la désorientation due à l'enroulement.

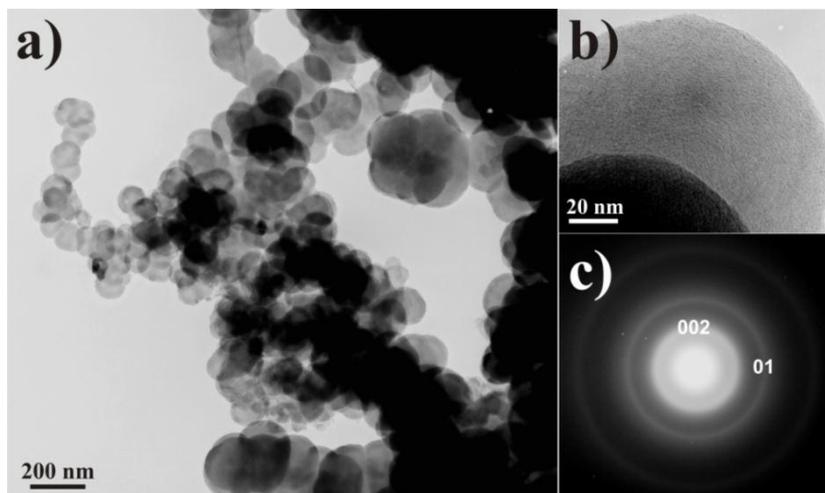


Figure 2.16 : Observations MET du noir de fumée
a) Grappe de balles de carbone
b) Surface lisse d'une particule de carbone
c) Cliché de diffraction des électrons du noir de fumée (sélection d'aire)

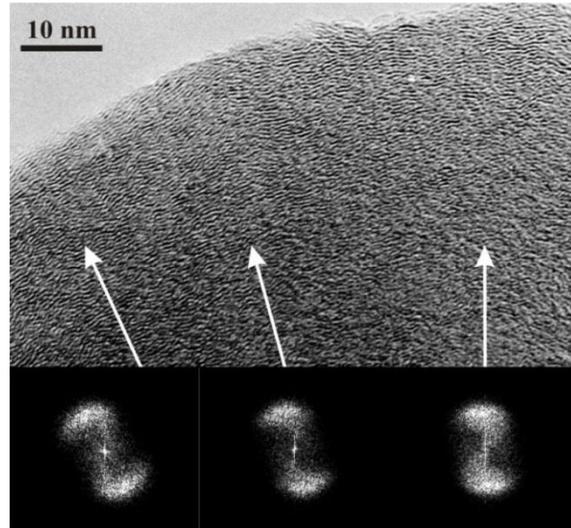


Figure 2.17 : Observation MET en haute-résolution de la surface d'une particule de carbone et transformées de Fourier locales

II.2.1.2 Le dioxyde de titane (anatase)

La taille des particules est déterminée par granulométrie laser. La poudre de départ semble être caractérisée par une distribution de taille trimodale (100-250, 600 nm et 2-3 μm), comme en atteste le diagramme présenté en pointillé sur la figure 2.18. Les plus grandes particules pouvant provenir de la présence d'agrégats micrométriques, la poudre subit un traitement par ultrasons, qui permet alors d'obtenir une distribution bimodale (100 et 500 nm) comme le montre la courbe en trait plein sur la figure 2.18.

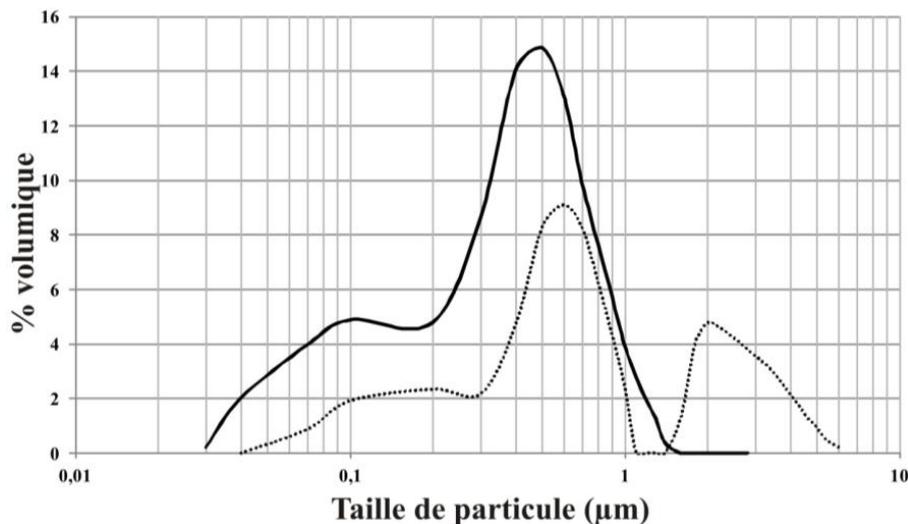


Figure 2.18 : Granulométrie laser de la poudre d'anatase (pointillé : avant application des ultrasons, trait plein : après application des ultrasons)

Le diagramme de DRX obtenu à l'aide de cette poudre s'indexe parfaitement avec la fiche JCPDS de l'anatase (JCPDS 03-065-5714 – Figure 2.19).

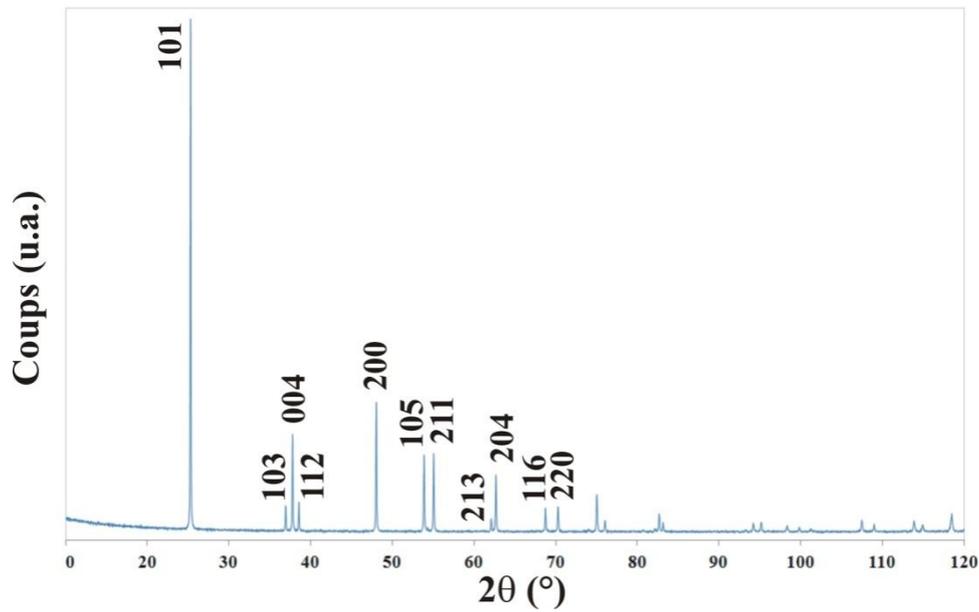


Figure 2.19 : Diagramme de DRX de la poudre initiale d'anatase

Les observations par MET menées sur cette poudre attestent d'une distribution de taille assez homogène, avec des tailles de particules allant de 100 à 300 nm. Le diagramme de diffraction des électrons obtenus par sélection d'aire polycristalline montre l'anneau (101) caractéristique de l'anatase (Figure 2.20a). Les cristaux sont exempts de défauts. Quelques rares macles de type (112) sont parfois observées (Figure 2.20b).

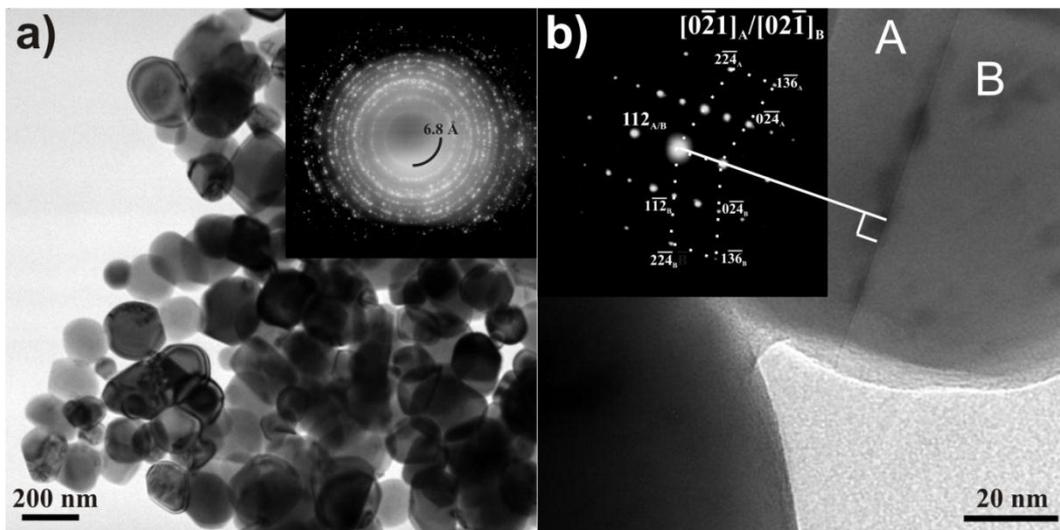


Figure 2.20 : Observations par MET de la poudre d'anatase
 a) Vue générale et diagramme de diffraction associé
 b) Macle séparant 2 domaines A et B, et diagramme de diffraction associé

Tous les diagrammes de diffraction obtenus afin de reconstruire le réseau réciproque des cristaux d'anatase s'indexent parfaitement à l'aide de la fiche JCPDS précédemment citée (Figure 2.21).

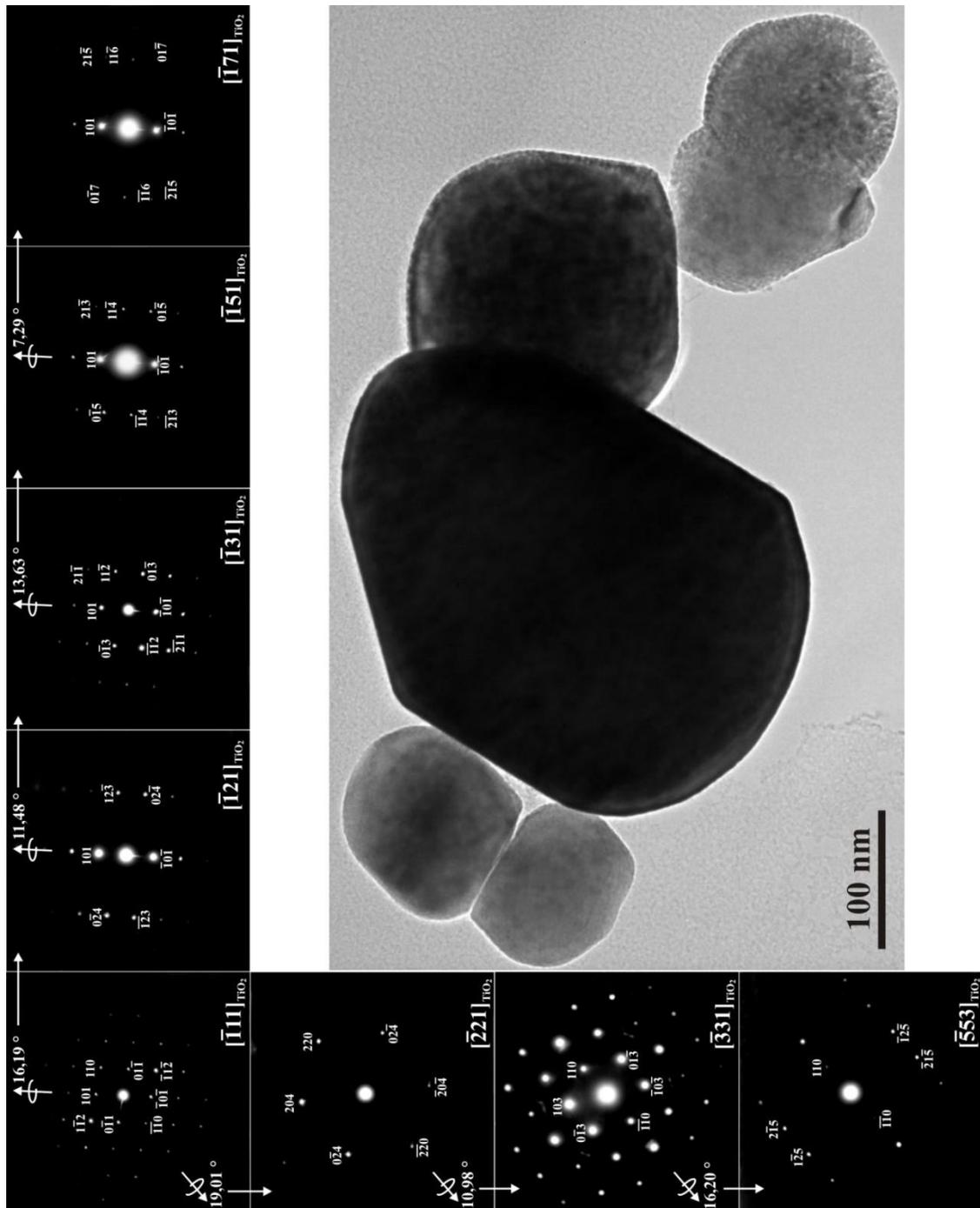


Figure 2.21 : Reconstruction du réseau réciproque d'une particule d'anatase mise en condition de diffraction

II.2.1.3 La zircone

La structure de la zircone utilisée est monoclinique, comme en atteste le diagramme de DRX de la figure 2.22, indexé avec la fiche JCPDS n° 00-037-1484. La granulométrie laser (Figure 2.23) de cette poudre de zircone montre qu'elle possède une distribution de taille étroite centrée aux alentours de 300 nm, avec la présence d'agrégats micrométriques. Cette observation est confirmée par des observations par MET (Figure 2.24), qui montrent des particules de tailles comprises entre 200 et 500 nm donnant parfois des agrégats. La mesure de surface spécifique quant à elle confirme que la taille des particules est d'environ 250 nm ($S_{\text{BET}} = 4,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\rho_{\text{ZrO}_2} = 5,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, voir équation 2.27)

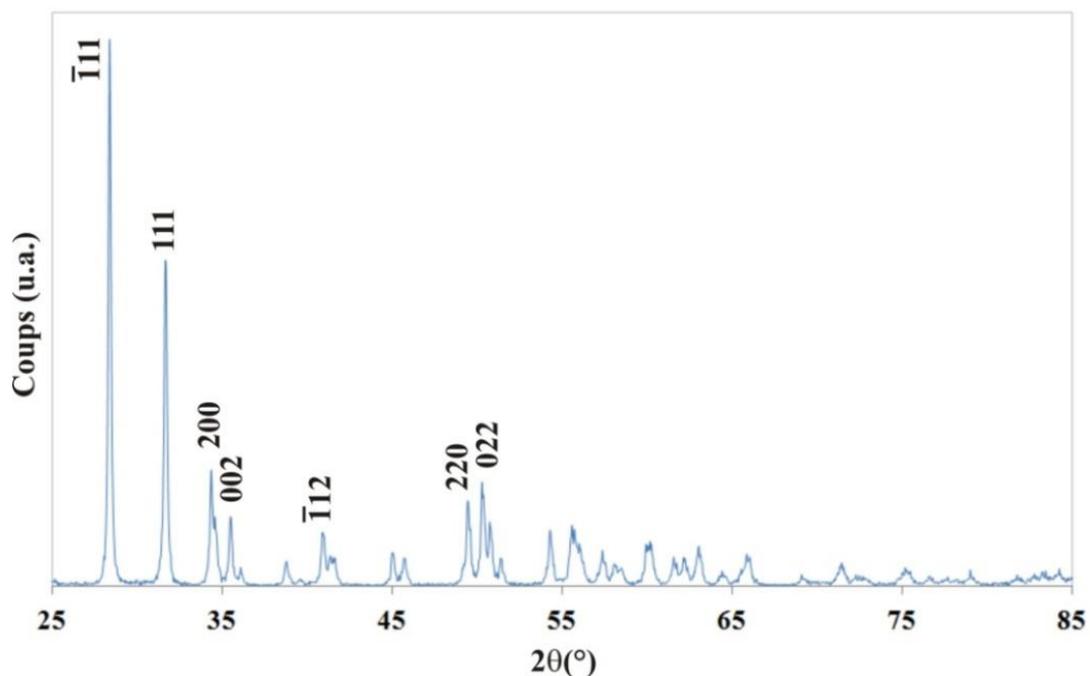


Figure 2.22 : Diagramme de DRX de la zircone utilisée comme réactif

La figure 2.24b et la figure 2.25a attestent du caractère xénomorphe (sans forme propre) et anguleux des grains de zircone. Les clichés de diffraction électronique obtenus en sélection d'aire sur ces particules attestent de la monoclinicité de la zircone, la plus grande distance inter-réticulaire mesurée ($5,2 \text{ \AA}$) étant caractéristique de la réflexion (100) de la phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$. Certaines des cristallites présentent des macles acquises lors de la synthèse de la poudre, et à titre d'exemple la figure 2.25b-c montre une cristallite présentant une macle de type (001).

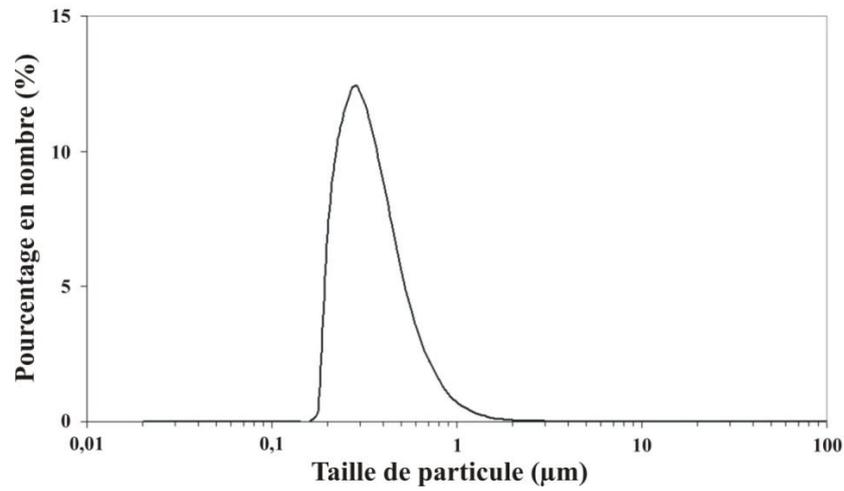


Figure 2.23 : Distribution granulométrique de la poudre de zircon obtenue par granulométrie laser

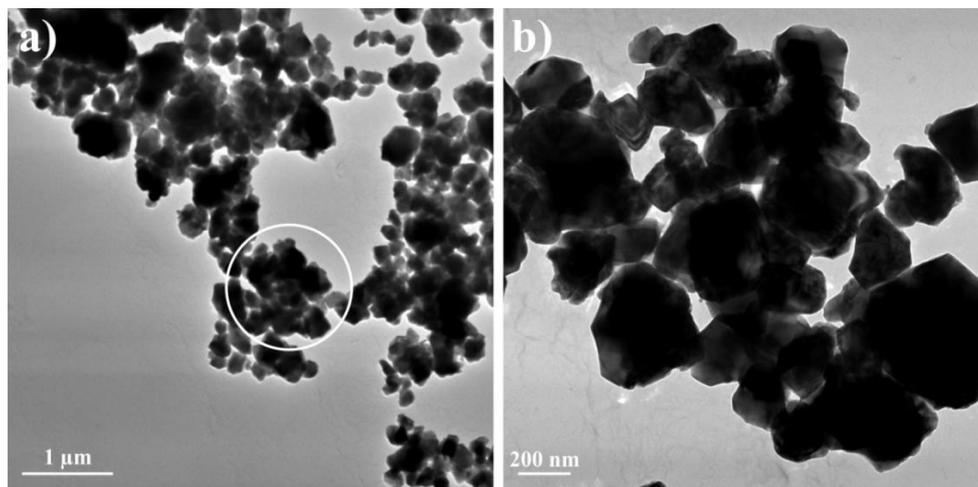


Figure 2.24 : Observations MET de la poudre de zircon
 a) Vue générale
 b) Agrégat similaire à celui de la zone cerclée dans a)

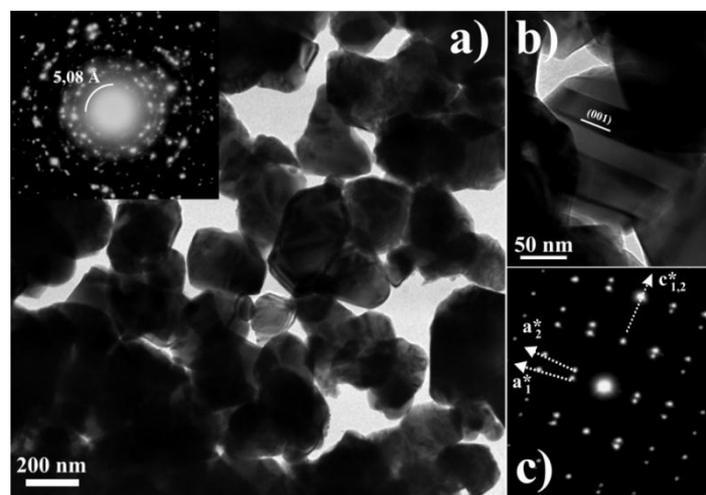


Figure 2.25 : Observations plus fines de la poudre de zircon
 a) Vue générale et cliché de diffraction associé
 b) Particule de zircon maclée
 c) Cliché de diffraction de la particule maclée

II.2.1.4 L'hafnie

La poudre d'hafnie (99,9 %, Centre de Transfert des Technologies Céramiques, Limoges, France) ayant été obtenue par une voie de synthèse chlorée, un premier traitement de calcination dans un four Vecstar à 600°C pendant 4 heures a été effectué dans le but d'éliminer toute trace de composés organiques ayant servi à la synthèse. Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X sur la poudre d'hafnie calcinée à 600°C pendant 4 heures est représenté figure 2.26. Une seule phase cristalline monoclinique (JCPDS 00-043-1017) y est présente. Il est à noter que les raies de diffraction sont relativement larges. Sur la base de la largeur des raies de diffraction et en considérant l'effet de taille comme facteur ayant conduit à ce profil de raie, la valeur de la taille moyenne des particules supposées sphériques a été établie à partir de la formule de Scherrer présentée plus haut (Equation 2.6) et sur la base d'affinements conduits avec le logiciel Fullprof®. La taille des particules d'hafnie est ici proche de 17 nm.

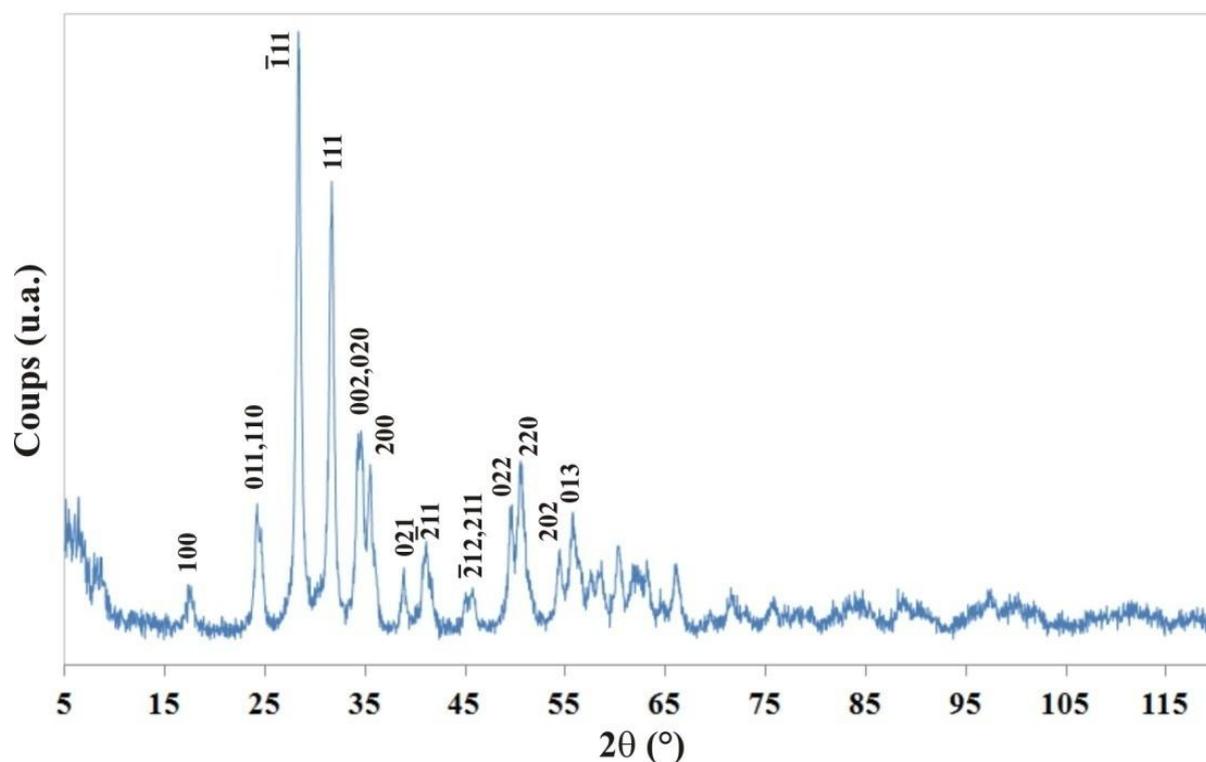


Figure 2.26 : Diagramme de DRX de la poudre initiale d'hafnie (après calcination)

L'étude par microscopie électronique en transmission a montré l'existence de trois populations distinctes au sein du lot de poudre. Les particules élémentaires correspondant aux cristallites ont une taille de l'ordre de 15 à 20 nm, ce qui corrobore parfaitement la taille mesurée par DRX. Le diagramme de diffraction polycristallin des électrons obtenu par sélection d'aire (Figure 2.27a) présente des anneaux continus en accord avec les tailles des cristallites observées. La plus grande distance interréticulaire calculée à partir des anneaux de diffraction correspond à une valeur de 5,22 Å. Cette distance interréticulaire correspond à la réflexion (100) caractéristique de la symétrie

monoclinique de l'hafnie, confirmant ici encore les résultats fournis par l'analyse DRX. Une seconde population correspond à la présence d'agrégats (100 nm). Ils sont constitués de particules liées par des ponts de matières autrement dit des liaisons fortes (Figure 2.27b). Enfin, ces agrégats sont liés entre eux par des liaisons faibles formant des agglomérats de taille de l'ordre du micron (Figure 2.27b voir région cerclée). De manière générale, les cristallites présentent une morphologie sphérique n'exprimant pas leur symétrie cristalline et pouvant être qualifiées de xénomorphes.

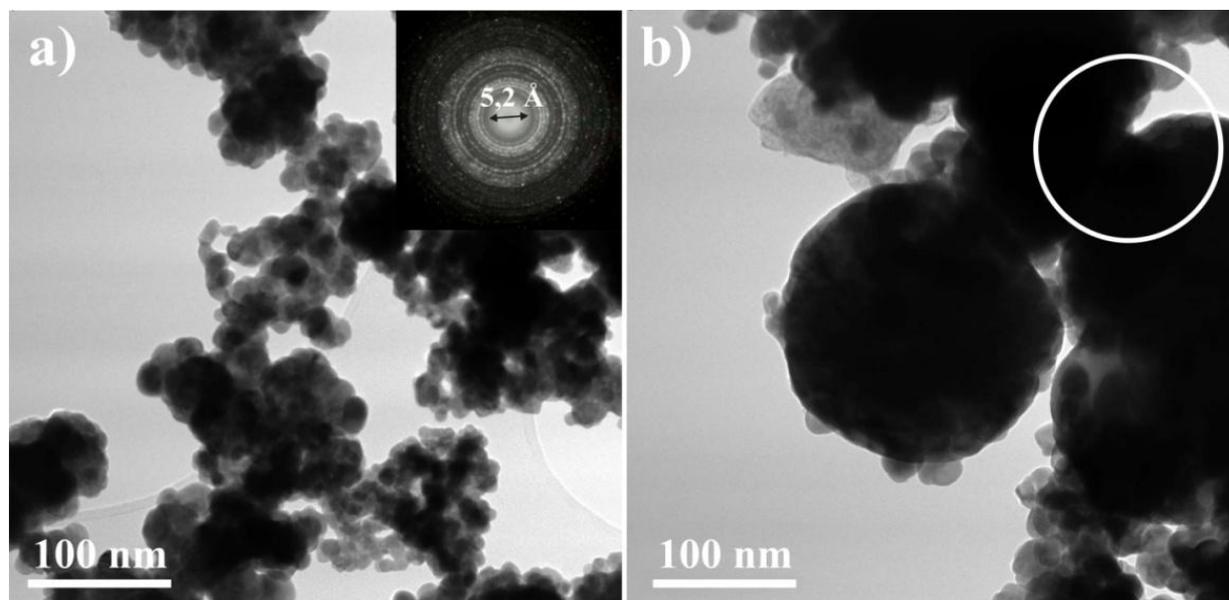


Figure 2.27 : Observations par MET de la poudre d'hafnie initiale
a) Agrégats de particules
b) Particules élémentaires

Les analyses chimiques par spectrométrie effectuées sur de multiples régions n'ont pas révélé l'existence de traces de chlorures résiduels provenant de la méthode de synthèse de l'hafnie. Le traitement thermique de pré-calcination à 600°C pendant 4h est donc bien adapté.

II.2.2. Mélange des réactifs

Du carbone sous forme de noir de fumée (Prolabo, cendres 99,5 %) est mélangé avec l'oxyde métallique (TiO_2 , ZrO_2 ou HfO_2) selon les proportions indiquées dans le tableau 2.3. Le mélange est ensuite introduit dans une jarre de broyage de 80 mL en carbure de tungstène avec 10 billes de 10 mm de diamètre de même composition que la jarre. Le mélange est effectué à faible vitesse pour éviter toute pollution au carbure de tungstène par dégradation des billes, et en voie sèche afin d'éviter tout apport d'oxygène dans le produit. Cinq cycles de 1 min à 200 tr/min sont effectués, chacun d'eux étant suivi d'une pause de 5 min.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Oxyde	% _{massique} d'oxyde	Masse d'oxyde (g) pour un lot de 20g	% _{massique} de carbone	Masse de carbone (g) pour un lot de 20g
Zircone	77,96	15,59	22,04	4,41
Hafnie	85,40	17,08	14,60	2,92
Anatase	68,95	13,79	31,05	6,21

Tableau 2.3 : Proportions d'oxyde et de noir de fumée utilisées dans les différents mélanges

II.2.3. Traitements thermiques et caractérisations

Les mélanges obtenus après broyage ont ensuite subi des traitements thermiques dans un four graphite (V.A.S., Suresnes, France), sous balayage d'argon (Air Liquide, Arcal TIG/MIG 99,99%, 18 L.h⁻¹). Les avancements de réaction obtenus pour les différents systèmes réactifs (MO₂-C), avec les différents traitements thermiques, sont regroupés dans les tableaux suivants.

Avancement ξ	Température (°C)	Temps de palier (min)	Montée en température (°C/min)	Descente en température (°C/min)
0,20	1600	0	20	20
0,35	1600	30	20	20
0,50	1600	60	20	20
0,80	1750	30	20	20
0,95	1750	300	20	20
1,00	1750	640	20	20

Tableau 2.4 : Taux d'avancement calculés pour les différents échantillons obtenu par carboréduction de la zircone et traitements thermiques correspondant

Avancement ξ	Température (°C)	Temps de palier (min)	Montée en température (°C/min)	Descente en température (°C/min)
0,12	1650	0	20	20
0,40	1600	30	20	20
0,42	1650	30	20	20
0,70	1650	60	20	20
0,95	1750	30	20	20
1,00	1650	120	20	20
1,00	1650	640	20	20
1,00	1800	60	20	20

Tableau 2.5 : Taux d'avancement calculés pour les différents échantillons obtenu par carboréduction de l'hafnie et traitements thermiques correspondant

Avancement ξ	Température (°C)	Temps de pallier (min)	Montée en température (°C/min)	Descente en température (°C/min)
0,120	1200	0	20	20
0,144	1300	0	20	20
0,385	1400	0	20	20
0,404	1500	0	20	20
0,630	1500	6	20	20
0,717	1500	12	20	20
0,845	1500	30	20	20
0,900	1500	60	20	20
0,956	1500	120	20	20
0,959	1600	0	20	20
0,969	1500	240	20	20
~1	1600	60	20	20

Tableau 2.6 : Taux d'avancement calculés pour les différents échantillons obtenu par carboréduction de l'anatase et traitements thermiques correspondant

III. Techniques de caractérisations thermiques

Des techniques d'analyses thermiques ont également été mises en œuvre lors de cette étude afin de compléter les informations obtenues par DRX et MET et mettre en lumière les phénomènes intervenant lors de traitements thermiques (Chapitre 5).

L'analyseur thermique utilisé est de type STA 449 F3 *Jupiter*[®], de la société Netzsch (Netzsch, Selb, Allemagne). Il est présenté en détail figure 2.28b. Ce dispositif instrumental, notamment grâce à la canne utilisée (Figure 2.28c), permet de coupler des mesures de thermogravimétrie (TG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) au cours d'une même expérience, les deux analyses étant alors effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

Avant d'effectuer les mesures avec les échantillons en question, il est nécessaire d'effectuer un blanc de mesure en appliquant le traitement thermique désiré avec les deux creusets vides, ceci dans le but de soustraire ultérieurement la contribution du creuset au signal enregistré. Ce traitement se compose d'une montée en température de 30° à 1500°C avec une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹, puis d'une descente sans palier jusqu'à 30°C à 20°C.min⁻¹. Cette mesure du blanc est effectuée sous un flux d'argon de 20 mL.min⁻¹, c'est-à-dire dans les conditions d'atmosphère qui prévalaient lors des divers traitements thermiques que nous avons effectués sur nos échantillons.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Nous avons également équipé l'appareil d'un spectromètre de masse Thermostar (Pfeiffer Vacuum, Asslar, Allemagne) afin de caractériser les composés volatils s'échappant notamment lors des traitements de pyrolyse de polymères de coordination (Chapitre 5).

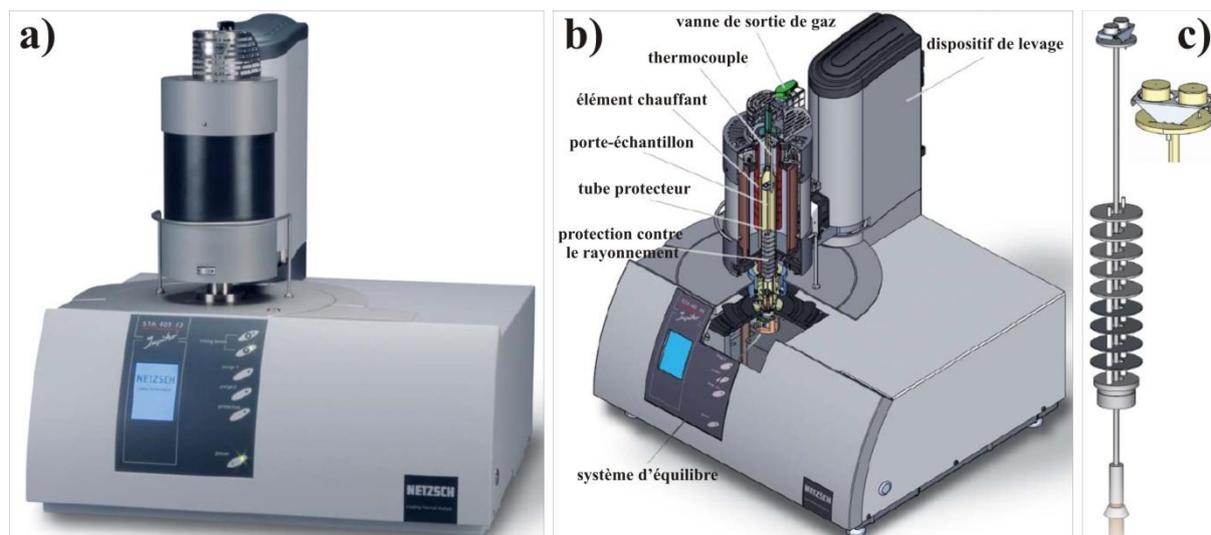


Figure 2.28 : a) Vue du thermogravimètre, b) Schéma du thermogravimètre, c) Schéma du porte-échantillon

III.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Dans notre cas, la mesure de la variation de masse se fait grâce à une balance électromagnétique se situant en bas de l'appareil (Figure 2.28b : système d'équilibre). Une variation de masse entraîne alors un signal électrique qui est traité par le logiciel informatique.

Les données ATG enregistrées, avec une précision de 1 μg avec le matériel utilisé, permettent d'obtenir des courbes semblables à celle représentée en bleu sur la figure 2.29. La variation de masse Δm y est généralement représentée en fonction de la température T, mais il est possible de reporter en ordonnée la masse relative $\Delta m/m_0$ et en abscisse le temps t. Tout phénomène entraînant une variation de masse induit alors une modification de l'allure de la courbe. Il est ainsi possible de déterminer la température à laquelle se produit un tel phénomène, et ce de façon encore plus précise en utilisant la courbe dérivée (voire dérivée seconde) de la variation de masse (DTG, en noir figure 2.29).

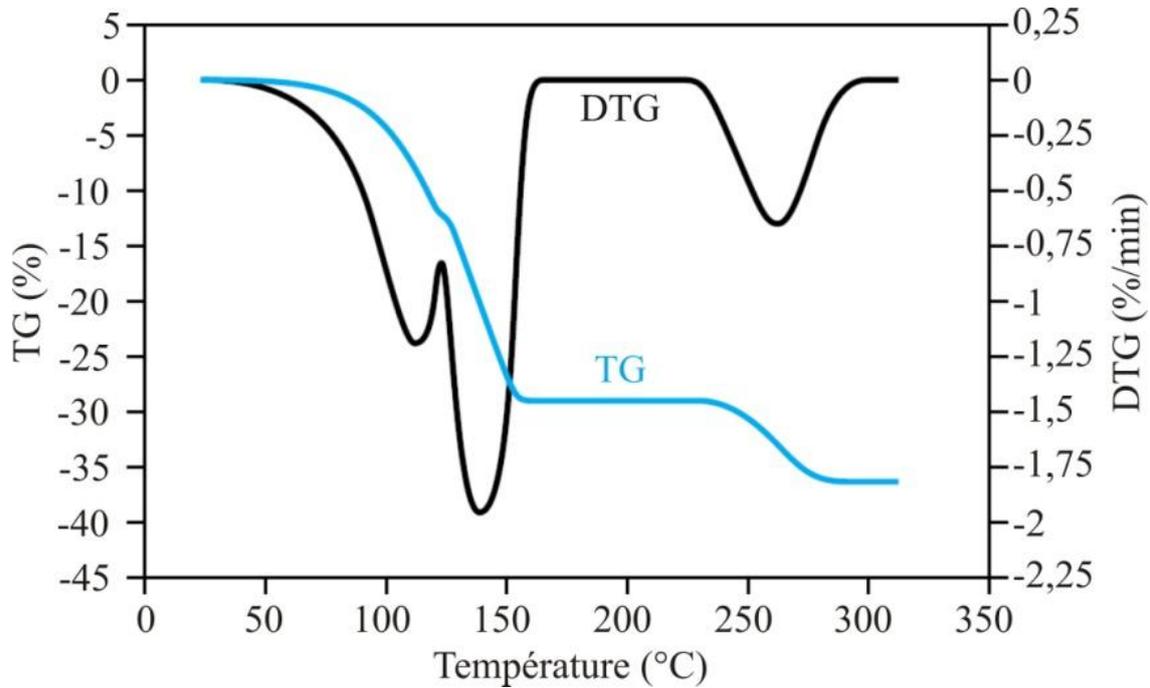


Figure 2.29 : Allure d'une courbe ATG et de sa dérivée (adapté de ^[153])

III.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry)

L'analyseur thermique Netzsch STA 449 F3 possède un porte-échantillon spécifique (canne représentée figure 2.28c) qui permet de coupler analyse ATG et DSC. En effet, la présence d'un deuxième creuset, utilisé comme référence, permet de calculer des différences de température qui sont alors transformées en flux de chaleur. Le porte-échantillon utilisé permet d'atteindre des températures importantes (jusqu'à environ 1500°C) en réduisant les pertes caloriques par rayonnement thermique, ceci à l'aide d'écrans anti-rayonnement (disque observables figure 2.28c).

Le signal enregistré est la différence de flux de chaleur $\Delta\Phi$, en fonction du temps ou de la température. Mais par abus de langage, il est souvent appelé flux de chaleur et noté Φ . Cette mesure s'effectue au niveau de la plaque de platine sur laquelle repose les creusets. Deux thermocouples permettent à tout moment de mesurer la température des creusets, et d'estimer le flux de chaleur engendré par la différence de température entre les deux. La chaleur provenant du creuset le plus chaud va alors circuler dans la plaque en platine afin de « compenser » la différence de température avec celui qui est le plus froid. La courbe obtenue présente des accidents (sous la forme d'un pic ou d'une bosse) correspondant à des manifestations exothermiques ou endothermiques

III.3. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique. Elle apporte également des informations sur la composition, la structure et la masse moléculaire de l'échantillon. Enfin, le spectromètre de masse est un outil permettant d'étudier la chimie des ions en phase gazeuse sous ses divers aspects (cinétiques, énergétiques et mécanistiques). Cette technique est sélective et sensible, mais a l'inconvénient d'être destructive.

Le spectromètre utilisé lors de cette étude est de marque Thermostar (Pfeiffer Vacuum, Asslar, Allemagne). La sortie de gaz du thermogravimètre est reliée à ce spectromètre par un capillaire en verre thermostaté, afin d'éviter la recondensation des gaz sur ses parois. La source d'ion haute sensibilité est constituée de deux filaments d'iridium thoriés positionnés en symétrie radiale. Les ions formés sont éjectés dans l'analyseur par un bombardement d'électrons (10 mA, 300 V).

Cet analyseur est constitué d'un filtre de masse quadripolaire. Il est composé de quatre barres parallèles entre lesquelles on applique un potentiel continu U et un potentiel alternatif radiofréquence $V \cdot \cos(\omega t)$. La trajectoire des ions dans ce quadripôle dépend de leur masse et des potentiels U et V . Ainsi, en faisant varier ces potentiels, il est possible de modifier les trajectoires des ions de différentes masses afin que ceux-ci, par un parcours hélicoïdal, passent entre les barres et arrivent jusqu'au détecteur. Les autres masses, pour chaque doublet U - V , sont alors éjectées et donc non détectées. Le système utilisé dans notre cas permet de détecter des rapports m/z compris entre 1 et 200.

Chapitre 3

Mécanismes réactionnels de la
réduction carbothermique de la zircone
et de l'hafnie

Chapitre 3 : Mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

Comme il a été développé dans la partie bibliographique de ce manuscrit (Chapitre 1), la réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie en présence de noir de fumée est la voie industrielle retenue pour la synthèse du carbure de zirconium et d'hafnium. L'approche bibliographique a également révélé que si les études antérieures visant à comprendre cette réaction sont essentiellement basées sur des considérations cinétiques et thermodynamiques, aucune étude structurale des mécanismes réactionnels n'a jusque là été réalisée. Dans ce chapitre nous présenterons une étude par microscopie électronique en transmission (MET) des mécanismes intervenant lors de ces réactions. Cette étude finalise le travail amorcé un peu plus tôt au SPCTS par Mathieu Gendre^[65] dans le cadre de sa thèse de doctorat soutenue en 2009. Les conclusions élaborées alors sur le système zircone-carbone sont confrontées à de nouveaux résultats et à un comparatif avec le système hafnie-carbone.

Tout au long de ce chapitre, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus sur les deux systèmes chimiques ($\text{HfO}_2\text{-C}$ et $\text{ZrO}_2\text{-C}$) en parallèle. Nous présenterons tout d'abord les produits finaux obtenus en fin de synthèse de carboréduction puis, sur la base de ce qui a été présenté dans le chapitre bibliographique, nous évoquerons un comparatif des résultats obtenus lors de la formation des oxycarbures d'hafnium et de zirconium en invoquant les grandes étapes de la transformation : nucléation croissance puis maturation du carbure (voir Chapitre 1).

I. Etude des mécanismes réactionnels

I.1. Le produit final à $\xi = 1$

I.1.1. Système zircone-carbone

Le diagramme de DRX obtenu sur le produit final de la réaction de réduction carbothermique de la zircone est représenté figure 3.1. Celui-ci s'indexe avec une phase carbure de zirconium de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (fiche JCPDS n°00-035-0784). Cependant, la position des pics est décalée vers les grands angles, signature d'une phase carbure sous-stœchiométrique en carbone ou d'une phase de type oxycarbure. Le paramètre de maille, calculé par affinement de Rietveld, est de 4,695 Å. Celui-ci est en accord avec les paramètres de maille obtenus classiquement pour des oxycarbures de zirconium

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

quasi-stœchiométrique ($4,693 < a (\text{Å}) < 4,698$)^[1]. La finesse des raies de diffraction atteste que les cristallites présentent une taille importante, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres et qu'elles sont exemptes de défauts microstructuraux. Par ailleurs l'étroitesse des raies de diffraction indique une très bonne homogénéité de composition du carbure.

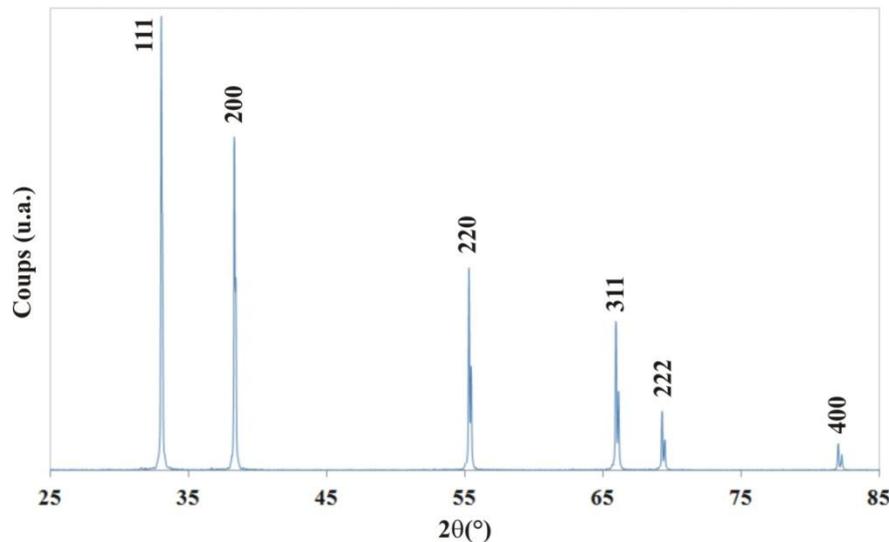


Figure 3.1 : Diagramme DRX du produit final de la réaction entre la zircone et le carbone

La poudre finale se présente généralement sous la forme de particules de 300-500 nm, la distribution de taille étant assez homogène (Figure 3.2). De plus grosses particules peuvent être observées localement (Figure 3.3a). Elles présentent alors une morphologie lobulaire typique qui résulte de la coalescence de particules élémentaires sphériques d'oxycarbures de zirconium (Figure 3.3b). La distribution des franges d'égale épaisseur sur le pourtour des cristallites (flèches figure 3.3a et 3.3b) atteste de leur caractère monocristallin et de leur morphologie arrondie. Leur surface est lisse. L'analyse par EDS obtenue localement en concentrant le faisceau d'électrons sur une particule isolée atteste de la présence ténue de l'oxygène (Figure 3.3c).

Différents clichés de diffraction obtenus par sélection d'aire ont été recueillis selon différents axes de zone en tournant autour d'une rangée commune (Figure 3.4 : cf. flèches et angles). Cette expérience de diffraction permet de reconstruire une partie du réseau réciproque de la structure et d'en déterminer le groupe d'espace. Cette étude (Figure 3.4) confirme le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ déterminé précédemment par DRX. Aucune signature de surstructure (taches supplémentaires) ni de diffusion diffuse n'a été mise en évidence. Les échantillons de poudre finale ne contiennent aucun reliquat de zircone ou de carbone. Cependant, la surface des particules présente parfois une couche discontinue dont la composition est difficilement déterminable par analyse chimique au vu de sa faible épaisseur (Figure 3.3d).

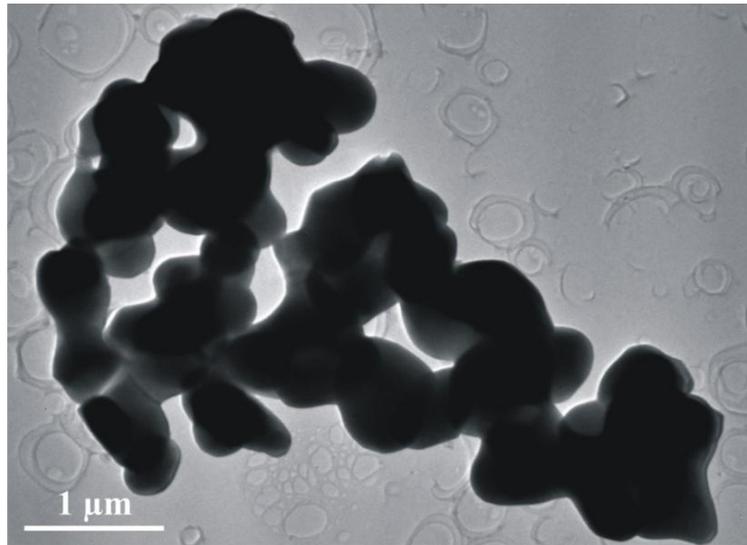


Figure 3.2 : Observation par MET du produit final

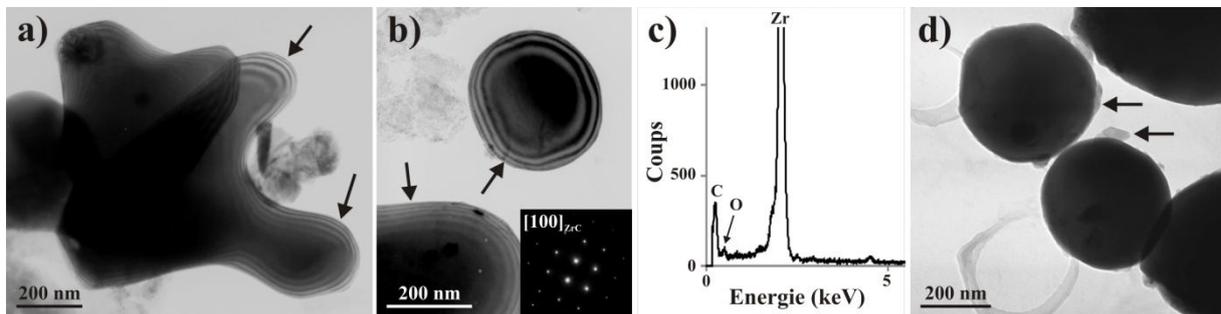


Figure 3.3 : Observations par MET de particules de carbures de zirconium :
 a) Phénomène de coalescence et présence de franges d'égale épaisseur ;
 b) Particules sphériques et franges d'égale épaisseur ;
 c) Analyse EDS ;
 d) Particules présentant des résidus en surface

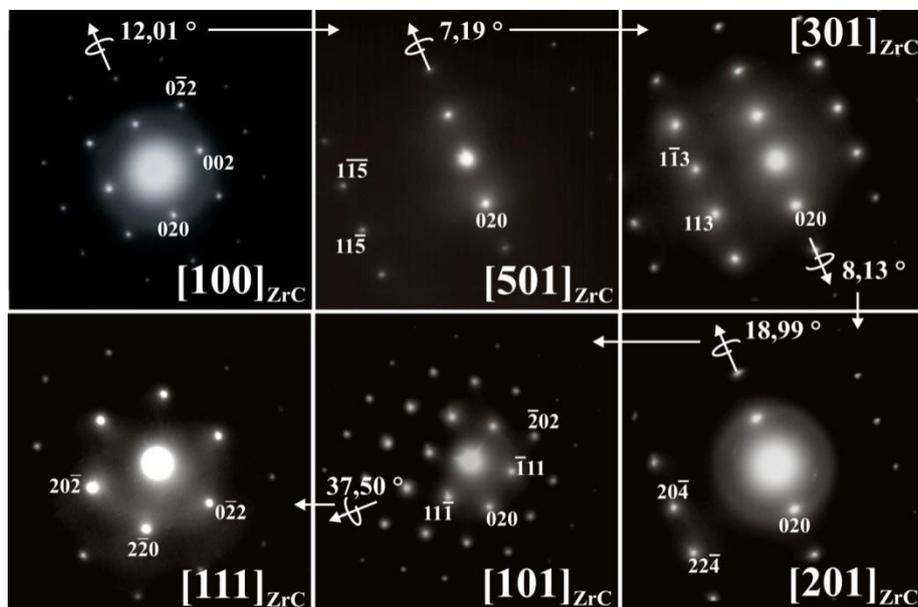


Figure 3.4 : Reconstruction du réseau réciproque de la phase carbure de zirconium

I.1.2. Système hafnie-carbone

Le diagramme de DRX obtenu à partir d'une anticathode de cuivre sur le produit final de la réaction de réduction carbothermique de l'hafnie par le noir de fumée est représenté figure 3.5. Il ne révèle qu'une seule phase présente pouvant être indexée grâce à la fiche JCPDS 00-039-1491 du carbure d'hafnium. En plus des raies caractéristiques du carbure, le diagramme de diffraction montre également des raies de faible intensité se situant aux valeurs d'angles 2θ proches de $31,30^\circ$ et $36,40^\circ$ (Figure 3.5 : zone cerclée). Ces raies correspondent à un signal de diffraction des deux raies principales du carbure d'hafnium diffractant à partir d'un faisceau de rayons X émis par une source de tungstène. La présence de ces raies est due à une « pollution » du rayonnement incident, l'anticathode en cuivre étant fixée sur une pièce en tungstène. Par ailleurs, le dédoublement de raies observé aux grands angles est caractéristique d'un rayonnement bi-chromatique constitué des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre.

Le lot de poudre en fin de réaction ($\xi = 1$) est exempt de particules d'hafnie. En revanche, nos observations montrent que le carbone est excédentaire (Figure 3.6a et 3.6b), ce qui indique que le carbure final est sous-stœchiométrique en carbone. Contrairement à certaines données fournies par la littérature ^[94,154], le carbure stœchiométrique HfC ne peut a priori pas être obtenu en mélangeant les réactants dans des proportions de 3 moles de carbone pour 1 mole d'oxyde.

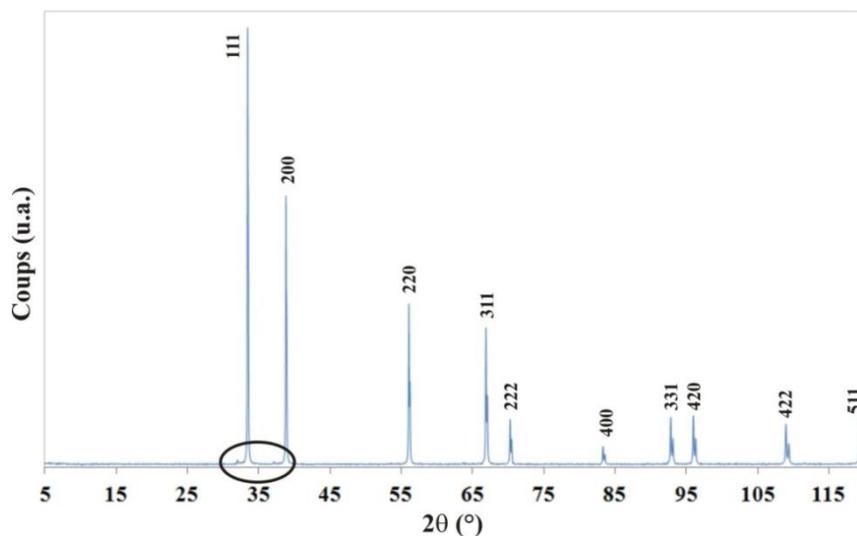


Figure 3.5 : Diagramme DRX du produit final de la réaction entre l'hafnie et le carbone

Bien que la finesse du profil de raie atteste d'une composition chimique homogène de la préparation, deux populations de carbure se distinguent par leurs morphologies (Figure 3.6a). Une partie de la population des cristallites est polygonalisée (Figure 3.6b) tandis que l'autre population présente une morphologie plutôt arrondie (Figure 3.6c). Globalement, la répartition granulométrique

est comprise entre 100 et 400 nm quelle que soit leur morphologie. Les particules isolées sont plutôt automorphes et expriment des faces cristallines tandis que les cristallites situés au sein d'agrégats ont un caractère plutôt xénomorphe. Le caractère automorphe des particules isolées correspond à une réduction de l'énergie de surface des cristallites (plans denses de la structure) tandis qu'au sein des agrégats les transferts de matières liées au pré-frittage des cristallites (début de coalescence) empêchent ce phénomène.

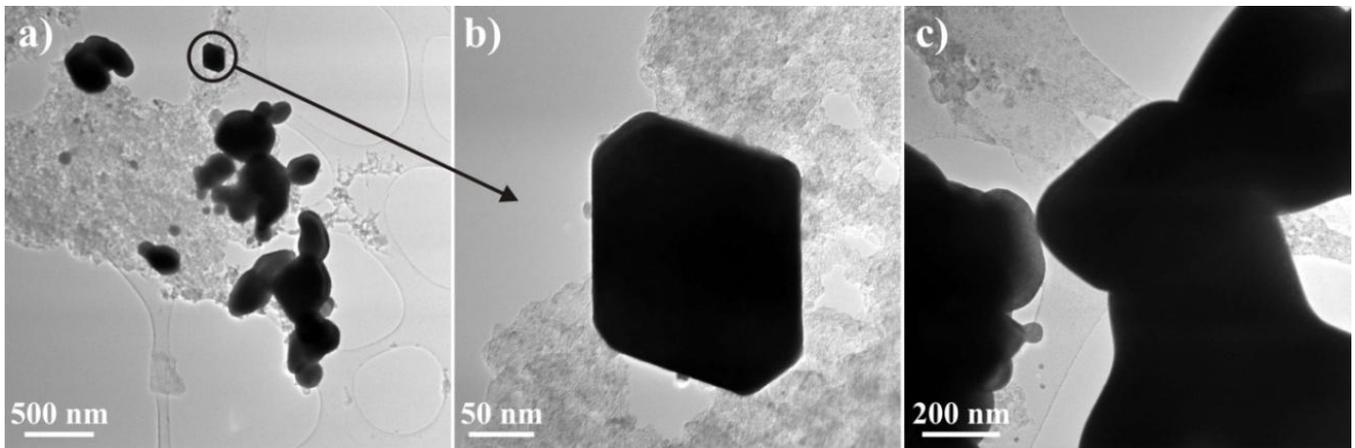


Figure 3.6 : Observations par MET de la poudre de carbure d'hafnium obtenue
 a) Vue générale
 b) Grandissement de la zone cerclée dans a) : particule élémentaire de carbure
 c) Particules de carbure arrondies

L'analyse par diffraction des électrons confirme que ces deux populations présentent le même réseau réciproque correspondant au carbure d'hafnium. Cette étude (Figure 3.7) avait d'une part pour objectif de réaliser une cartographie du réseau réciproque afin de bien identifier les différents diagrammes de diffraction du carbure et d'autre part de rechercher d'éventuelles surstructures pouvant être liées à la mise en ordre de lacunes ou d'oxygènes dans le réseau du carbure. La figure 3.7 montre que les diagrammes de diffraction ne comportent aucune tache de diffraction supplémentaire par rapport au réseau du carbure et qu'ils sont exempts de diffusion diffuse. L'examen en mode imagerie s'est avéré délicat car les cristallites d'oxycarbure sont toujours très sombres, du fait de la valeur élevée du coefficient d'absorption de l'hafnium. Les cristallites semblent ne pas comporter de défauts structuraux mais ce résultat est à considérer avec circonspection.

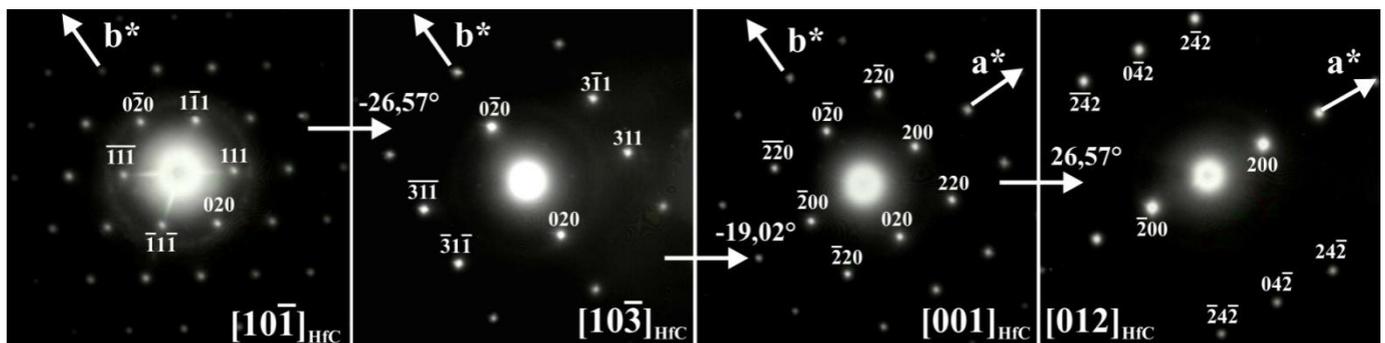


Figure 3.7 : Reconstruction d'une partie du réseau réciproque d'une particule d'oxycarbure d'hafnium

Les études antérieures réalisées au laboratoire^[65] nous avaient laissé supposer que la réduction carbothermique n'était probablement pas une voie de synthèse idéale pour produire des poudres nanométriques d'oxycarbure. Dans le meilleur des cas, les cristallites d'oxycarbure formées atteignent plusieurs centaines de nanomètres. Cependant, de nombreuses études antérieures ont également montré que la taille finale des cristallites de carbure semblait pouvoir être influencée par la microstructure des poudres de départ (dioxyde et/ou carbone). Au cours de cette étude, nous avons donc choisi de tester l'influence de la taille des cristallites de dioxyde sur les mécanismes mis en jeu lors de la carboréduction. Les poudres d'oxyde utilisées jusque là dans le système ZrO_2-C présentaient des grains dont la taille moyenne était comprise entre 200 et 400 nm et dans le cas présent, nous avons choisi de travailler avec une poudre d'hafnie présentant une taille de grains nanométrique (taille moyenne ~ 17 nm : voir chapitre 2). La taille des cristallites de l'oxycarbure d'hafnium est très sensiblement égale à celles des cristallites d'oxycarbure de zirconium obtenues précédemment à partir de poudre de zircone de 200-300 nm. En conséquence, il semble que la taille initiale des cristallites de dioxyde n'influe pas sur la taille finale des oxycarbures.

I.2. Les étapes intermédiaires

I.2.1. Diagrammes de DRX obtenus pour des degrés d'avancement croissants de la réaction : examen comparatif des deux systèmes chimiques.

Les diagrammes de DRX des poudres synthétisées à partir de mélanges zircone-carbone à différents degrés d'avancement ξ sont regroupés figure 3.8 tandis que ceux obtenus avec le système hafnie-carbone font l'objet de la figure 3.9. Pour des raisons qui seront exposées ultérieurement, ces derniers (Figure 3.9) sont normés sur la raie (113) d'un étalon interne d' Al_2O_3 , qui a été ajouté aux poudres d'oxycarbure avant acquisition des données.

Dans les deux systèmes chimiques, l'intensité des pics de la phase oxyde ($\xi = 0$) diminue lorsque l'avancement de la réaction augmente, ceci au profit d'une augmentation d'intensité des pics de la phase carbure ($\xi = 1$). L'oxyde est donc progressivement consommé, jusqu'à disparaître totalement au-dessus de $\xi = 0,7$.

Au cours de la réaction entre zircone et carbone, une raie de diffraction supplémentaire apparaît vers $2\theta = 30,26^\circ$ entre $\xi = 0,2$ et $\xi = 0,8$ (Figure 3.8). Son intensité étant très faible, il est impossible de déterminer s'il s'agit du pic (100) de la phase tétragonale ou bien du pic (111) de la zircone cubique. Il peut cependant être supposé qu'il s'agisse de zircone tétragonale, qui se formerait lors du traitement thermique vers $1200^\circ C$ et qui serait stabilisée par effet de taille, de nombreuses cristallites de zircone ayant diminué de taille lors de la réaction, ou par insertion de carbone dans le réseau, comme cela a déjà été suggéré auparavant³.

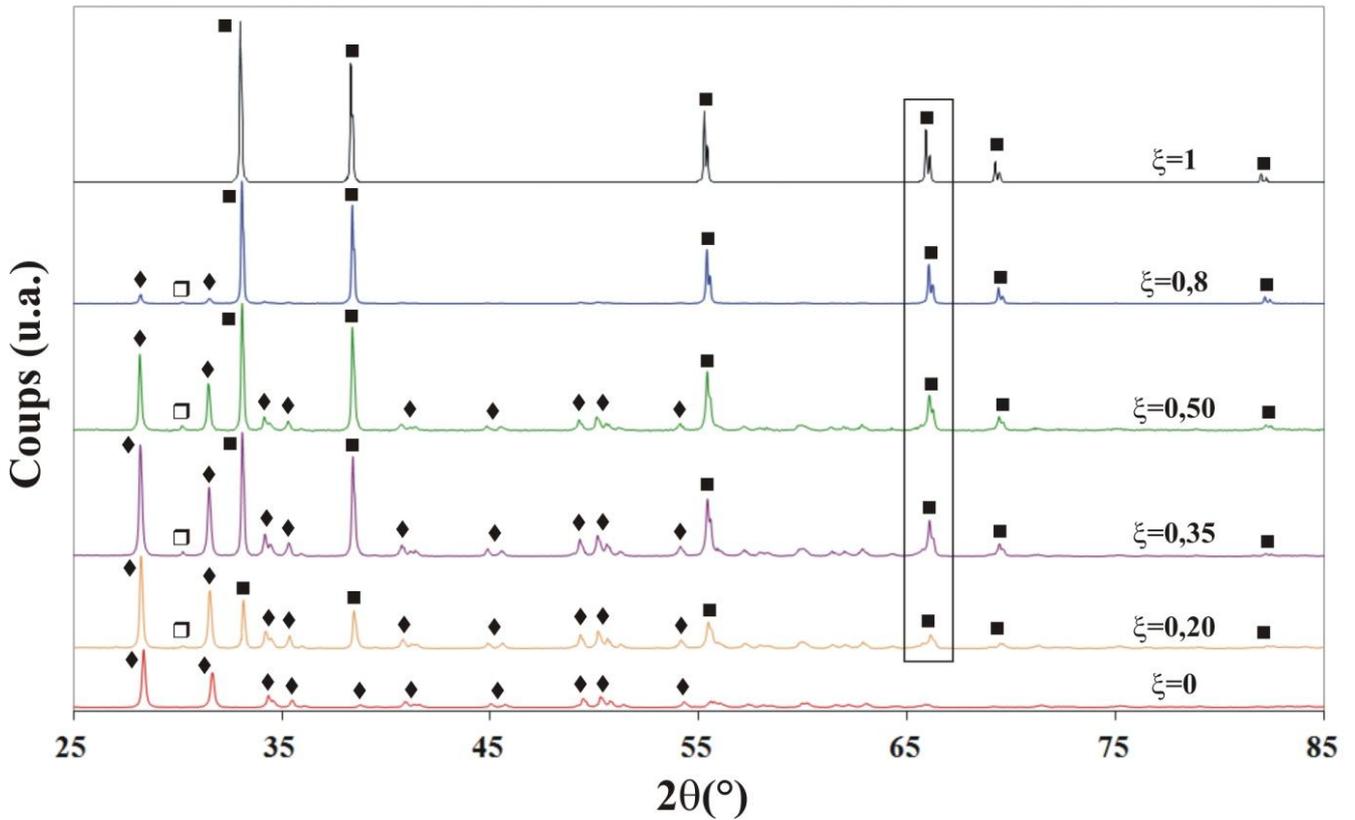


Figure 3.8 : Diagrammes DRX des poudres synthétisées à différents avancements de la réaction (■ : Carbure de zirconium, ◆ : Zirconite monoclinique, □ : Zirconite tétragonale)

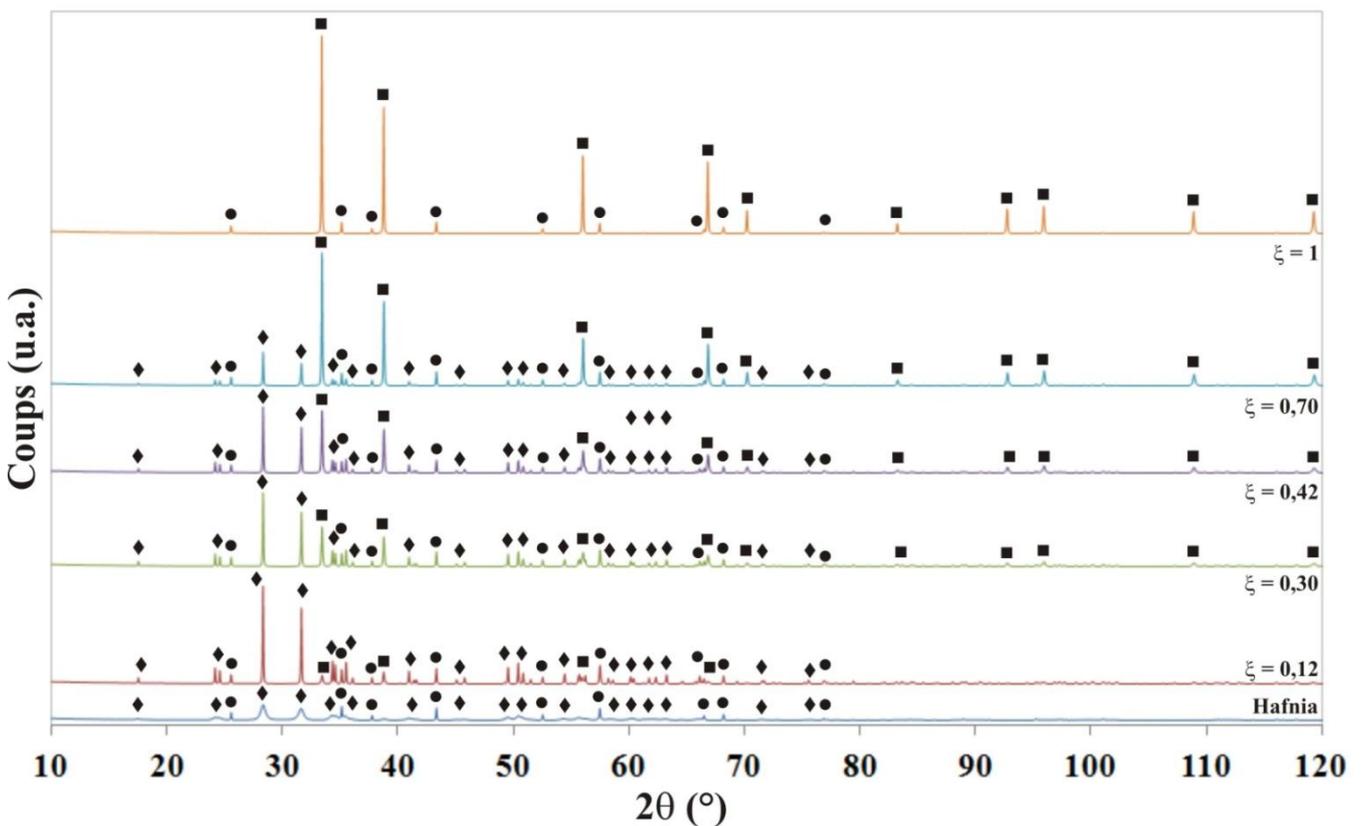


Figure 3.9 : Ensemble des diagrammes de DRX obtenus pour différents avancements de réaction (◆ : hafnie monoclinique ; ■ : carbure d'hafnium ; ● : alumine)

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

L'affinement des paramètres de maille de la phase oxycarbure est réalisé pour tous les échantillons au sein desquels cette phase est présente afin de définir l'évolution de son paramètre de maille en fonction de l'avancement ξ .

Dans le cas du système hafnie-carbone, la figure 3.10 représente l'évolution de la raie (111) des diagrammes obtenus pour les différents avancements. Elle montre le bon accord entre le diagramme expérimental (ligne en pointillés) et la simulation du diagramme par la méthode Le Bail (cf. chapitre 2) à l'aide du logiciel Fullprof (trait continu). Cette raie s'affine au cours de la réaction.

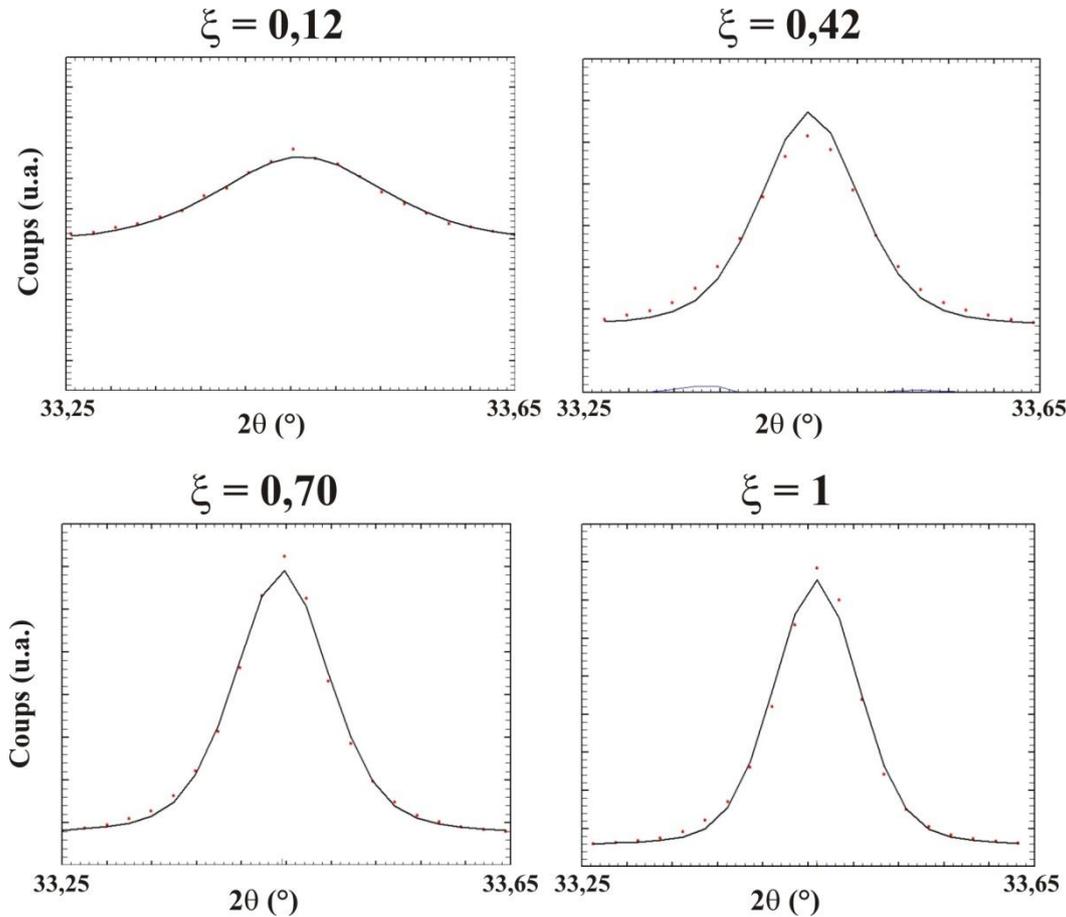


Figure 3.10 : Modélisation de la raie (111) de l'oxycarbure d'hafnium par le logiciel Fullprof

Dans le cas du système zircone-carbone, un agrandissement des diagrammes de DRX des phases carburées permettant d'observer plus en détail le pic (311) de la phase oxycarbure de zirconium est proposé figure 3.11. Il montre que cette réflexion de la phase oxycarbure se décale vers les faibles angles lorsque l'avancement de la réaction augmente (cf. flèches). Si cette tendance est assez faible entre $\xi = 0,2$ et $\xi = 0,8$, elle devient beaucoup plus importante ensuite. Ce décalage des raies de diffraction est également observé dans le système hafnie-carbone, mais de façon moindre. Ces phénomènes étant exacerbés aux grands angles (cf. Chapitre 2) il a été nécessaire d'observer le pic (511) de la phase oxycarbure d'hafnium afin de mieux le visualiser (Figure 3.12).

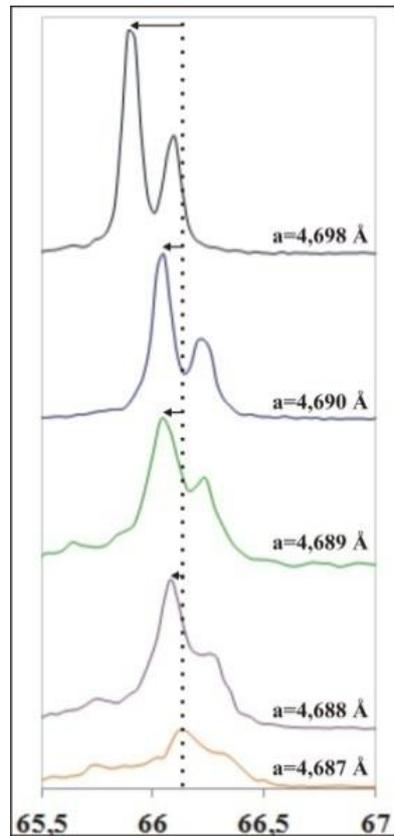


Figure 3.11 : Agrandissement sur le pic (311) de la phase oxycarbure de zirconium du diagramme DRX des produits synthétisés

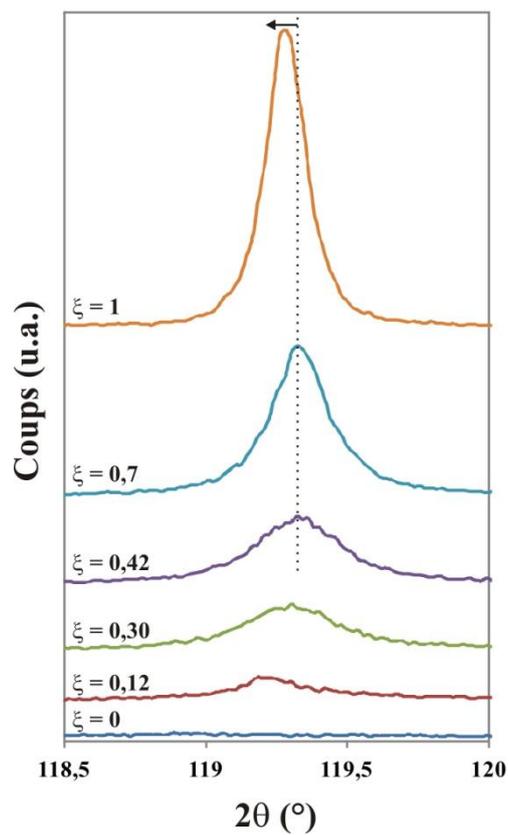


Figure 3.12 : Evolution du profil de la raie (511) de la phase oxycarbure d'hafnium en fonction de l'avancement de la réaction

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

En plus du phénomène de déplacement des raies de diffraction avec l'avancement ξ , la figure 3.12 montre que les pics correspondant aux faibles valeurs d'avancement sont particulièrement larges. Outre une taille de particules faible, cet élargissement des raies pourrait traduire une hétérogénéité locale de composition. Il est par ailleurs à noter que dans le système chimique hafnie-carbone les raies de diffraction s'affinent lorsque ξ augmente. La même constatation peut être faite sur le système zircone-carbone (Figure 3.11) dans lequel les oxycarbures formés entre $\xi = 0,2$ et $\xi = 0,8$ présentent tous des raies de diffraction particulièrement larges. En effet, pour les faibles degrés d'avancement le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ n'est pas bien séparé, en raison d'une largeur à mi-hauteur importante des raies de diffraction. La singularisation des raies au sein de ce doublet s'affirme de façon régulière lorsque l'avancement augmente. Ici encore, l'affinement des raies de diffraction suppose soit un grossissement des cristallites soit une homogénéité accrue de leur composition chimique. Les observations par MET devraient permettre de préciser les phénomènes à l'origine de cet élargissement des raies de diffraction pour les faibles valeurs de ξ .

La figure 3.13a présente l'évolution de la valeur du paramètre de maille de la phase oxycarbure en fonction de l'avancement pour les deux systèmes. Dans le cas du système zircone-carbone (en bleu), ce paramètre varie très peu jusqu'à $\xi = 0,8$, ce qui signifie que le produit est assimilable en première approximation à un composé défini qui constitue un intermédiaire réactionnel dans la réaction. Nos résultats confirment les résultats obtenus précédemment par Mathieu Gendre lors de sa thèse^[83] : dans le système zircone-carbone, la réduction carbothermique procède en deux étapes successives correspondant dans un premier temps à l'établissement d'une phase oxycarbure intermédiaire dont la composition avait été déterminée comme $ZrC_{0,89}O_{0,07}\square_{0,04}$ (\square représentant des lacunes), puis dans un second temps à une maturation du carbure accompagnée par une augmentation importante du paramètre de maille après $\xi = 0,8$. L'augmentation de ce paramètre en fin de réaction ($\xi \geq 0,8$) est étroitement corrélée à l'évolution de la composition chimique de l'oxycarbure. Comme il a déjà été suggéré^[83], cette augmentation progressive est liée à la substitution de l'oxygène par le carbone sur le site octaédrique de l'oxycarbure, les rayons atomiques de ces espèces étant respectivement $r_O = 0,67\text{Å}$, $r_C = 0,74\text{Å}$.

A l'opposé, pour le système hafnie-carbone, le paramètre de maille évolue très peu tout au long de la transformation. En effet, l'amplitude de variation du paramètre de maille de l'oxycarbure d'hafnium ($\Delta \approx 0,003\text{Å}$) est beaucoup plus faible que celle de l'oxycarbure de zirconium ($\Delta \approx 0,064\text{Å}$), quelques millièmes d'angströms dans un cas quelques centièmes dans l'autre. Cette tendance se retrouve également dans les données publiées par Constant *et al.*^[155,156] (voir la figure 3.13b). La faible évolution de la valeur du paramètre de maille semble indiquer que l'oxycarbure acquiert quasiment sa composition finale dès le début de la réaction et qu'ensuite sa composition n'évoluerait pas au-delà de 10% de la composition originelle en carbone.

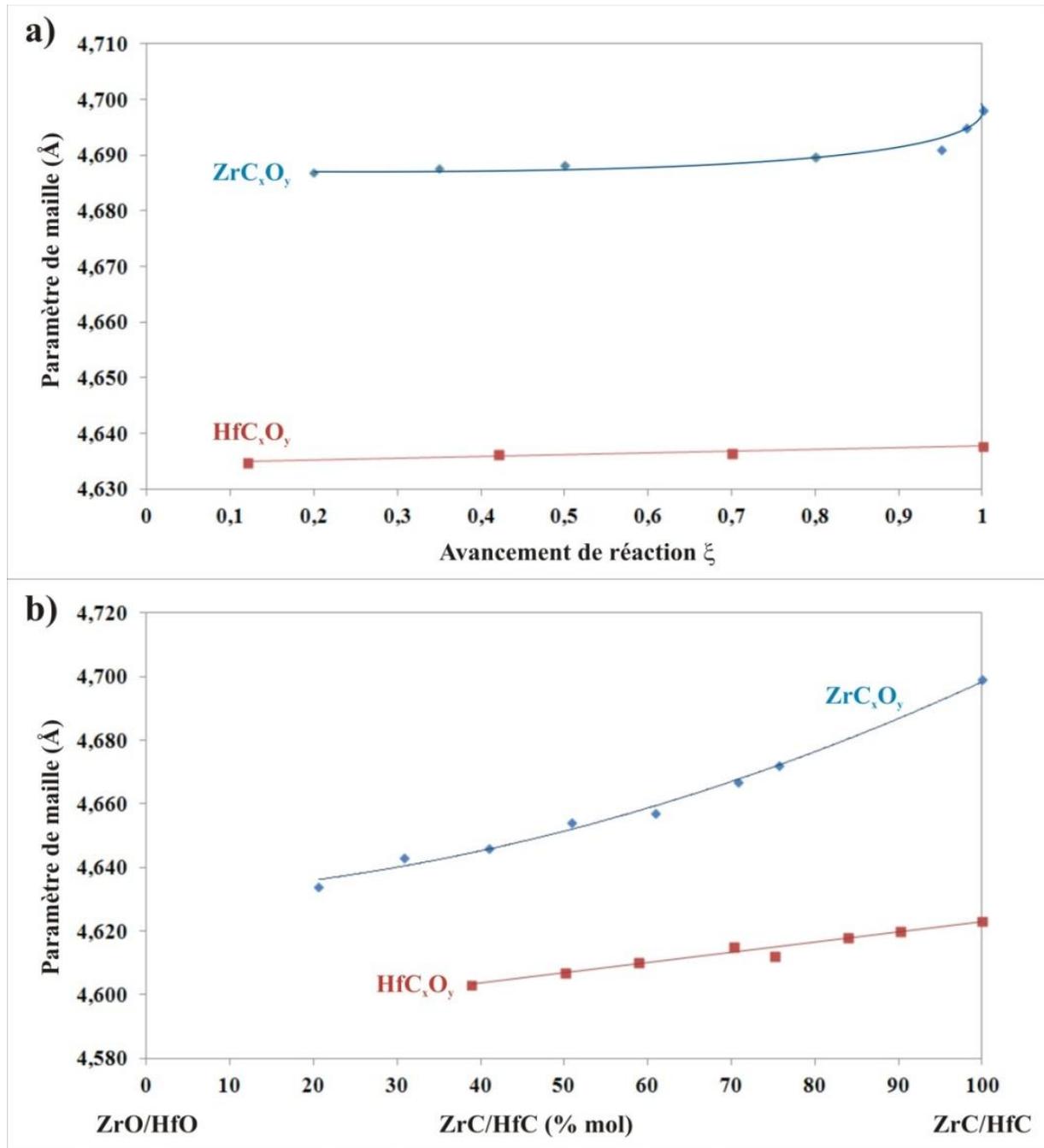


Figure 3.13 : Evolution du paramètre de maille des oxycarbures de zirconium et d'hafnium en fonction :
 a) de l'avancement de la réaction ;
 b) de la composition de l'oxycarbure (d'après ^[155,156])

Contrairement au système ZrO_2-C , pour lequel un mécanisme en deux étapes est proposé, il semblerait que l'évolution linéaire du paramètre de maille de l'oxycarbure d'hafnium traduise un mécanisme en une seule étape durant laquelle la composition chimique de celui-ci varie très peu. Cette observation pourrait plaider pour un domaine de solubilité limité de l'oxygène au sein de la structure de l'oxycarbure.

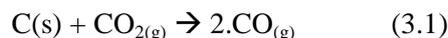
I.2.2. Déstabilisation des réactifs

Les nombreuses observations de microscopie effectuées sur les différents échantillons n'ont jamais permis d'observer le carbure au contact du carbone et de la phase oxyde. Le contact entre les deux réactants est donc non-réactif dans les deux systèmes. Cet argument conforte les conclusions des études précédentes menées sur la carboréduction de la zircone^[80], les auteurs ayant suggéré que la réaction procède *via* une réaction solide-gaz plutôt que solide-solide.

I.2.2.1 Déstabilisation du noir de fumée

Des balles de carbone, regroupées sous forme de grappes, sont observées à gauche de la figure 3.14a. Celles-ci sont similaires aux sphères présentes dans le noir de fumée avant réaction : elles ont un diamètre similaire (200-250 nm) et leur surface est particulièrement lisse (Figure 3.14b). On retrouve à leur voisinage des particules d'oxycarbures (particules sombres en bas au centre de la figure 3.14a). Dans la zone cerclée à droite de la figure 3.14a, le carbone semble avoir subi une forte déstabilisation. La taille des balles a alors fortement réduit et la surface de celles-ci est maintenant très modifiée, la géométrie des couches de carbone étant très perturbée en surface (Figure 3.14c), signature d'une réaction mettant en jeu ce carbone.

Au contact avec du dioxyde de carbone environnant ce carbone s'oxyde selon l'équilibre de Boudouard (Equation 3.1) :



Comme il a été montré dans la littérature^[35], cette réaction constitue l'étape limitante de la réduction carbothermique. La déstabilisation du carbone est gouvernée par la désorption du dioxyde de carbone à la surface des balles de carbone et l'avancement global de la réaction de carboréduction correspond à celui de cette désorption. Cet équilibre de Boudouard permet la régénération du monoxyde de carbone utilisé dans la réduction de la phase oxyde.

I.2.2.2 Déstabilisation de la phase oxyde

Dans le système HfO₂-C, la taille des cristallites d'hafnie augmente brusquement dès le début de la réaction ($\xi = 0,12$) pour atteindre quelques centaines de nanomètres (de 100 à 400 nm : Figure 3.15b). L'échantillon $\xi = 0,12$ ayant été obtenu sans maintien en température à 1650°C, cela signifie que cette croissance brutale des cristallites d'oxyde s'est produite au cours de la montée en température du four avant d'avoir atteint le pallier. Ce grossissement est très probablement causé par un phénomène de coalescence des particules élémentaires au sein des agrégats car la taille des cristallites à $\xi = 0,12$ correspond alors à celle des agrégats de départ.

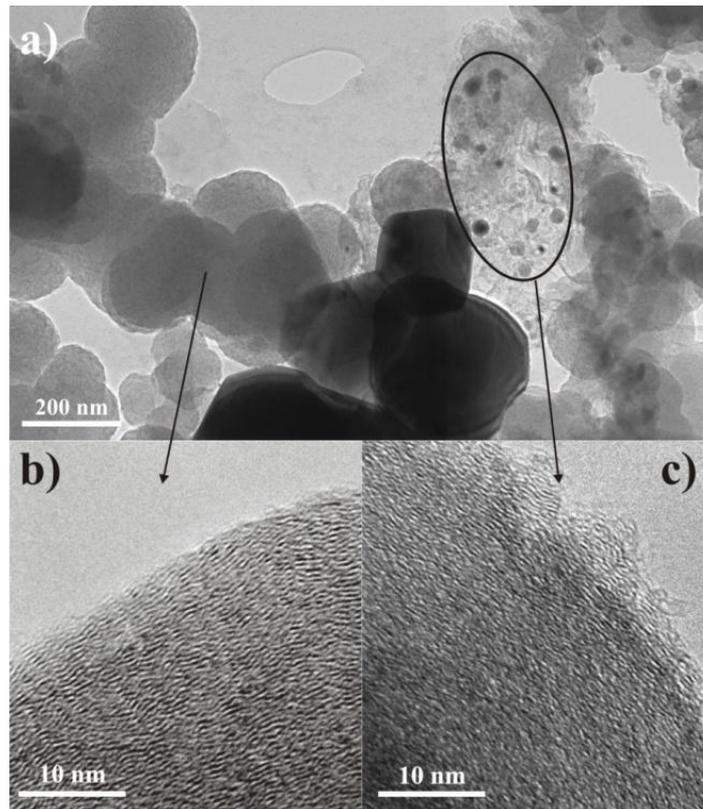


Figure 3.14 : Observations MET du carbone non-déstructuré et détroué
a) Vue générale
b) Surface d'une particule de carbone non-déstructurée
c) Surface d'une particule de carbone détrouée

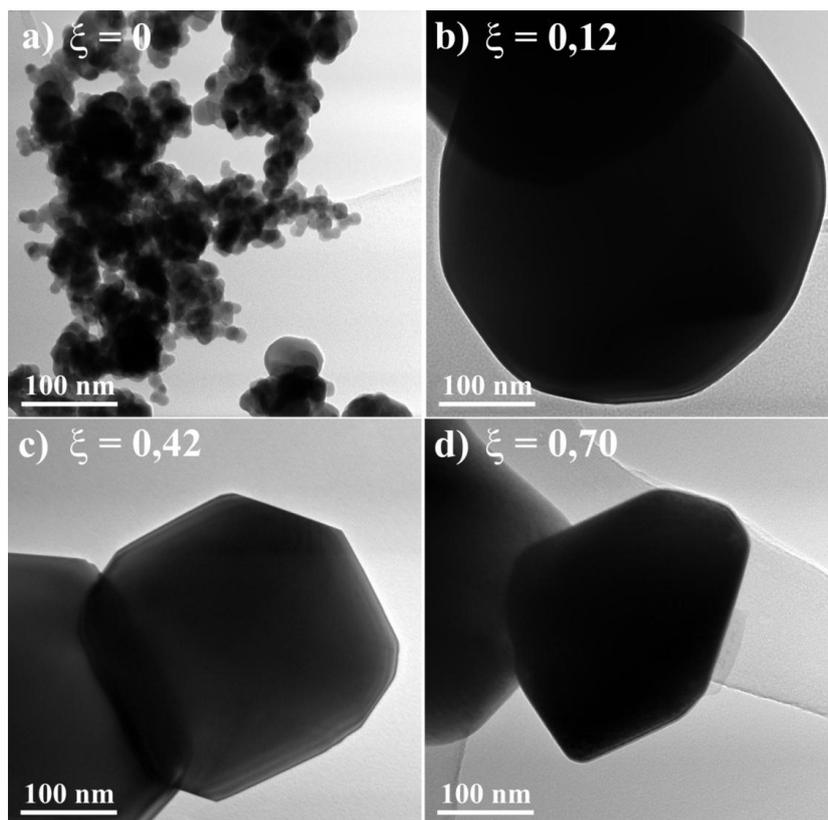


Figure 3.15 : Evolution de la phase hafnia en fonction de l'avancement
a) $\xi = 0$; b) $\xi = 0,12$; c) $\xi = 0,42$; d) $\xi = 0,70$

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zirconie et de l'hafnie

Ces résultats montrent que contrairement à ce qui semble parfois invoqué dans la littérature, l'influence de la taille initiale des cristallites d'oxyde pourrait jouer un rôle mineur sur les mécanismes conduisant à la formation des oxycarbures et donc à leur taille de cristallites. En effet, les phénomènes de coalescence que nous avons observés lors de l'élévation en température du four conduisent très rapidement à la formation de cristallites de dioxyde de taille importante. La stabilisation thermodynamique par minimisation de l'énergie de surface l'emporte donc au début sur la déstabilisation du dioxyde. Ceci s'explique probablement par le fait que l'équilibre de Boudouard n'a alors pas produit une pression partielle suffisante de monoxyde de carbone (P_{CO}) pour initier la transformation. Par la suite, la taille des cristallites de dioxyde d'hafnium diminue alors progressivement au fil de la réaction (Figure 3.15c,d) pour atteindre une valeur comprise entre 100 et 250 nm (Figure 3.15b) à un avancement $\xi = 0,70$.

Les particules d'hafnie acquièrent également un caractère automorphe lors du passage d'un avancement $\xi = 0,12$ à $\xi = 0,42$, comme le montre la figure 3.16.

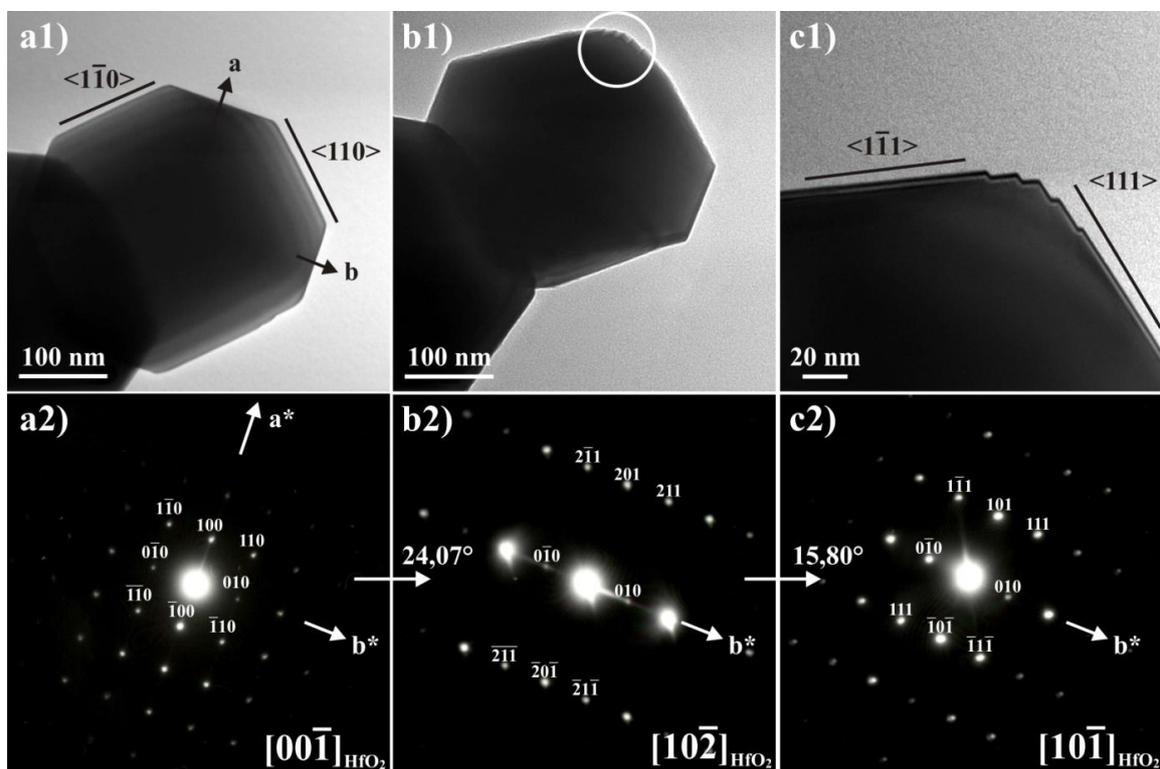


Figure 3.16 : Observations par MET d'une particule d'hafnie sous différentes orientations, et clichés de diffraction des électrons associés

Les images de la cristallite (Figure 3.16a1, b1 et c1) ont été prises en condition d'axe de zone correspondant aux diagrammes de diffraction associés (Figure 3.16a2, b2 et c2). La figure 3.16a1 montre la cristallite vue selon l'azimut $[00\bar{1}]$, les faces cristallines (100) et (010) étant redressées. Les deux autres faces qui ont leur trace projetée selon des directions de type $\langle 110 \rangle$ ne sont pas redressées comme en atteste la présence de franges d'égale épaisseur. Une rotation autour de la rangée b^* du réseau réciproque de l'hafnie a permis de les redresser (Figure 3.16c1) et montre que le deuxième type

de face cristalline exprimé par l'hafnie est de type (111). Ces faces (111) comportent des marches cristallines composées par une combinaison des deux familles de plans délimitant les faces cristallines, à savoir (111) et ($\bar{1}\bar{1}$). La figure 3.16b1 correspond à une image sur laquelle les marches cristallines sont encore non redressées, ce qui permet de les observer en 3D (zone cerclée sur la figure 3.16b1).

Dans le système ZrO_2 -C, les observations conduisent à des résultats très similaires. La reconstruction par diffraction des électrons du réseau réciproque d'une particule de zircone atteste de la symétrie monoclinique déterminée précédemment par DRX, à savoir un groupe d'espace $P2_1/c$. Aucune signature de surstructure ni de diffusion diffuse ne pouvant être mise en évidence dans les différents clichés obtenus, il est conclu que le carbone ne semble pas pouvoir diffuser au sein des cristaux de zircone. Ce résultat est confirmé par analyse EDS, aucune trace de carbone n'ayant été mise en évidence. La plupart des cristaux de zircone acquièrent une morphologie particulière au cours de la réduction carbothermique. En effet, les particules initialement xénomorphes (*cf.* Chapitre 2) deviennent automorphes, c'est-à-dire qu'elles expriment des faces cristallines du réseau (Figure 3.17a). Les faces les plus généralement représentées sont de type (111), ($11\bar{1}$), (100), (010) et (001).

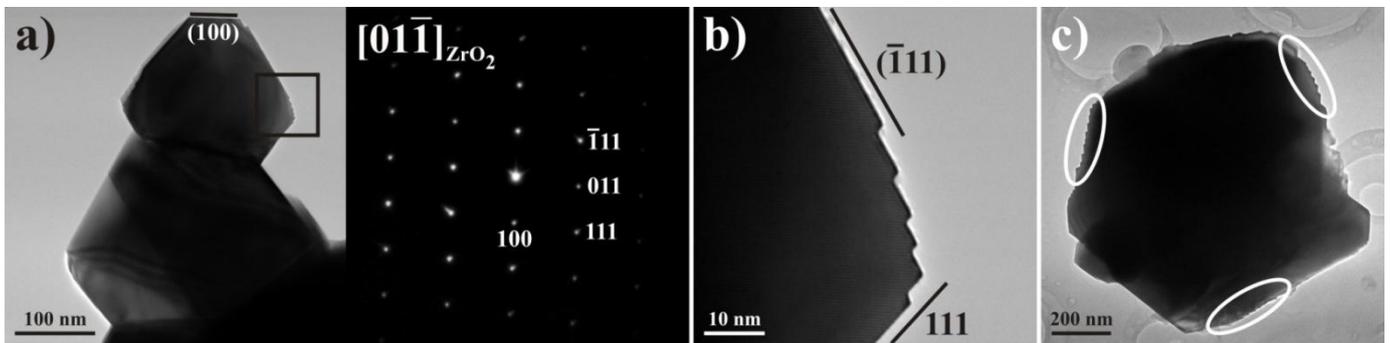


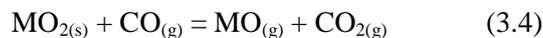
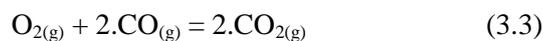
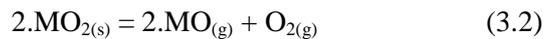
Figure 3.17 : Observations par MET de zircone en début de réaction
a) Particules automorphes et diagramme électronique associé pour un avancement de 0,35
b) Grandissement de la zone encadrée dans a)
c) Particule présentant des marches cristallines pour un avancement de 0,2

Le fait que les faces cristallines exprimées dans les deux dioxydes soient équivalentes s'explique aisément par le fait que ZrO_2 et HfO_2 sont deux structures isotypes. En effet, les faces cristallines observées dans ces deux types de cristaux sont les plus stables des structures de ces deux oxydes^[157]. Leur formation pourrait donc être attribuée à un phénomène de minimisation de l'énergie de surface des cristaux. Il faut cependant noter que dans les deux systèmes étudiés, ces faces cristallines présentent à leurs extrémités des marches de quelques nanomètres d'épaisseur (Figure 3.16c1 et Figure 3.17b et c). Ces marches sont observées dès un avancement de 0,2 (Figure 3.17c) et sont caractéristiques d'un phénomène opérant en tout début de réaction. Elles ressemblent à des bordures de croissance. En effet, dans le cas d'une croissance cristalline, le déplacement de ces dernières sous l'influence de l'apport de matière permet la croissance du cristal, les liaisons chimiques fortes entre atomes de la structure s'établissant en front de ces marches. Cependant dans le cas présent, les cristaux de HfO_2 ou de ZrO_2 ne poussent pas mais au contraire se déstabilisent.

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zirconie et de l'hafnie

La compréhension de la présence de ces marches cristallines suppose de prendre en considération la structure cristalline fine de ces composés. Il faut en effet souligner que les plans (111), (11 $\bar{1}$), (100), (010) et (001) constituent tous un empilement alterné de couches d'atomes d'oxygène ou de couches de cations (Zr ou Hf) selon une direction normale à ces plans. En milieu réducteur de monoxyde de carbone (apporté par l'équilibre de Boudouard, Equation 3.1), les liaisons Zr-O/Hf-O sont facilement détruites et un départ d'oxygène par formation de dioxyde de carbone a lieu. Ce processus est possible lorsque ce sont les atomes d'oxygène qui constituent la surface du cristal. Cependant, lorsque la couche de cations reste seule en surface du cristal, elle agit comme une couche inerte, le métal ne pouvant être réduit. Il est alors vraisemblable que cette couche de cations externe protège la couche d'oxygène sous-jacente rendant la rupture des liaisons Zr-O et Hf-O impossible. Le processus de déstabilisation des particules d'oxyde s'arrêterait alors. Le mécanisme de déstabilisation ne pourrait alors se poursuivre qu'à l'aplomb des marches observées à la surface des cristaux (Figure 3.17b et Figure 3.16c1). En atmosphère réductrice, la progression des marches à la surface du cristal permettrait alors la libération des éléments constitutifs du cristal dans l'atmosphère gazeuse (P_{CO} élevée).

Dans les conditions expérimentales calculées pour le système zirconie-carbone ($T = 1750^{\circ}C$, $P_{CO} \approx 3 \cdot 10^4$ Pa), la libération de la matière se ferait sous forme de monoxyde de zirconium qui est la forme la plus stable dans le milieu gazeux environnant (cf. diagramme de volatilité Chapitre 1). En généralisant aux deux systèmes, la réduction de la phase oxyde peut alors se résumer aux équations suivantes :



En résumé, les marches observées à la surface des cristallites sont l'analogie de bordures de croissance, mais alors que ces marches cristallines se déplacent dans le sens prograde lors de la croissance du cristal, elles migrent dans le sens rétrograde lors de la déstabilisation d'un cristal (Figure 3.18). C'est la migration des marches cristallines qui confère le caractère automorphe aux cristaux d'oxyde qui expriment alors les plans parallèles au sens de migration des marches cristallines.

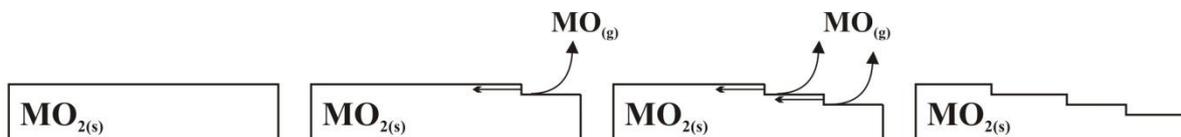


Figure 3.18 : Schéma de la déstabilisation de la phase oxyde par migration de marches cristallines

Outre ces marches cristallines, les cristallites de zirconite semblent posséder des défauts planaires de type $(11\bar{1})$ (cf. flèches figure 3.19a et transformée de Fourier figure 3.19b). Ces défauts ne correspondent pas aux macles de la zirconite qui affectent uniquement les plans de base de la structure et les plans de type $\{110\}$, (100) , (001) . Par ailleurs, la diffraction des électrons montre qu'il n'y a pas de dédoublement de taches pouvant laisser supposer une quelconque désorientation entre les blocs séparés par les défauts. Il pourrait s'agir de défauts dus à une sous-stœchiométrie en oxygène. Ceci irait alors dans le sens de Berger *et al.*^[158] qui proposent dans leur mécanisme de réduction carbothermique de la zirconite une étape préliminaire de formation d'une zirconite sous-stœchiométrique selon l'équation 3.5 :

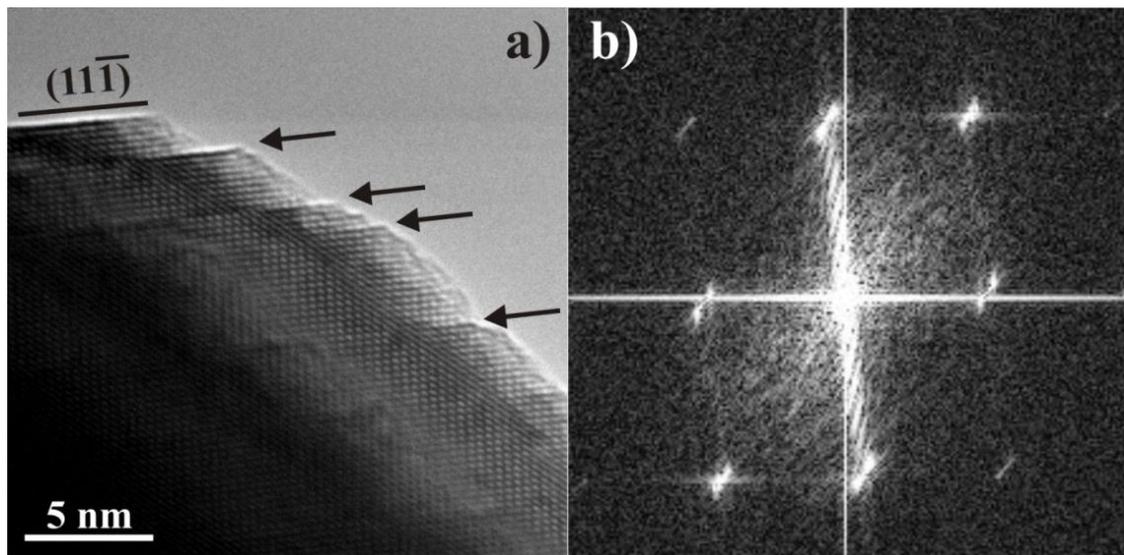
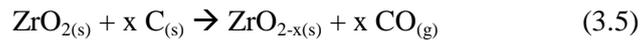


Figure 3.19 : a) Image haute-résolution par MET de défauts plans dans la zirconite
b) Transformée de Fourier de a)

Cependant, un départ localisé d'oxygène à l'aplomb de ces défauts plans conduirait inmanquablement à une réorganisation des polyèdres de coordinance le long de ces fautes, comme c'est généralement le cas pour des défauts de Wadsley affectant les solides sous stœchiométriques en oxygène. Il convient de citer à titre d'exemple les défauts plans dans TiO_{2-x} qui sont à l'origine de la sous stœchiométrie dans les phases de Magnéli de type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Cependant dans le cas de la zirconite, l'établissement de ce type de faute semble improbable. En effet, la création de lacunes d'oxygène ordonnées le long de ces plans conduirait à un abaissement de la coordinance du zirconium de [7] à [6], voire à une coordinance moindre. Or, la coordinance du zirconium dans la phase monoclinique ne peut qu'augmenter avec l'élévation de température (coordinance [8] dans la phase tétragonale).

Une étude complémentaire a été entreprise avec le TEM-STEM JEOL 2100F afin de tenter de comprendre l'origine de ces défauts. La figure 3.20 montre un cristal présentant à la fois les marches en surface de la cristallite et de nombreux défauts parallèles aux plans (100) , $(\bar{1}11)$ et (111) de la

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

structure. La figure 3.21a montre une image haute résolution obtenue sur la partie encadrée de la vue générale faisant l'objet de la figure 3.20a tandis que la figure 3.21b représente la même région en mode HAADF (fond noir annulaire). Il est intéressant de noter que ces marches sont en relation avec les défauts qui se prolongent vers l'intérieur du cristal (cf. flèche Figure 3.21a). Le motif observé dans la figure 3.21b s'interprète aisément avec le modèle structural de la zircone monoclinique selon l'axe de zone [011], les taches blanches correspondant à la position des atomes de zirconium (Figure 3.21b et 3.21c). Il est à souligner que ce motif reste inchangé lorsque l'on passe de part et d'autre du défaut dont la position est repérée par des flèches sur la figure 3.21b. Cela confirme la continuité de la structure et ainsi qu'aucune désorientation n'est mise en évidence entre les deux domaines cristallins situés des deux côtés du défaut. Il est également à souligner que la partie du cristal située dans la partie supérieure, c'est-à-dire celle située en périphérie du cristal, présente une intensité plus faible que la partie sous-jacente, ce qui indique qu'elle est moins épaisse. Cette différence d'épaisseur est également clairement mise en évidence dans l'image stigmatique haute résolution (Figure 3.21a) qui montre que le contraste change de façon cardinale de part et d'autre du défaut et ce pour une même valeur de sous-focalisation. Cette différence d'épaisseur et la constance de l'orientation au sein du cristal démontre que nous avons affaire à un cristal en terrasses, les défauts orientés parallèlement aux plans (100), $(\bar{1}11)$ et (111) de la structure pouvant être assimilés à des marches cristallines en bordure de terrasses (modèle TLK - voir figure 3.20b). Ce résultat explique la raison pour laquelle les marches cristallines situées à la périphérie des cristallites sont en continuité avec les défauts se propageant vers l'intérieur du cristal, car il s'agit en réalité du même défaut qui change de direction. Il est à noter que dans l'image haute résolution (Figure 3.21a) le motif structural observé entre deux défauts est constant, ce qui atteste du fait que l'épaisseur du cristal est uniforme et ce résultat confirme l'interprétation d'une différence d'épaisseur d'une terrasse à l'autre.

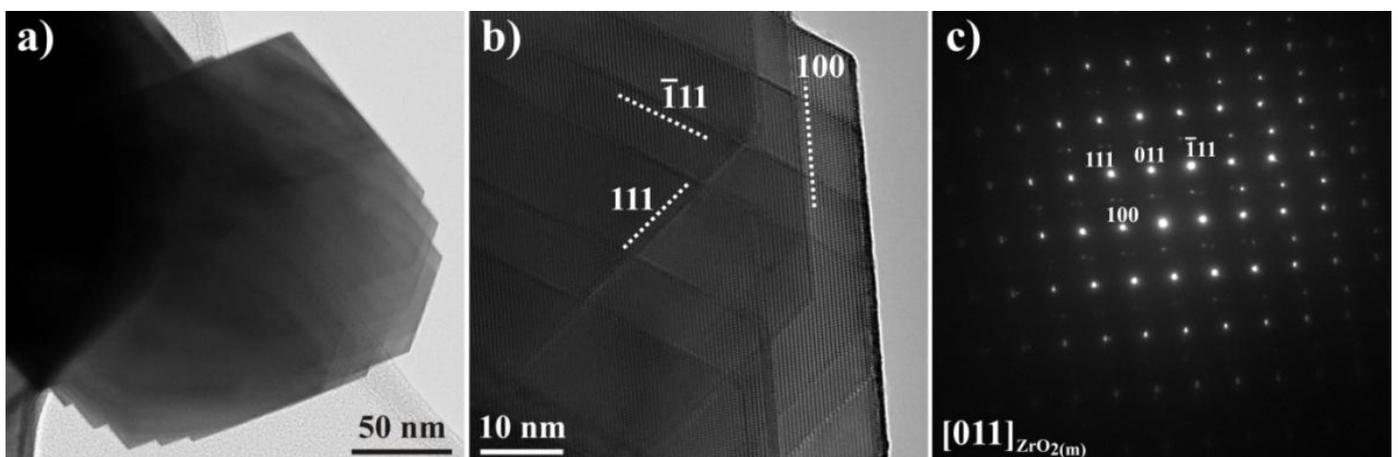


Figure 3.20 : Observations par MET d'un cristal présentant des défauts plans
a) Vue générale du cristal
b) Image haute-résolution
c) Diagramme de diffraction des électrons associé

Le cliché de diffraction des électrons de la figure 3.20c présente des tâches de diffraction supplémentaires (doublets de taches de faible intensité) dans la zone de Laue d'ordre zéro par rapport au réseau indexé à l'aide de l'axe de zone $[011]$ de la zirconie monoclinique. Ces taches supplémentaires sont particulièrement visibles en haut et à droite du cliché de diffraction, ce qui laisse supposer qu'elles proviennent d'un domaine diffractant désorienté par rapport à l'axe de zone $[011]$, vraisemblablement à cause de l'effet de l'angle bêta de la structure monoclinique. Il est alors fort possible que ces taches soient induites par un effet de maillage dont le plan de type $\{110\}$ serait perpendiculaire au faisceau d'électrons.

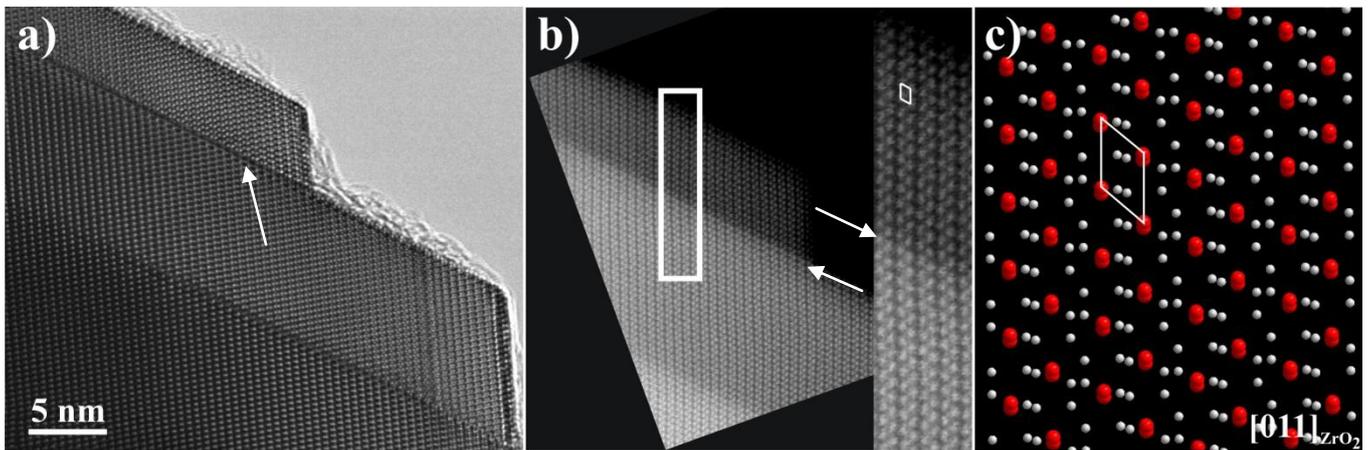


Figure 3.21 : Imagerie METHR (a) et en fond noir annulaire (b) d'une partie de cristal de zirconie contenant des défauts plans, c) Structure de la zirconie selon l'axe $[011]$ (rouge : zirconium, gris : oxygène)

I.2.2.3 Nucléation/croissance des oxycarbures

Dans les deux systèmes, les régions dans lesquelles le carbone est déstabilisé (voir Figure 3.14a) sont ponctuées de petites particules au contraste très sombre (Figure 3.22a et Figure 3.23a). Un agrandissement permet de se rendre compte que celles-ci présentent une structure de type « core-shell », avec un cœur sombre entouré d'une couche au contraste moins prononcé, mais cependant plus fort que celui du carbone (noir de fumée et membrane) (Figure 3.22b : cercles et Figure 3.23b).

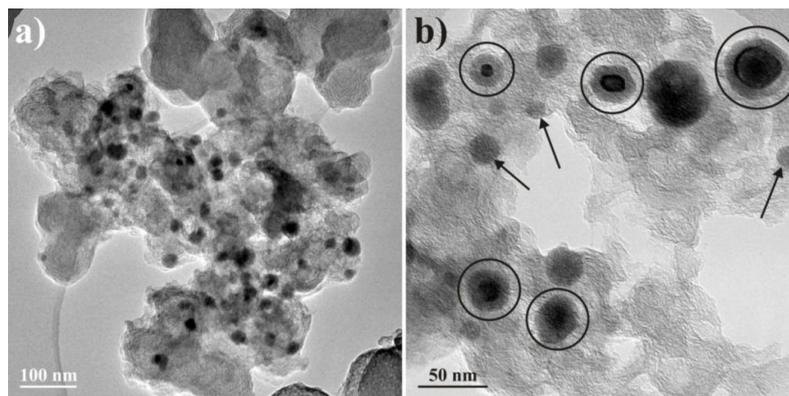


Figure 3.22 : Observations MET des nucléi de produit de réaction entre zirconie et carbone
a) Vue générale
b) Agrandissement

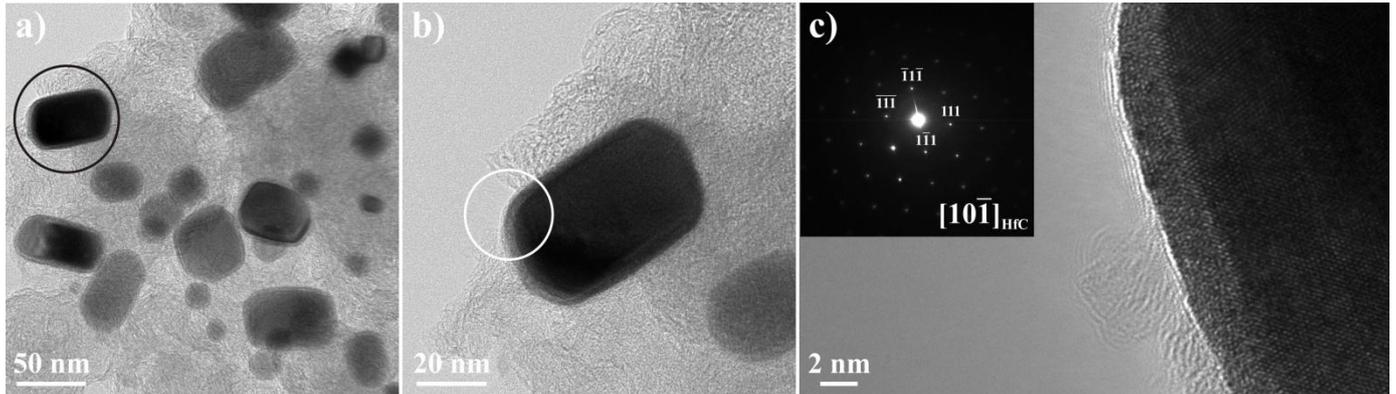


Figure 3.23 : Observations par MET de nucléi d'oxycarbure d'hafnium

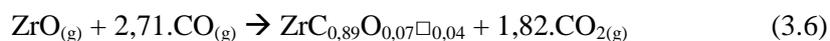
a) Vue générale

b) Vue du nucléus cerclé dans a)

c) Imagerie haute-résolution du bord du nucléus (zone cerclée dans b)) et cliché de diffraction électronique associé

La figure 3.24 montre que les parties centrales des microstructures core-shell d'oxycarbure de zirconium correspondent aux nucléi des oxycarbures, comme en atteste le diagramme de nanodiffraction obtenu sur le cœur cristallisé (Figure 3.24b). La couche amorphe externe a une épaisseur d'environ 5 nm. Afin de mieux observer l'état de cristallisation du cœur de cette particule, un traitement de l'image par transformée de Fourier (Figure 3.24c) a été effectuée sur la région repérée par le carré sur la figure 3.24a. Après avoir sélectionné les taches de Bragg principales de la transformée de Fourier au moyen d'un masque (Figure 3.24d), un traitement par transformée de Fourier inverse permet de reconstruire l'image du cœur (Figure 3.24e). Les disques du masque ont été choisis en prenant un diamètre suffisamment important pour prendre en compte les éventuelles irrégularités des taches de diffraction, dues à des effets structurels et/ou compositionnels. Le réseau apparaît alors clairement, le bruit de fond lié à la contribution de la phase amorphe ayant été soustrait. Il est à noter que le contraste au sein de la cristallite n'est pas uniforme, cette variation pouvant être attribué au développement de microcontraintes vraisemblablement liées à une hétérogénéité de composition à l'échelle locale. Cette éventualité sera discutée plus loin dans ce paragraphe.

Dans le cadre de la thèse de Mathieu Gendre^[65,83], le mécanisme retenu afin de représenter la nucléation de la phase oxycarbure de zirconium, de composition définie $ZrC_{0,89}O_{0,07}\square_{0,04}$, met en jeu la condensation des deux phases gazeuses libérées lors de la déstabilisation des phases parentes, $CO_{(g)}$ et $ZrO_{(g)}$, selon l'équation 3.6 :



Les plus petits nuclei ($\varnothing < 15$ nm) ne présentent pas d'aspect « core-shell » par imagerie conventionnelle (cf. flèches figure 3.22b). Cependant, ces particules sont bien constituées d'un cœur et d'une couche, comme en atteste la figure 3.25 obtenue par imagerie en fond noir annulaire.

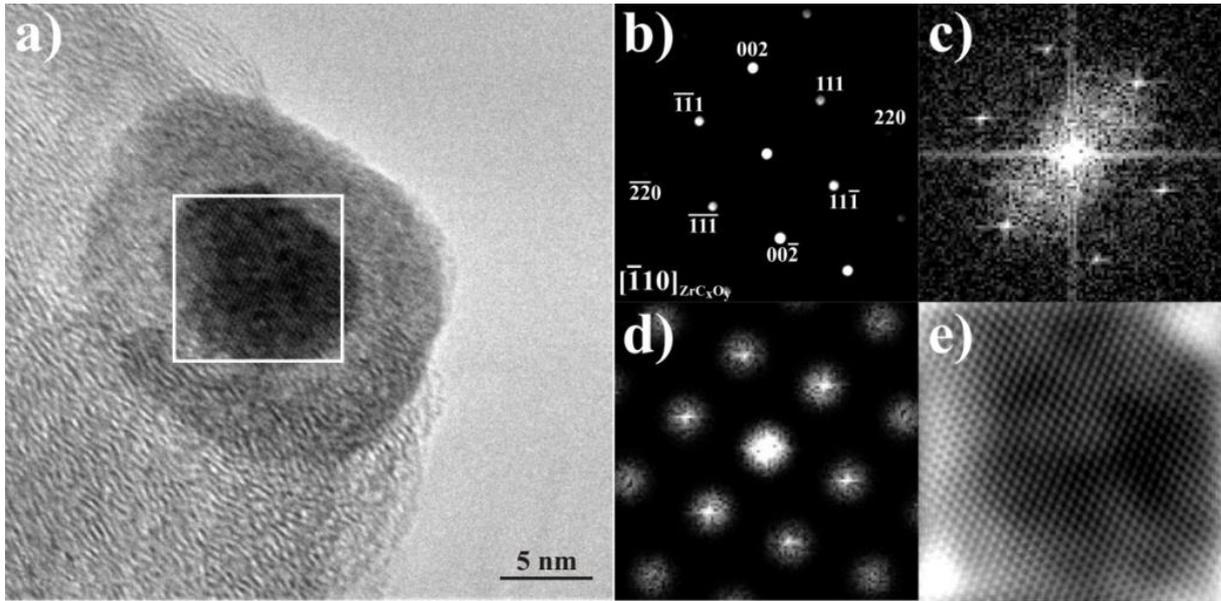


Figure 3.24 : Observations d'un noyau de carbure par MET

- a) Image haute résolution
- b) Cliché de nanodiffraction associé
- c) Transformée de Fourier de la zone encadrée dans a)
- d) Transformée de Fourier après application d'un masque
- e) Transformée de Fourier inverse de d)

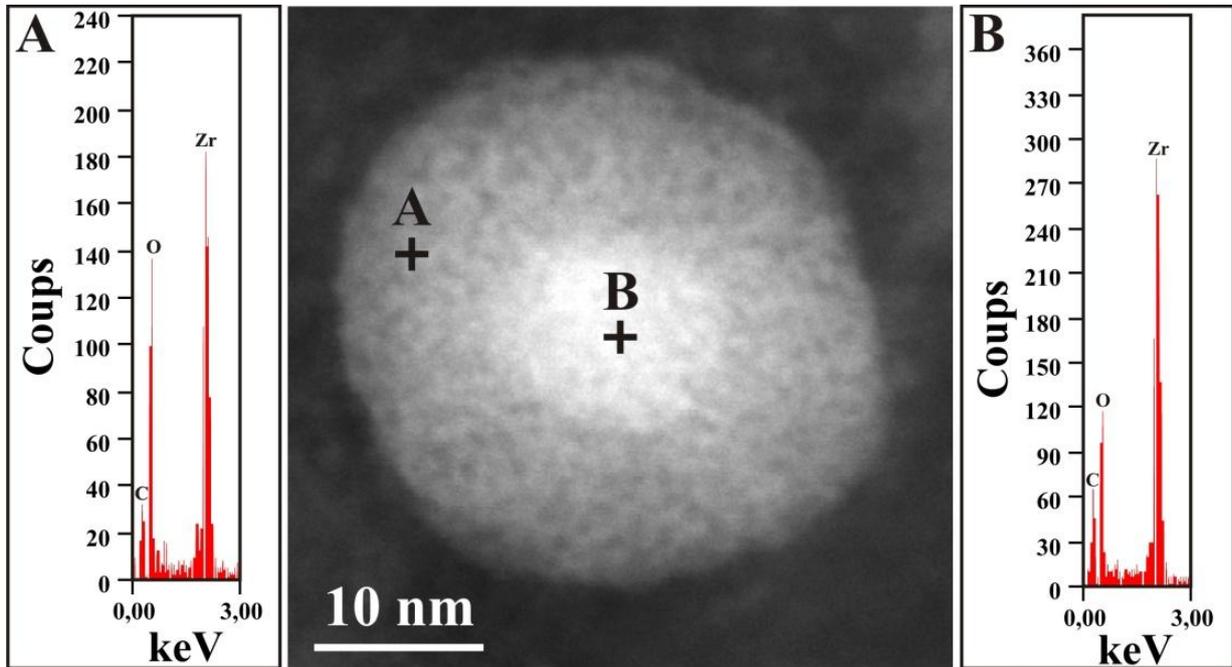


Figure 3.25 : Observation HAADF d'un noyau et analyses EDX de la couche (A) et du cœur (B)

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

Ces particules nanométriques représentent le premier stade de la nucléation hétérogène de la phase oxycarbure au sein du carbone. L'imagerie HAADF confirme également que la couche amorphe possède un contraste très différent de celui du carbone. La ponctuation du contraste révèle l'hétérogénéité de sa composition chimique, des régions plus sombres (valeur de Z moyen faible) coexistant avec des régions de Z plus élevé à une échelle de quelques nanomètres. La composition chimique de cette couche est donc hétérogène. Elle contient des nanodomains qui ségrégent, certains étant riches en zirconium et d'autres en carbone et en oxygène. Des analyses chimiques ponctuelles par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) ont été effectuées avec un faisceau d'électrons très fin (2 Å) respectivement dans la couche externe et dans le cœur du nucléi. La particule étant une sphère, il faut noter que l'analyse du cœur contient également des informations concernant la couche périphérique qui est tridimensionnelle. En effet, le libre parcours moyen des électrons à 200 kV est plus important que l'épaisseur de la couche et il est ainsi impossible d'extraire des informations quantitatives, mais seulement des tendances :

- la présence de zirconium au sein de la couche amorphe augmente son contraste par rapport à celui du noir de fumée environnant ;
- la couche amorphe est plus riche en oxygène que le cœur.

Ainsi, globalement la couche contient plus d'éléments légers (C et O) que le cœur.

Dans le cas du système hafnie-carbone, la présence d'oxygène et de carbone au sein des particules d'oxycarbure a été détectée en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) afin de réaliser une cartographie des éléments chimiques de la zone étudiée (Figure 3.26). Le produit formé sur le lieu de nucléation au sein des balles de carbone est donc une phase oxycarbure de formule HfC_xO_y . Il est à noter que l'oxygène, bien que certainement présent en faible quantité au sein du réseau de l'oxycarbure peut être géométriquement associé de façon non ambiguë à cette phase cristallisée. Il est par ailleurs possible que cet élément chimique soit particulièrement concentré dans la gangue amorphe entourant les nucléis. Cependant, il est impossible de quantifier les valeurs x et y par cette approche.

Alors que les particules croissent, celles-ci possèdent toujours une couche amorphe, et ce, jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille limite de 200-300 nm, qui correspond à la fin de la première étape dans le système ZrO_2 -C. Une étude statistique de l'épaisseur de cette couche en fonction de la taille des particules (Figure 3.27) permet de démontrer que la couche amorphe possède une épaisseur quasi-constante (7 ± 2 nm) pour le système zircone-carbone, quelle que soit la taille de la particule, donc quel que soit l'avancement de la réaction ($\xi < 0,8$).

Dans le cas du système hafnie-carbone, cette couche semble plus fine (~ 3 nm, cf. Figure 3.28).

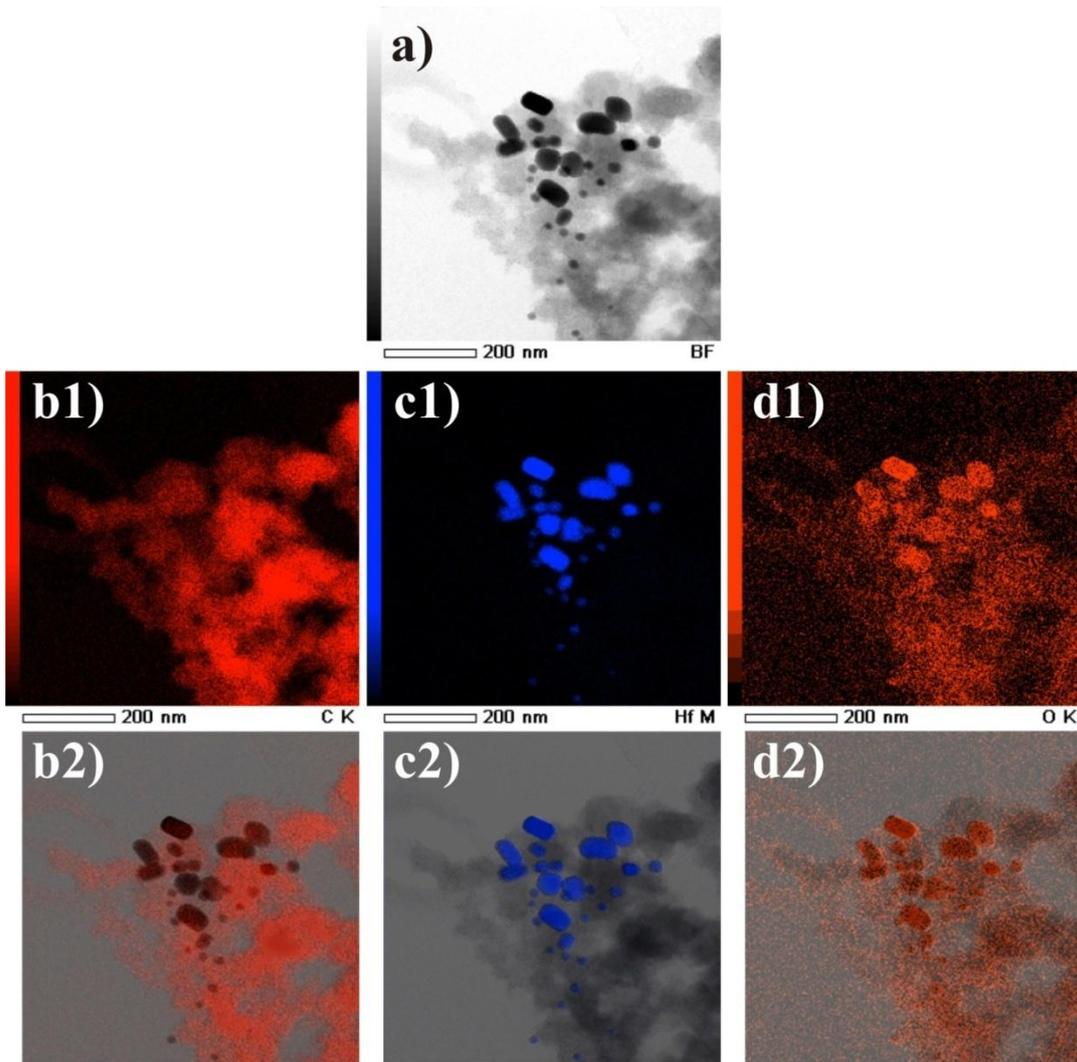


Figure 3.26 : Cartographie en mode STEM d'une zone comportant des nucléi

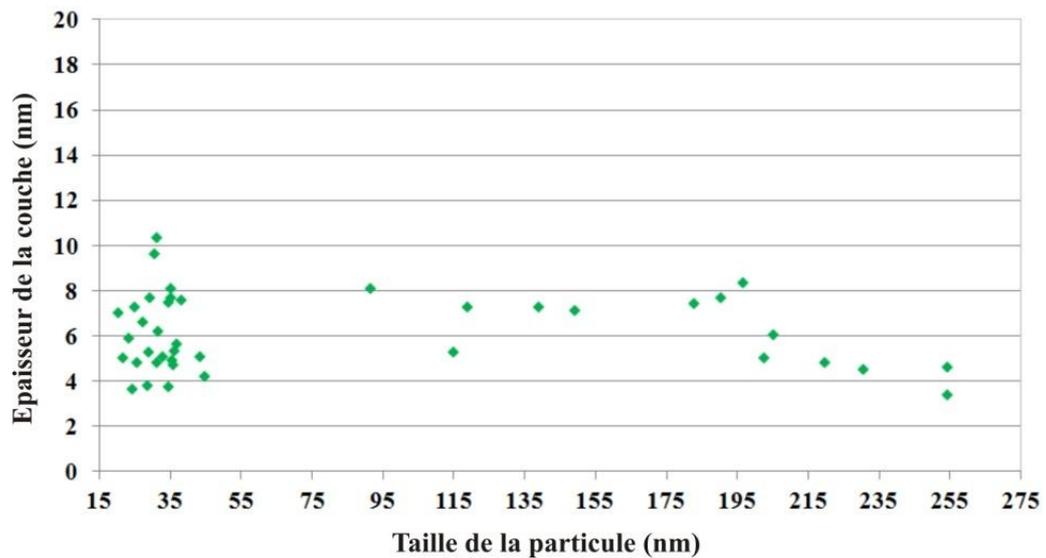


Figure 3.27 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'amorphe en fonction de la taille de la particule d'oxycarbure (système zirconie-carbone)

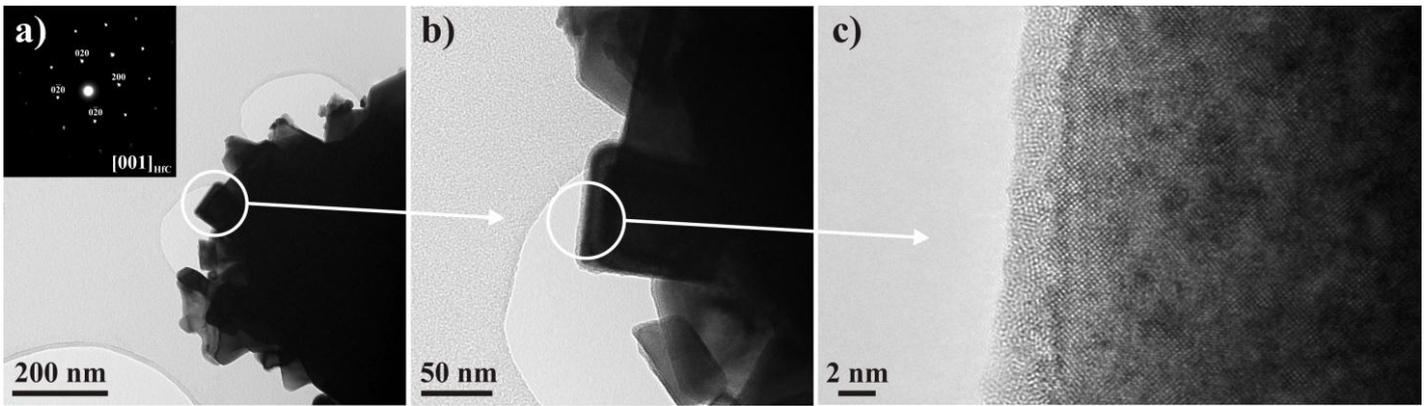


Figure 3.28 : Observations par MET de particules de d'oxycarbure d'hafnium possédant une couche
a) Vue générale et cliché de diffraction électronique associé à la particule cerclée
b) Grandissement sur la particule cerclée dans a)
c) Imagerie haute-résolution de la couche (zone cerclée dans b))

Pour finir, signalons que les observations que nous avons réalisées tout au long de cette étude ont permis de montrer sans ambiguïté que dès les faibles valeurs de degré d'avancement de la réaction, les cristallites d'oxycarbure présentent en moyenne des tailles assez importantes (supérieures à quelques centaines de nanomètres) qui ne semblent pas pouvoir justifier l'élargissement des raies de diffraction que nous avons observé (Figure 3.11 et Figure 3.12). En conséquence, l'élargissement des raies de diffraction aux faibles valeurs de ξ semble plutôt s'expliquer par un phénomène d'hétérogénéité compositionnelle au sein des échantillons. La variation de composition des oxycarbures à l'échelle locale pourrait provenir d'équilibres chimiques locaux pouvant être influencés par la proximité des réactifs des sites de nucléation des oxycarbures. La composition chimique de l'oxycarbure ne serait donc constante qu'à une échelle macroscopique, tendant au cours de la réaction vers une stœchiométrie de type $MC_{1/x}O_{1-1/x}$, correspondant à des surstructures d'ordre x des atomes d'oxygène et de carbone au sein de la structure de l'oxycarbure, comme on pu le démontrer Hu *et al.*^[82]. Ce type d'équilibre chimique local n'est pas surprenant et il attesterait d'un système thermodynamique semi-ouvert en terme de transfert de matière eut égard au vecteur de transport des espèces par voie gazeuse.

I.2.3. Maturation de l'oxycarbure de zirconium

Cette étape de maturation n'est observée que dans le système zirconie-carbone, la réaction de carboréduction de l'hafnie ne se déroulant qu'en une seule étape.

Une vue générale par MET d'un échantillon ayant été obtenue pour un avancement de 0,8 (Figure 3.29) montre que la quantité de carbone est encore importante au sein des échantillons caractérisés par un avancement $\xi > 0,8$, alors que la zirconie a disparu (Figure 3.8). Les équilibres annoncés pour la première étape de formation de l'oxycarbure (Equations 3.1 et 3.4) sont donc rompus, marquant la fin de cette étape. De plus, il a été remarqué qu'à partir de $\xi = 0,8$, le paramètre

de maille évolue de manière totalement différente et augmente de façon significative, autre signature d'un changement radical dans les mécanismes intervenant lors de la réduction carbothermique.

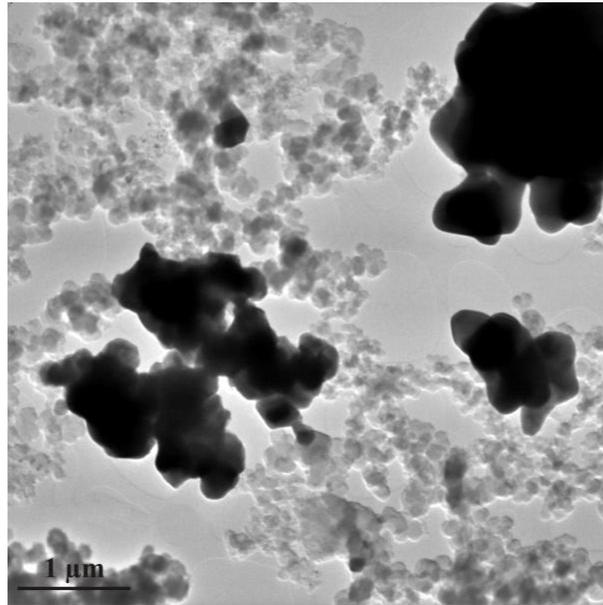


Figure 3.29 : Vue générale par MET d'un échantillon possédant un avancement de 0,8

Des observations par MET en haute résolution à $\xi = 0,8$ montrent que cette seconde étape s'accompagne d'une modification de la couche externe. Ainsi, la figure 3.30 montre une cristallite orientée selon l'axe de zone $[21\bar{1}]$ qui présente un grand nombre de franges de moiré. Le diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire présente également des anneaux superposés qui attestent du caractère polycristallin d'une phase secondaire nanométrique à l'origine des franges de moiré. Si certains des anneaux (en noir Figure 3.30) caractérisent le carbone turbostratique, d'autres (en blanc Figure 3.30) attestent de la présence d'un oxycarbure secondaire qui croît sur les cristallites d'oxycarbure primaire.

La cristallisation de la couche externe marque une modification radicale des mécanismes de croissance de la phase oxycarbure, les mécanismes d'échanges solide-gaz entre les cristallites d'oxycarbure et l'atmosphère gazeuse du four riche en monoxyde de carbone (le noir de fumée est toujours présent) ne s'effectuant à priori plus via la phase externe amorphe. L'augmentation importante du paramètre de maille à partir d'un avancement $\xi = 0,8$ est donc liée, du moins au début, à la cristallisation de cet oxycarbure secondaire qui est alors singulièrement plus riche en carbone. Il est cependant à signaler que la cristallisation de ces nanodomaines d'oxycarbures secondaires ne provoque pas un élargissement des raies de diffraction de l'oxycarbure, le volume des nanodomaines n'étant pas assez important pour avoir un effet significatif sur le profil de raie.

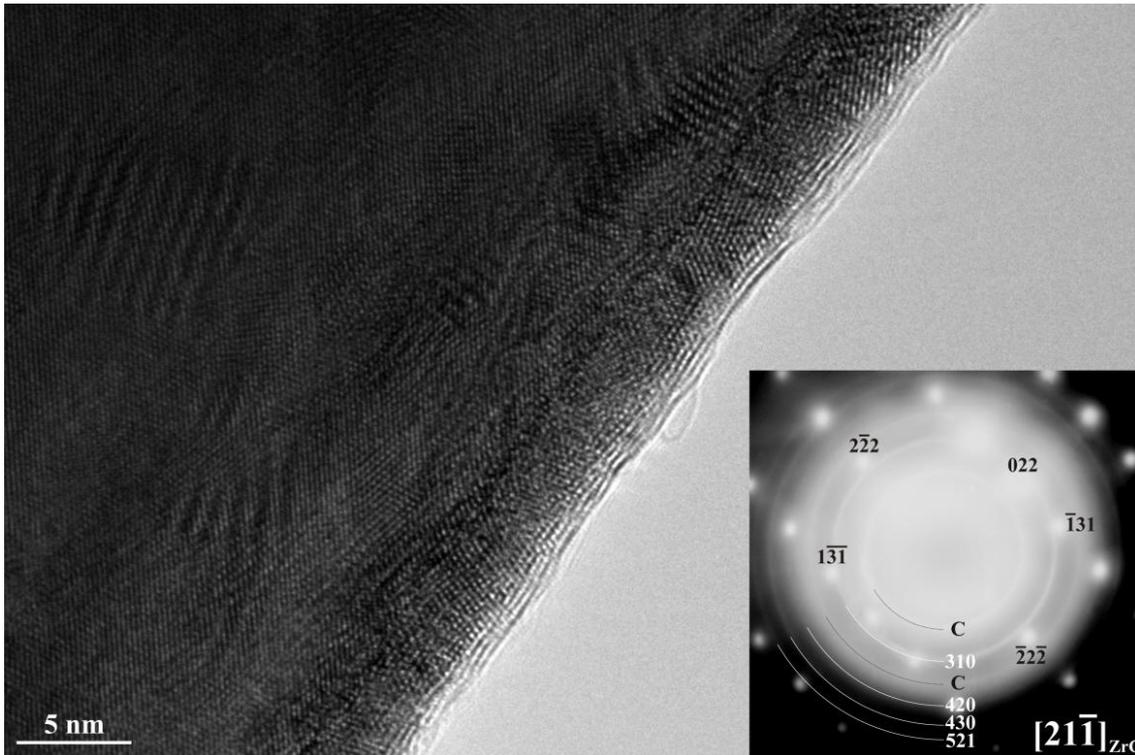
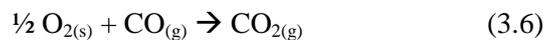


Figure 3.30 : Image haute-résolution par MET de la surface d'une particule d'oxycarbure

La figure 3.31a montre la présence des nanocristallites de carbure secondaire au sein de la couche externe amorphe en cours de cristallisation. La cristallisation progressive de l'oxycarbure secondaire s'accompagne d'un enrichissement en carbone de l'oxycarbure primaire (Figure 3.8). Cet enrichissement résulte d'une substitution croisée carbone-oxygène à travers la couche externe entre l'oxygène contenu dans l'oxycarbure primaire et le monoxyde de carbone présent dans l'atmosphère réductrice selon l'équation 3.6 :



Par ce mécanisme, l'oxycarbure primaire initialement riche en oxygène s'appauvrit alors en oxygène. Ce dernier est éliminé via l'oxycarbure secondaire, les échanges chimiques avec le milieu gazeux réducteur étant favorisés par diffusion intercrystalline qui opère dans la couche externe polycristalline. L'augmentation du paramètre de maille résulte de cette substitution, les atomes de carbone possédant un rayon atomique plus important que celui de l'oxygène. Ainsi, progressivement l'oxycarbure primaire acquiert une composition similaire à celle de l'oxycarbure secondaire.

Cette couche externe comporte également du carbone turbostratique caractérisé par l'empilement des plans graphitiques (001) (Figure 3.31b). La présence de carbone à ce stade terminal de l'évolution laisse supposer la possibilité d'une condensation du carbone à partir de l'atmosphère gazeuse saturée en CO selon un déplacement inverse de l'équilibre de Boudouard (voir équation 3.1)

Enfin, lors de l'évolution ultime de la couche externe, le carbure secondaire s'épitaixie sur le carbure primaire (Figure 3.31c). Il a été suggéré que l'épitaixie pourrait procéder de la croissance préférentielle des cristallites de carbure secondaires situées en épitaixie au contact du carbure primaire selon un mécanisme de croissance anormale. Selon ce mécanisme, les nanodomains en contact avec l'oxycarbure primaire vont alors croître préférentiellement aux dépens des autres, envahissant progressivement la couche externe pour former une couche continue d'oxycarbure secondaire qui croît en épitaixie avec l'oxycarbure primaire.

Ainsi, la composition de l'oxycarbure primaire, puis celle de l'oxycarbure secondaire en toute fin de réaction ($\xi = 1$), vont évoluer vers une stœchiométrie qui se rapproche de celle du carbure $ZrC_{0,95}$. Si le carbone a entièrement disparu, il faut cependant noter que des traces résiduelles de la couche externe sont parfois remarquées dans le produit final (Figure 3.3d).

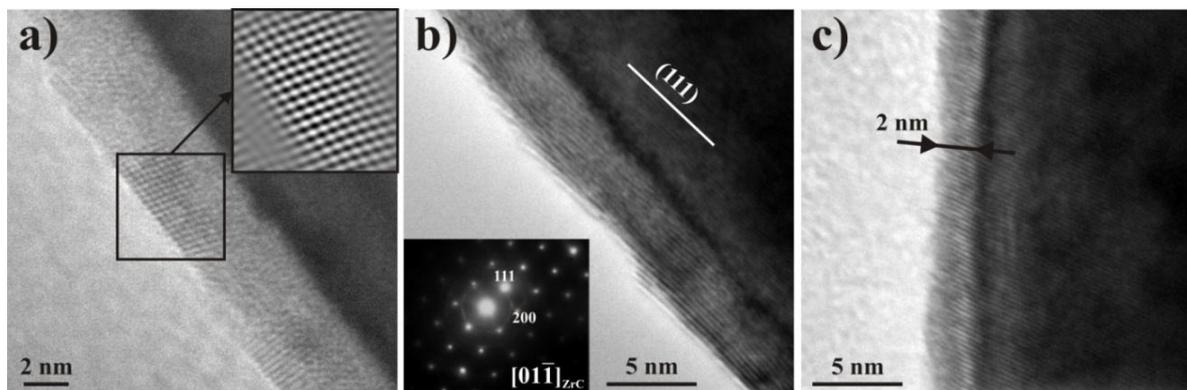


Figure 3.31 : Observations par MET de la couche présente en fin de réaction
a) Observation d'un nanodomaine cristallisé
b) Couche de carbone présentant des plans parallèle aux plans (111) de l'oxycarbure
c) Couche d'épaisseur moindre

II. Conclusion

L'étude structurale présentée dans ce chapitre confirme dans un premier temps que la réduction carbothermique de la zircone par le noir de fumée est une réaction qui procède en deux étapes successives impliquant la formation d'une phase oxycarbure et sa maturation en un carbure quasi-stœchiométrique, alors que celle-ci n'opère qu'en une seule étape avec l'hafnie.

La première étape de la réaction consiste en la formation d'un oxycarbure, composé intermédiaire saturé en oxygène et dont la nucléation hétérogène est gouvernée par des réactions partielles solide-gaz se déroulant dans un milieu gazeux de monoxyde de carbone qui joue un rôle prépondérant tout au long du mécanisme réactionnel. Ces réactions partielles traduisent la déstabilisation des réactifs. Dans le cas du système hafnie-carbone, seule cette étape est exprimée. Celle-ci est représentée figure 3.32a, qui considère le cas du système zircone-carbone.

Chapitre 3 : Réduction carbothermique de la zircone et de l'hafnie

La déstabilisation du noir de fumée suit le classique équilibre de Boudouard (partie droite de la figure 3.32a). Les feuillets graphitiques sont déstructurés en périphérie des particules de carbone dont la nanostructure turbostratique est progressivement détruite. Le mécanisme de déstabilisation des cristaux d'oxyde est interprété comme un mécanisme de type « *fermeture-éclair* » correspondant à la migration de marches libérant les espèces chimiques dans le milieu externe (partie gauche de la figure 3.32a). Ce mécanisme correspond exactement au phénomène inverse de celui mis en jeu lors de la croissance cristalline, la migration des marches apportant dans ce cas de la matière afin de faire croître les cristaux. Cette différence est due à la structure particulière de l'oxyde dans laquelle des couches d'oxygènes et de métal alternent dans une direction normale à la direction d'empilement des plans denses. Cette réaction particulière correspond à une réaction solide-gaz durant laquelle les cations métalliques sont libérés dans le gaz sous forme de monoxyde métallique

La nucléation hétérogène de la phase oxycarbure est exclusivement localisée au sein des particules de noir de fumée. Même les plus petits nucléi d'oxycarbures observés, de quelques nanomètres de taille, sont entourés d'une couche amorphe qui persiste quelle que soit la taille de l'oxycarbure, jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille de 200-300 nm. Cette couche recouvrante est formée par co-condensation des espèces gazeuses $MO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ transportées jusqu'aux sites de nucléation. Elle agit comme une couche de composition stationnaire régulant les échanges entre le gaz environnant et la particule d'oxycarbure. Lors de la première étape de cette réaction, le mécanisme de co-condensation implique une quantité d'oxygène plus élevée que celle pouvant être incorporée au sein de l'oxycarbure, ce qui explique la formation d'une couche riche en oxygène.

La seconde étape de la transformation (Figure 3.32b), mise en jeu seulement dans le système zircone-carbone, consiste en la maturation de l'oxycarbure en carbure quasi-stœchiométrique. Le taux d'avancement de la réaction se situe entre 0,8 et 1. A $\xi = 0,8$, les échantillons sont exempts de zircone, ainsi les équilibres partiels précédemment impliqués lors de la première étape de la réaction sont rompus. Il n'y a plus de monoxyde de zirconium dans le système. Dans de telles conditions, la couche externe est appauvrie en oxygène au contact de l'atmosphère réducteur environnant et s'enrichit corrélativement en carbone. En effet, le carbone en excès produit du monoxyde de carbone qui n'est plus consommé par la zircone (celle-ci ayant disparu), ce qui permet une augmentation de la pression partielle en monoxyde de carbone. Le potentiel en monoxyde étant plus important, l'oxygène est extrait de l'oxycarbure par celui-ci, entraînant alors la cristallisation d'un oxycarbure secondaire riche en carbone. Un processus de diffusion croisée opère alors entre les deux oxycarbures afin d'obtenir un carbure final possédant une composition homogène proche de celle d'un carbure stœchiométrique. L'oxygène extrait de l'oxycarbure primaire est progressivement capturé par l'atmosphère réductrice riche en monoxyde de carbone.

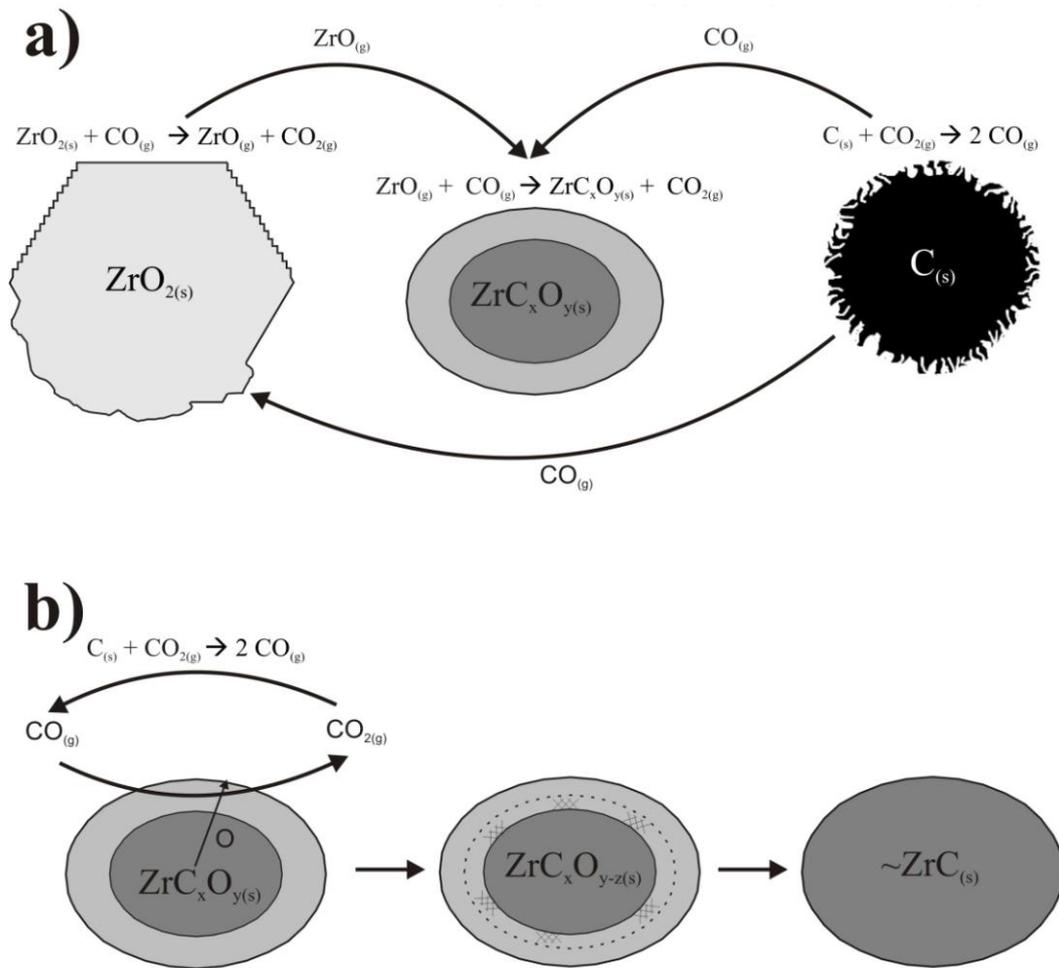


Figure 3.32 : Représentation schématique de la réduction carbothermique de la zircone

a) Première étape

b) Deuxième étape

Chapitre 4

Mécanismes réactionnels de la
réduction carbothermique de l'anatase

Chapitre 4 : Mécanismes réactionnels de la réduction carbothermique de l'anatase

Comme pour les systèmes zirconie-carbone et hafnie-carbone, la réduction carbothermique de l'oxyde de titane est la voie la plus utilisée industriellement pour la synthèse du carbure de titane. Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études, mais une fois encore celles-ci furent basées essentiellement sur des considérations cinétiques et thermodynamiques. Ce chapitre est consacré à une étude par microscopie électronique en transmission des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la carboréduction de l'anatase. La discussion portera sur une comparaison entre les deux systèmes chimiques, ZrO_2-C d'une part, TiO_2-C d'autre part.

I. Etude des mécanismes réactionnels

I.1. Le produit final à $\xi = 1$

Le diagramme de DRX obtenu sur le produit du traitement carbothermique final (Figure 4.1) peut être indexé à l'aide de la fiche JCPDS du carbure de titane (JCPDS 04-004-2919). La distribution de taille semble légèrement hétérogène, avec des particules ayant une taille comprise entre 200 et 800 nm, comme le révèle l'observation par MET de la figure 4.2.

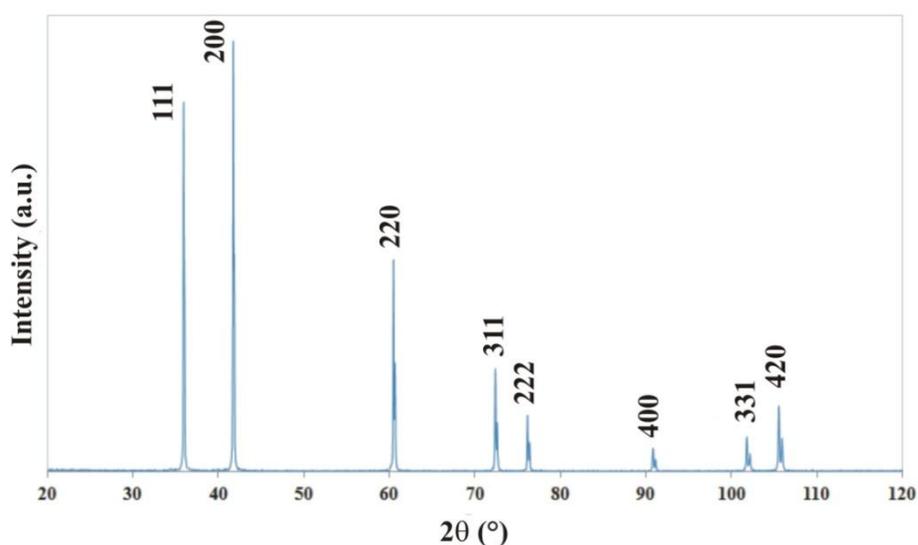


Figure 4.1 : Diagramme de DRX du produit final

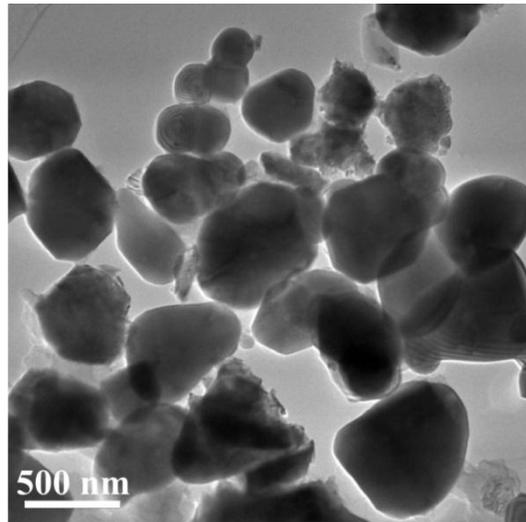


Figure 4.2 : Vue générale par MET du produit final

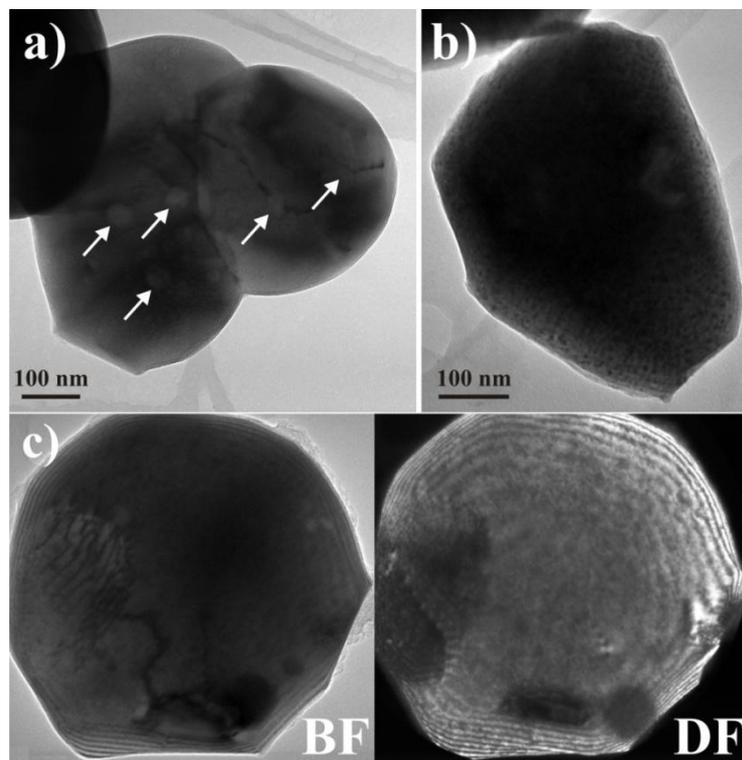


Figure 4.3 : Observations par MET de différentes particules de produit final
a) Coalescence de grains et présence de dislocations et de pores (flèches)
b) Particule possédant un contraste moucheté
c) Images obtenues en champ clair/champ sombre d'une particule

Des phénomènes de coalescence entre les particules élémentaires sont parfois observés (Figure 4.3a), ce qui explique en partie la distribution de taille hétérogène. Elles ont également un contraste moucheté (Figure 4.3b) qui résulte d'une hétérogénéité locale de composition et/ou de microcontraintes. Des images en champ clair et champ sombre (Figure 4.3c) montrent que même les cristallites isolées présentent de nombreux défauts de dislocations souvent agencés sous la forme de murs formant des sous-joints de grains. Les particules présentent également une porosité intrinsèque

importante. La reconstruction d'une partie du réseau réciproque d'une particule de carbure de titane (Figure 4.4) montre que les diagrammes en sélection d'aire présentent de la diffusion diffuse intense qui pourrait résulter de la variation compositionnelle locale mise en évidence par imagerie (contraste moucheté) mais aucune signature de surstructure n'est observée, même si des trainées diffuses sont fréquemment observées dans les diagrammes de diffraction correspondant aux plans obliques de la structure (voir axe de zone $[30\bar{1}]$: Figure 4.4). Cette diffusion diffuse peut exprimer la velléité de mise en ordre du carbone et de l'oxygène sur le site octaédrique du sous réseau cfc du titane. Cependant, le contraste moucheté observé en champ sombre pourrait également indiquer la présence d'une décomposition de la phase oxycarbure de titane (*cf. supra*) qui pourrait également générer ce phénomène de diffusion diffuse dans les diagrammes de diffraction.

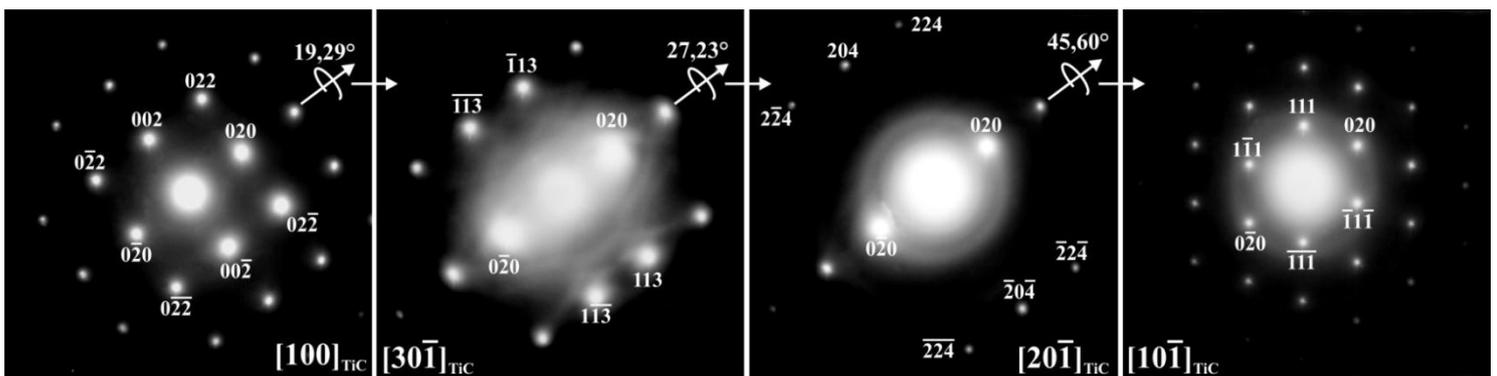


Figure 4.4 : Reconstruction d'une partie du réseau réciproque du produit final

I.2. Les étapes intermédiaires

Des diagrammes de DRX ont été obtenus sur chaque échantillon caractérisé par un avancement de réaction différent. Ils sont regroupés dans la figure 4.5, qui montre que la réduction carbothermique de l'anatase se déroule en 3 étapes.

- La première étape pour laquelle $0 \leq \xi \leq 0,39$ correspond à la déstabilisation de l'anatase. Dans cette région, repérée par la lettre « A » sur la figure 4.5, de nombreuses réflexions supplémentaires apparaissent à $\xi = 0,12$ par rapport à l'anatase ($\xi = 0$).
- La deuxième étape pour laquelle $0,39 \leq \xi < 0,8$ correspond à la formation d'une phase carburée. Cette région est repérée par la lettre « B » sur la figure 4.5. Dans cette région l'intensité des raies de cette phase augmente avec l'avancement, alors que l'intensité des raies de l'anatase diminue.
- La dernière étape pour laquelle $0,8 \leq \xi < 1$ est repérée par la lettre « C » sur la figure 4.5. Elle est caractérisée par la présence de la phase carburée seule. Dans cette région, toutes les réflexions se décalent légèrement vers les faibles valeurs de 2θ lorsque l'avancement ξ augmente.

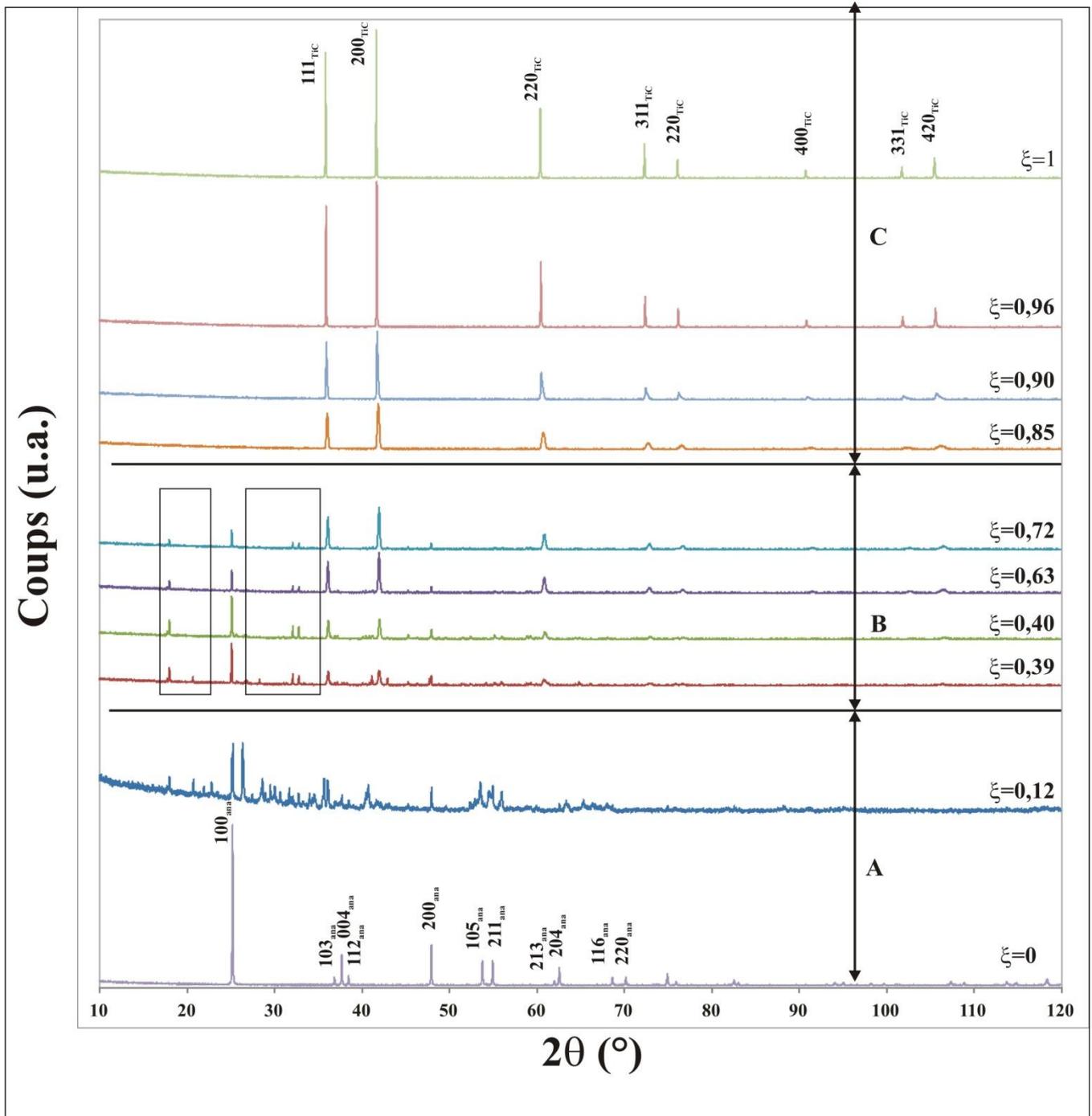


Figure 4.5 : Ensemble des diagrammes de DRX obtenus pour différents avancements de réaction (l'intensité relative du diagramme à $\xi = 0,12$ a été multipliée par un facteur 5 pour plus de lisibilité)

1.2.1. Première étape : déstabilisation de l'anatase

La figure 4.6 est un agrandissement des diagrammes de DRX fournis figure 4.5. Le diagramme de l'anatase présente des raies de diffraction très fines, attestant d'une bonne cristallisation de l'échantillon. Le diagramme obtenu à $\xi = 0,12$ présente quant à lui de nombreuses raies larges tandis que les raies de l'anatase ont disparu. Des observations par MET de cet échantillon ($\xi = 0,12$) montrent que les cristaux initiaux d'oxyde ont grossi de manière importante et il n'est pas rare d'observer des cristallites dont la taille atteint plusieurs micromètres (Figure 4.7a). Ils présentent tous de nombreux défauts plans (Figure 4.7b) associés aux lignes de diffusion diffuse dans les diagrammes de diffraction des électrons obtenus par sélection d'aire. Les expériences de diffraction électronique attestent également que les taches de diffraction liées à un éventuel sous réseau d'anatase n'existent plus à $\xi = 0,12$.

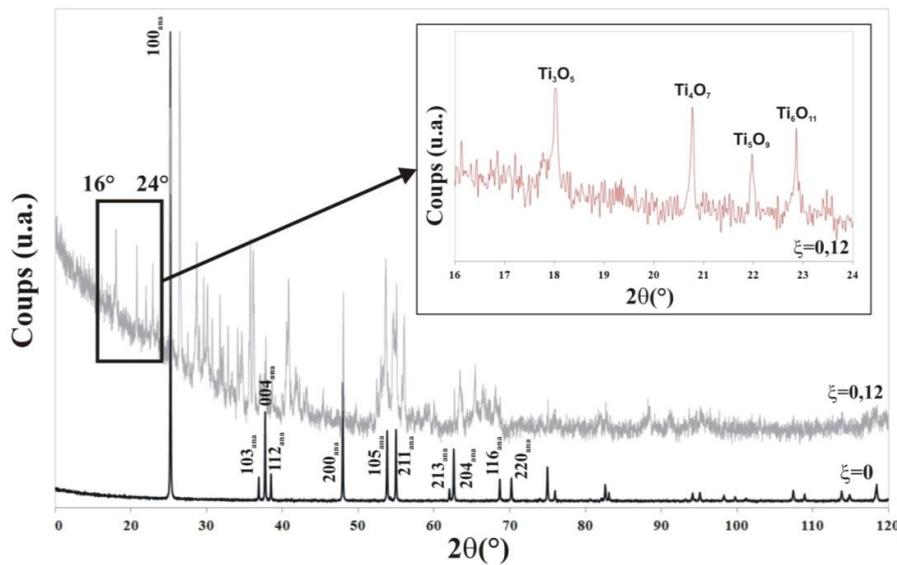


Figure 4.6 : Diagrammes de DRX des poudres d'anatase et de produit avec un avancement de 0,12 (JCPDS : Ti_3O_5 : 04-007-6635 ; Ti_4O_7 : 04-050-0787 ; Ti_5O_9 : 04-007-0523 ; Ti_6O_{11} : 00-050-0788)

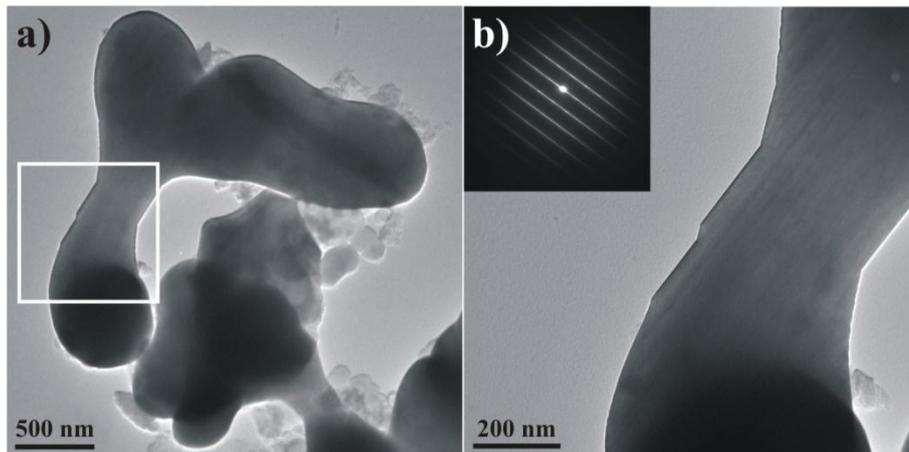


Figure 4.7 : Observations par MET de particules pour un avancement de 0,12
 a) Vue générale
 b) Vue de la zone encadrée en a), et diagramme des électrons associé

Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

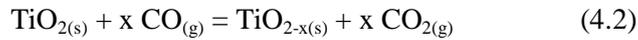
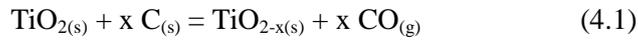
Les traitements thermiques menés lors de cette étude auraient dû conduire à la formation d'une phase rutile, l'anatase se transformant en rutile lors d'une transition de phase qui se situe entre 400 et 700°C (*cf.* Chapitre 1). Cependant, sous atmosphère neutre ou réductrice, les résultats obtenus semblent montrer que l'anatase évolue plutôt vers la formation de phases de type Magnéli.

Certains auteurs, se basant sur des expériences de DRX, ont suggéré que la phase rutile constitue la première phase intermédiaire du mécanisme réactionnel menant à la formation de la phase de Magnéli Ti_3O_5 ^[32]. Plus récemment, lors de leur étude consacrée à la transformation carbothermique de TiO_2 par le noir de fumée, Lee *et al.*^[159] ont confirmé que la transition de phase anatase-rutile a bien lieu lorsqu'ils utilisent un mélange des deux polymorphes comme réactif. Dans ce cas, le mélange de départ évolue bien vers la formation d'une phase rutile pure à la suite du traitement thermique. Néanmoins ils ont également observé que lors de l'utilisation d'une poudre d'anatase pure en tant que réactif, la transformation en rutile semble ne pas avoir lieu. Ils ont alors suggéré que la réaction chimique entre le noir de fumée et l'anatase se déroulait avant la transformation de phases anatase-rutile. Les résultats de cette étude confirment cette hypothèse. En effet, les résultats obtenus par DRX montrent que la phase rutile n'apparaît jamais, même dans les échantillons caractérisés par un avancement faible ($\xi = 0,12$). L'étude par MET que nous avons menée explique bien les raisons pour lesquelles la transition de phase vers le rutile est inhibée. En effet, quel que soit le scénario impliqué, la décomposition de l'anatase en milieu réducteur mène à la formation de cristaux présentant une importante quantité de défauts d'empilement aperiodiques sous forme de plans de glissement cristallographique (Figure 4.7b) et ce dès le début de la réaction.

Ces défauts d'empilement sont similaires à ceux décrits dans le rutile par Whelam *et al.*^[160]. Ces mêmes auteurs ont observé qu'aux prémices de la réduction carbothermique le départ d'oxygène (selon les plans {110} du rutile) entraînait principalement la diminution de l'intensité de la raie principale (110) du rutile. La différence de comportement entre les deux oxydes de titane vient du fait que la transition anatase-phases de Magnéli est purement reconstructive alors que la transition rutile-Magnéli est partiellement conservative, les motifs structuraux du rutile étant conservés entre les défauts de la phase de Magnéli au cours de la transformation (*cf.* Chapitre 1). Dans les travaux dédiés à la conversion carbothermique de l'anatase en rutile, les diagrammes DRX obtenus en chauffant l'anatase présentaient toujours des réflexions faibles pouvant correspondre au sous-réseau rutile des phases de Magnéli en début de transformation, raison pour laquelle ces auteurs avaient supposé la formation de rutile dans le mécanisme réactionnel. Il peut être signalé en outre que l'important bruit de fond observé dans ces diagrammes peut être dû aux nombreux défauts d'empilement désordonnés présents dans les cristaux (Figure 4.5b) au début de la transformation.

Un mécanisme réactionnel qui rendrait compte d'une réaction de type solide-solide pouvant intervenir aux prémices du traitement thermique peut alors être proposé. En réalité, deux solutions sont envisageables, l'anatase pouvant soit réagir directement avec le noir de fumée selon l'équation 4.1,

soit avec le monoxyde de carbone selon l'équation 4.2, ce dernier pouvant être apporté (dans les premiers instants de la réaction) au système par la présence d'une forte concentration en carbone dans le four (désorption de monoxyde de carbone des résistances et des feutres d'isolation en graphite). Dans ce dernier cas, la formation de CO serait le résultat de la réaction entre le carbone et les traces d'oxygène présent dans le gaz neutre utilisé pour le traitement thermique.



La taille importante des particules d'oxyde à $\xi = 0,12$, pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres (Figure 4.7a), peut être expliquée en partie par l'initiation d'une transition de phase anatase-Magnéli lors de la montée en température dans le four. En effet, cette transformation exothermique fournit de l'énergie au système, exacerbant ainsi le phénomène de coalescence prenant place. Cette croissance anormale des grains d'oxyde de titane en début de réaction signifie que la taille initiale de la phase parente n'est pas un paramètre clé dans le contrôle de la taille des carbures obtenus, comme il a déjà été conclu dans le chapitre précédent.

Les défauts d'empilements aperiodiques montrent ensuite une tendance de mise en ordre pour évoluer vers la formation de composés à longues périodes de type phases de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et des composés avec d'importantes valeurs de n se forment immédiatement après la déstabilisation de l'anatase (Figure 4.8). Comme il a été montré par Terasaki *et al.*^[24], les composés qui possèdent des valeurs de $n \geq 6$ présentent de nombreuses macles de croissance comme en attestent les diagrammes de diffraction complexes obtenus sur ces cristaux maclés. Les macles identifiées sont souvent des plans (100) du sous-réseau de la structure rutile, mais la présence de macles (010)_R et (011)_R a également été remarquée. A ce stade l'ordre n'est encore pas strictement établi et des mélanges de différentes phases ayant des valeurs de n voisines sont également observés au sein d'un même cristal, par exemple $n = 6$ (Ti_6O_{11}) et $n = 7$ (Ti_7O_{13}) dans la figure 4.8a ou $n = 8$ (Ti_8O_{15}) avec un terme plus complexe dans la figure 4.8b. Ces observations montrent la complexité de l'échantillon à ce stade de la transformation. Outre la multiplicité des ordres à longue distance observés dans certains cristaux analysés (Figure 4.8), on observe également l'absence d'ordre à longue distance dans d'autres cristallites (Figure 4.7). Ces observations expliquent pourquoi un si grand nombre de raies sont observées dans le diagramme de DRX obtenu sur cet échantillon ($\xi = 0,12$ – Figure 4.6). Elles indiquent la présence d'un certain nombre de phases de Magnéli (Ti_6O_{11} , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5) qui peuvent être caractérisées dans un intervalle angulaire compris entre $16^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$ qui constitue une région propice à l'observation des raies principales de ces phases. Les phases de Magnéli pouvant être considérées en première approche comme des structures rutiles déficitaires en oxygène (cf. Chapitre 1), la transition anatase-rutile est supposée ne pas avoir lieu en milieu réducteur car elle est remplacée par une transition anatase-Magnéli, ce qui expliquerait alors l'absence de la transition vers le rutile

Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

dans les échantillons obtenus lors de transformation en milieu réducteur. Par ailleurs, en accord avec cette interprétation, on peut souligner que la transformation débute par la formation des termes de Magnéli les plus complexes, c'est-à-dire ceux qui présentent le rapport Ti/O le plus élevé et donc les valeurs de n les plus grandes ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$). Ces composés correspondent donc à ceux qui présentent une faible densité de défauts plans. La succession logique des phases de Magnéli serait alors : la structure désordonnée (Figure 4.7) puis Ti_8O_{15} , Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} (Figure 4.8) et enfin Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 (Figure 4.6).

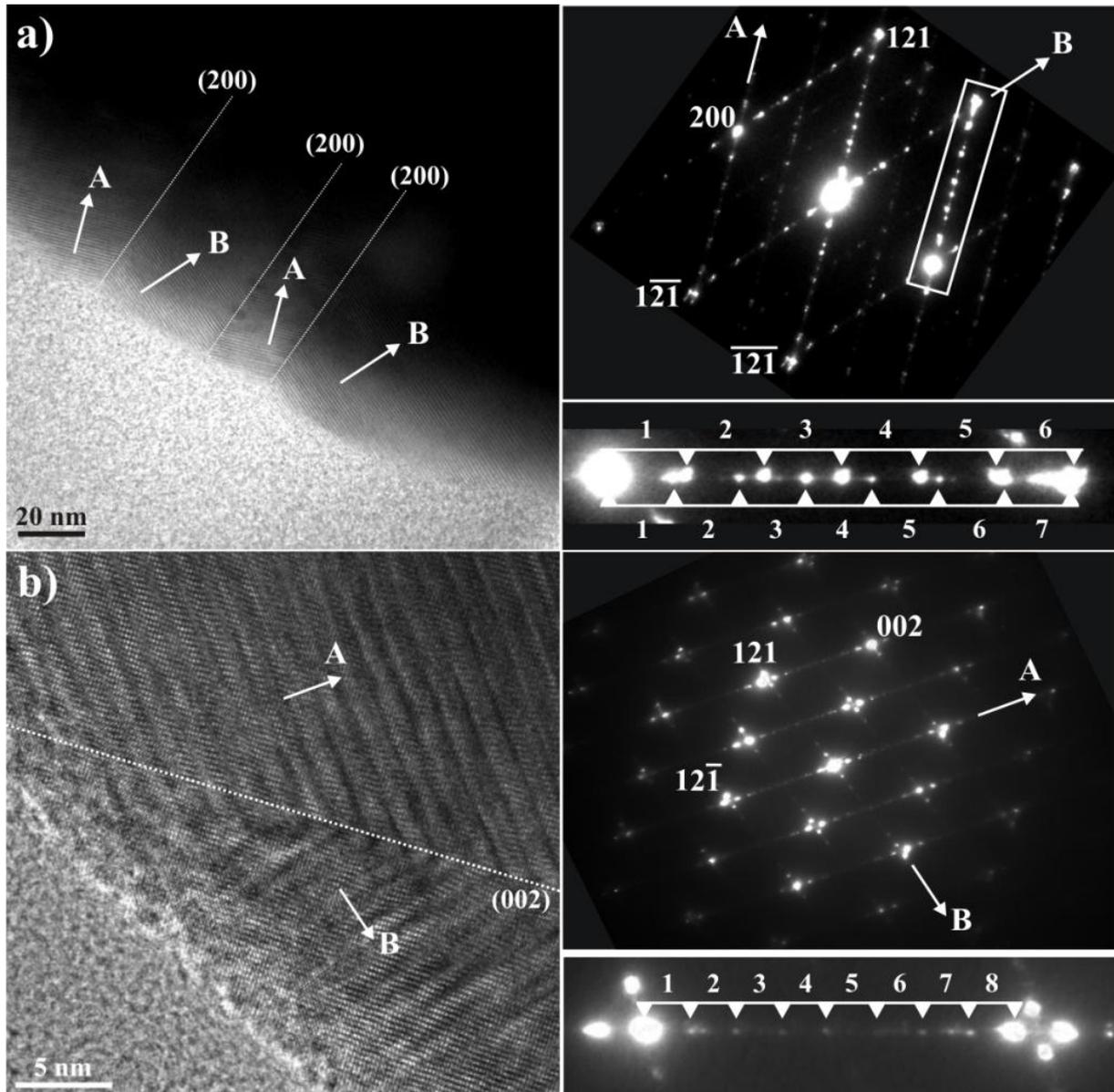
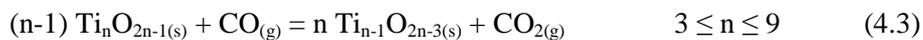


Figure 4.8 : Observations par MET haute-résolution des défauts périodiques
a) $n = 6$ et 7 ; b) $n = 8$ et un terme complexe.

I.2.2. Deuxième étape : évolution des phases de Magnéli et nucléation/croissance de la phase oxycarbure

I.2.2.1 Evolution des phases de Magnéli

L'intervalle en 2θ compris entre 16 et $21,5^\circ$ du diagramme de DRX obtenu avec l'échantillon caractérisé par un avancement $\xi = 0,39$ montre sans ambiguïté que l'échantillon n'est alors plus composé que de Ti_3O_5 (Figure 4.9a). Cette dernière phase sous-oxyde se présente alors sous deux formes polymorphiques, une phase monoclinique haute température de groupe d'espace $C2/m$ qui est partiellement convertie durant une transition de phase incomplète se déroulant vers 460 K en une forme monoclinique basse température. A partir de $\xi = 0,4$, seule la forme basse température est présente. Ti_3O_5 représenterait donc la forme la plus réduite de la phase oxyde dans les conditions expérimentales retenues. Ce résultat est cohérent avec l'analyse structurale des phases de Magnéli, le composé Ti_3O_5 étant celui au sein duquel la densité de défauts plans à l'origine de la sous stœchiométrie en oxygène est la plus élevée. En conséquence, Ti_3O_5 correspondrait au dernier sous-oxyde intermédiaire dans le mécanisme réactionnel avant la formation de l'oxycarbure TiC_xO_y . Cette supposition est confirmée par des observations par MET menées sur des échantillons pour lesquels $\xi = 0,72$. En effet, cet échantillon représente le dernier avancement montrant la présence de l'oxyde et dans ce cas, seul Ti_3O_5 est présent dans l'échantillon où il coexiste alors avec l'oxycarbure et le carbone (Figure 4.9b). Ce résultat confirme les données de la littérature qui semblaient indiquer que dans des conditions de synthèses voisines de celle de cette étude, aucune forme plus réduite de l'oxyde ne semblait mise en évidence^[33]. En effet, la forme plus réduite Ti_2O_3 est seulement observée lors de synthèse sous vide^[33,138,161] ou sous flux important d'argon (150 L.h⁻¹)^[139]. Les observations par MET présentées dans cette étude permettent de proposer une interprétation de l'évolution des phases de Magnéli selon l'équation 4.3 :



Le monoxyde de carbone, consommé pendant la réduction progressive de l'oxyde, est alors régénéré simultanément par la réaction de Boudouard (Equation 4.4) se produisant à la surface des particules de noir de fumée.



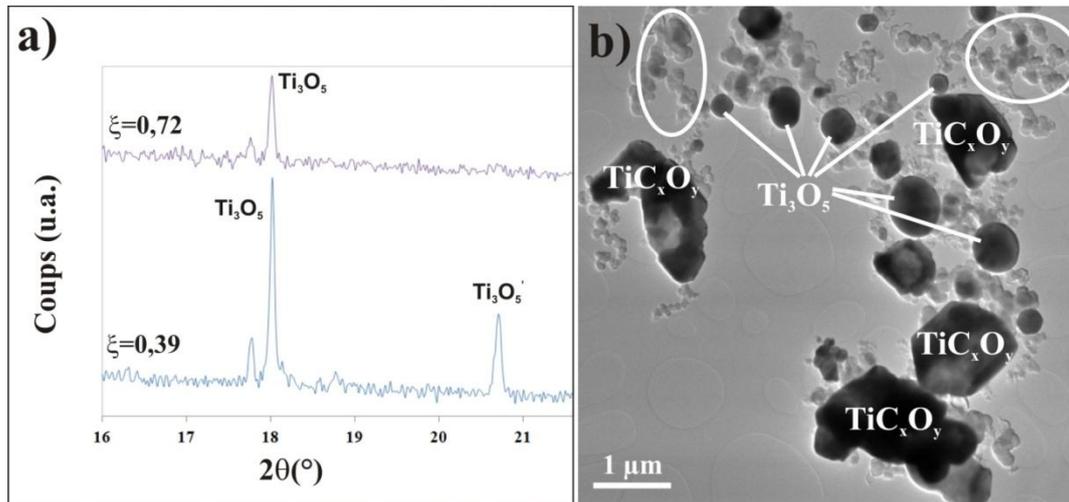


Figure 4.9 : a) Diagrammes de DRX des échantillons correspondant à la deuxième étape (16-21,5°)
 b) Vue générale par MET d'un échantillon pour un avancement de 0,72

La reconstruction du réseau réciproque de Ti_3O_5 (indexation faite d'après ^[17]) confirme que les diagrammes ne présentent plus de lignes diffuses ou de taches de surstructures, les seules taches supplémentaires observables provenant d'artefacts liés à la contribution des nœuds situés sur la strate de Laue d'ordre supérieur (Figure 4.10 : voir les taches de très faibles intensités dans les diagrammes de diffraction d'axe de zone [312] et [211]). L'absence de défauts atteste que Ti_3O_5 est une phase de Magnéli bien ordonnée. La morphologie sphérique des particules, de diamètre compris entre 400 et 800 nm (Figure 4.9b et Figure 4.10), résulte d'une consommation isotrope et uniforme de l'oxyde, ce qui est cohérent avec la réaction solide-gaz proposée dans l'équation 4.3. En effet, cette morphologie est très différente de celle observée lors de la déstabilisation de la zirconite et de l'hafnite (Chapitre 3). Dans le cas des phases de Magnéli, les plans denses sont des plans mixtes cations-anions. Ainsi, contrairement à la zirconite et à l'hafnite, la déstabilisation de ces oxydes de titane se fait donc de façon plus isotrope et mène globalement à la formation des particules plus sphériques. Les seuls plans cristallins présentant cette alternance anions/cations dans la structure des phases de Magnéli sont les plans (001), qui expriment des marches cristallines (Figure 4.7b). Ceci confirme que la migration de marches cristallines est bien un mécanisme opérant lors de la déstabilisation des oxydes lors de leur réduction carbothermique.

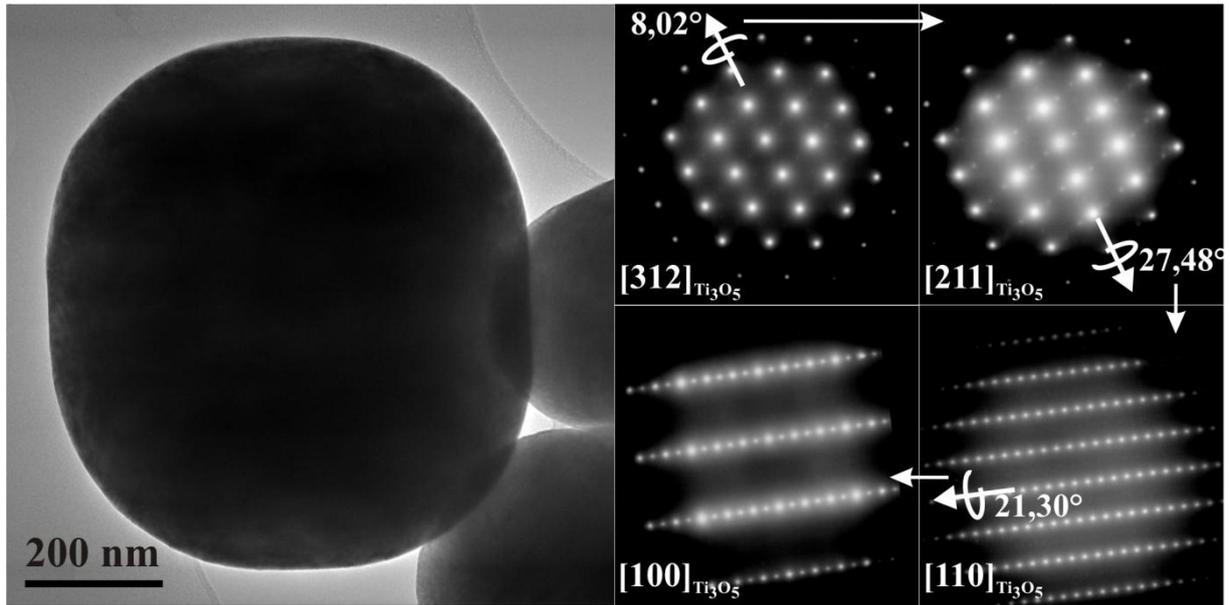


Figure 4.10 : Reconstruction du réseau réciproque de Ti_3O_5

I.2.2.2 Nucléation/croissance de la phase oxycarbure

Les observations par MET menées sur de nombreux échantillons caractérisés par des valeurs d'avancement de réaction différentes montrent que la phase oxycarbure n'est jamais présente entre les particules d'oxyde de titane et le noir de fumée. L'interface entre ces deux phases est donc non-réactive. Ceci exclut alors la possibilité d'une interaction solide-solide qui favoriserait la formation de l'oxycarbure entre les deux réactifs et conforte l'idée d'une réaction solide-gaz. Les diagrammes de DRX de la figure 4.5 attestent de la présence de cette phase oxycarbure à $\xi = 0,39$, même si celle-ci apparaît certainement pour une valeur d'avancement comprise entre 0,12 et 0,39.

Comme dans les systèmes zirconie-carbone et hafnie-carbone, les observations réalisées à $\xi = 0,39$ montrent que les amas de balles de carbone turbostratique hébergent des cristallites nanométriques d'oxycarbure (Figure 4.11a) pouvant être identifiées par diffraction des électrons en aire sélectionnée. De façon très analogue également, les régions dans lesquelles les balles de carbone sont préservées (Figure 4.11 – zone cerclée en blanc) ne comportent jamais de nuclei. Ces derniers sont toujours observés dans des régions où les balles de carbone ont perdu leur morphologie sphérique, c'est-à-dire dans les endroits où les particules de carbone sont déstabilisées (Figure 4.11 – zone cerclée en noir). Au sein de ces régions, les particules de noir de fumée présentent des surfaces déchiquetées (Figure 4.11b) qui attestent de la rupture des couches (001) du carbone turbostratique, donc de la réaction du carbone avec le milieu environnant selon l'équilibre de Boudouard (Equation 4.4). La nucléation de l'oxycarbure aurait lieu préférentiellement dans les régions de l'échantillon présentant une importante pression partielle en monoxyde de carbone.

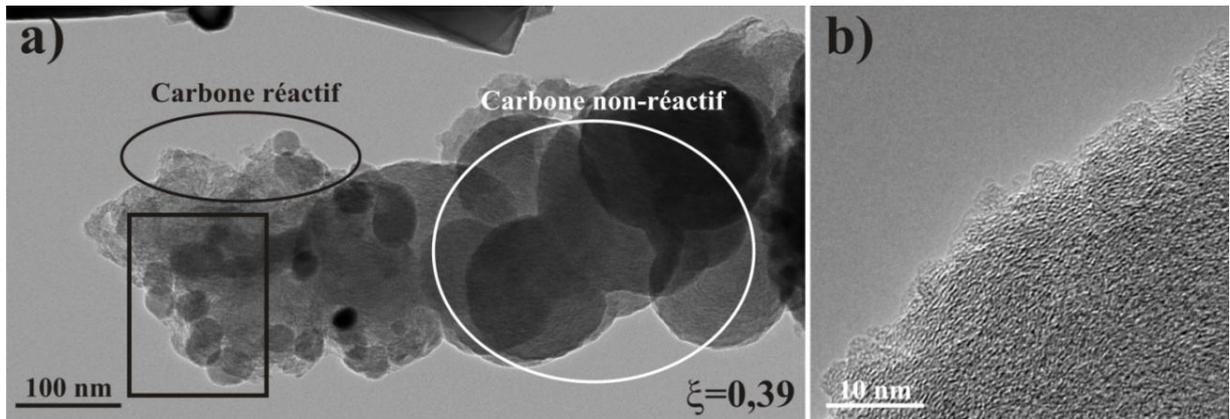


Figure 4.11 : a) Observation par MET du site de nucléation des particules d'oxycarbures
b) Image haute-résolution du carbone déstructuré

La présence d'oxygène, détectée par analyse EDS, confirme la nucléation de particules d'oxycarbure (Figure 4.12). L'apport de titane sur le site réactionnel fait donc nécessairement intervenir un vecteur gazeux. Celui-ci provient de la déstabilisation de Ti_3O_5 qui correspond au terme ultime de l'évolution de l'oxyde. Le titane libéré dans le milieu gazeux environnant l'est certainement sous forme de monoxyde de titane $TiO_{(g)}$ qui est la phase la plus stable dans les conditions expérimentales retenues [29]. Ce résultat est une fois de plus similaire à celui rencontré dans les systèmes zircon-carbone et hafnie-carbone dans lesquels la formation de monoxyde $MO_{(g)}$ a été mentionnée (Chapitre 3).

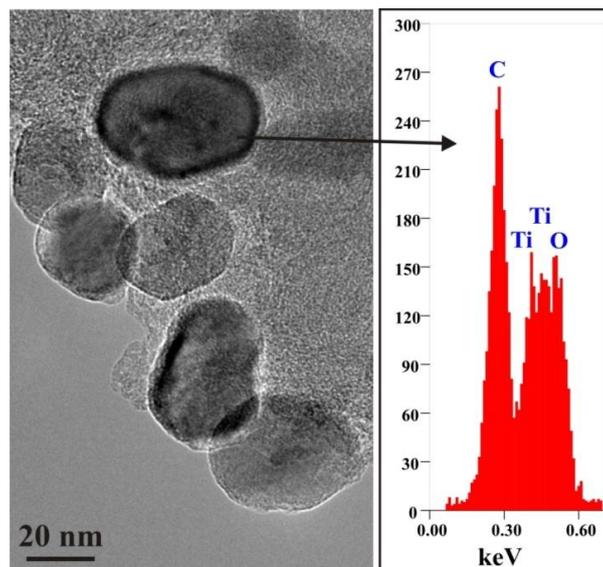


Figure 4.12 : Agrandissement de la zone encadrée Figure 4.11a et analyse EDS associée

Pour des échantillons caractérisés par un taux d'avancement compris entre 0,39 et 0,85, les cristaux d'oxycarbure acquièrent une morphologie automorphe durant leur croissance (Figure 4.13a). Ils ont également tendance à se rassembler pour former des agglomérats de quelques micromètres lorsque le taux d'avancement augmente (Figure 4.13b). La forme particulière des agrégats est due au

fait qu'ils sont formés à partir d'empilements assez compacts de cristaux quasi-sphériques qui englobent du vide en leur centre. Ces vides correspondent à une épaisseur d'échantillon moindre. Ils sont donc caractérisés par des régions plus claires au sein des agglomérats (Figure 4.13b). Il peut être remarqué que jusqu'à $\xi = 0,72$ les cristaux d'oxycarbures sont exempts de défauts (excepté la présence éventuelle de lacunes non observables par MET).

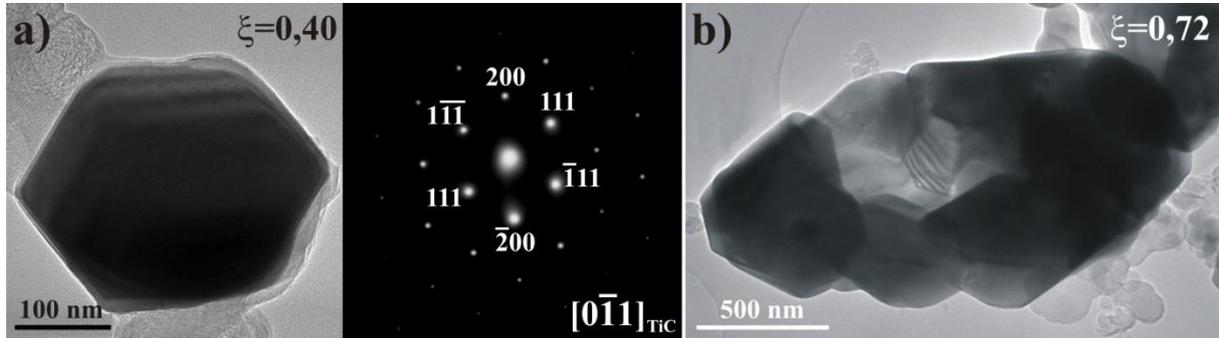


Figure 4.13 : Observations par MET de la deuxième étape du mécanisme
 a) Particule automorphe et diagramme de diffraction associé
 b) Agrégat de particules automorphes

Durant le processus de croissance des particules d'oxycarbures, c'est-à-dire pour un avancement de réaction compris entre $\xi = 0,39$ et $\xi = 0,85$, le paramètre de maille est quasi-constant (Figure 4.14). Cela suggère en première approximation que l'oxycarbure présente une composition chimique quasi-constante. Un tel composé intermédiaire pourrait alors correspondre à un composé défini. On notera cependant que les raies situées aux angles de Bragg élevés, par exemple les raies (331) et (420) situées entre $2\theta = 102$ et 107° (Figure 4.15), présentent toujours une largeur à mi-hauteur élevée. Cette dernière peut être en partie assignée à la taille relativement réduite des particules d'oxycarbure dans les premiers stades de l'évolution. Nos observations par MET réfutent cette hypothèse car la plupart des cristallites d'oxycarbure présente alors des tailles supérieures à quelques centaines de nanomètres. En conséquence, ce critère contribuerait peu à l'élargissement des raies de diffraction. Aussi il est plus probable que la largeur importante des raies de diffraction puisse être liée à une certaine dispersion de la composition chimique des cristallites, la composition nominale étant caractérisée par la position moyenne de la raie. Pour un tel composé 'défini', plusieurs compositions ont été proposées dans la littérature (Tableau 4.1). Quelle que soit sa composition, l'équation générale pour la formation de la phase oxycarbure à partir de Ti_3O_5 et du monoxyde de carbone peut s'écrire sous la forme :



Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

Compositions	Références
Ti ₂ OC (TiC _{0,5} O _{0,5})	[29,35]
TiC _{0,56} O _{0,44}	[32]
TiC _{0,6} O _{0,4}	[31]
TiC _{0,67} O _{0,33}	[28,162]
TiC _{0,7} O _{0,3}	[33],[31]

Tableau 4.1 : Différentes compositions de la phase oxycarbure de titane dans la littérature

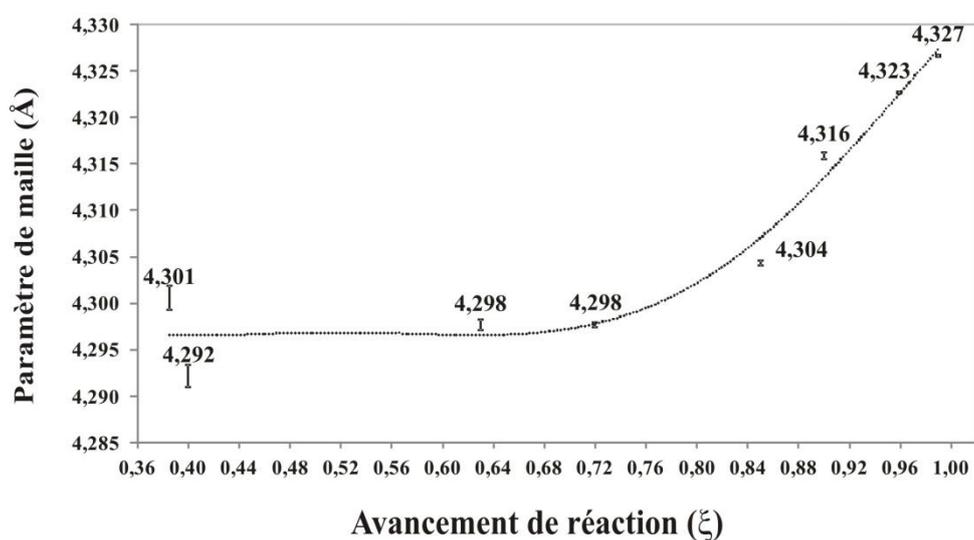


Figure 4.14 : Evolution du paramètre de maille en fonction de l'avancement de la réaction

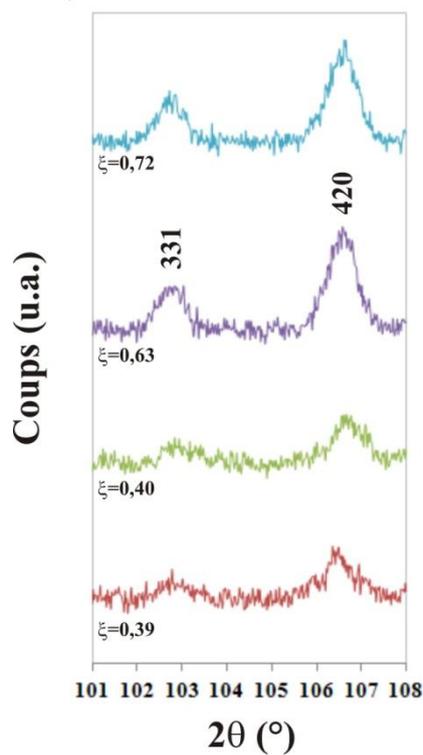


Figure 4.15 : Agrandissement des pics 331 et 420 des phases oxycarbures

Lors des premiers stades de réduction de l'oxyde, cette réaction est couplée à l'équilibre de Boudouard (Equation 4.4) qui permet alors de consommer le dioxyde de carbone généré tout en fournissant en retour le monoxyde nécessaire à la réaction (Equation 4.5). Cette équation 4.5 résume (ou est déduite de) différents mécanismes proposés dans la littérature. Dès $\xi = 0,85$, le paramètre de maille augmente de façon importante (Figure 4.14), signature d'une transition vers une troisième étape réactionnelle.

I.2.3. Troisième et dernière étape : maturation de l'oxycarbure en carbure

Les diagrammes de DRX obtenus sur des échantillons avec un degré d'avancement compris entre 0,85 et 1 (Figure 4.16) se caractérisent par la présence d'une phase oxycarbure unique. Cependant, la largeur des pics est importante, signe d'une taille faible ou d'une hétérogénéité de composition.

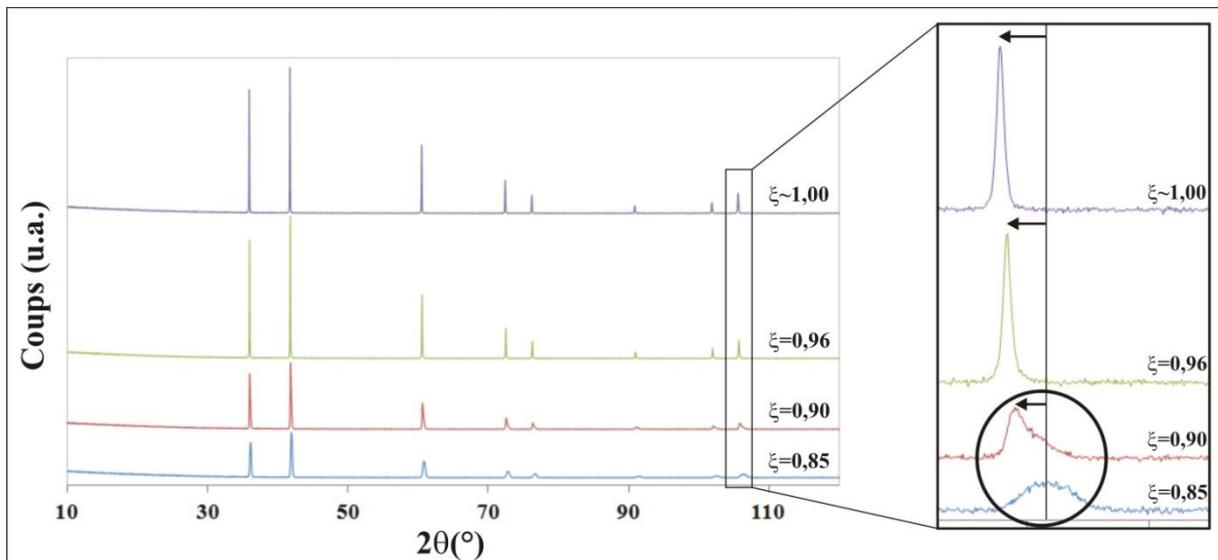


Figure 4.16 : Diagrammes de DRX obtenus sur les échantillons de la dernière étape réactionnelle

Les observations par MET montrent cependant qu'une quantité importante de noir de fumée est encore présente dans l'échantillon $\xi = 0,85$ (Figure 4.16 – zones cerclées en noir). Ceci suggère que la dernière étape de la réduction carbothermique est gouvernée par une maturation progressive de l'oxycarbure en présence de carbone résiduel. Les particules élémentaires d'oxycarbures observées durant l'étape finale de maturation (région C de la figure 4.5) montrent des caractéristiques très différentes de celles observées pour des avancements plus faibles (région B de la figure 4.5). Dès $\xi = 0,85$ les échantillons présentent des cristaux d'oxycarbure exprimant une morphologie xénomorphe (Figure 4.17b) et des densités de défauts importantes (Figure 4.17b et 4.17c). Ce changement drastique de morphologie suggère qu'un oxycarbure de composition différente est apparu.

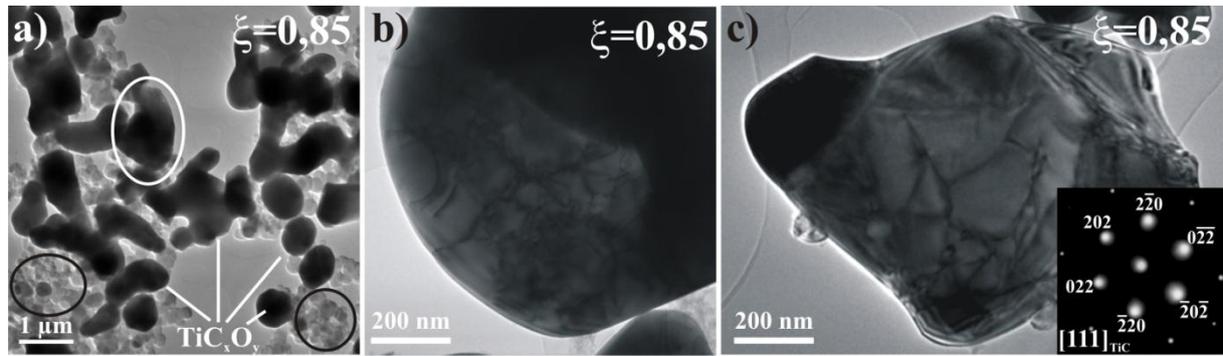


Figure 4.17 : Observations par MET de l'échantillon ayant un avancement de 0,85

L'examen de la forme du profil de la raie (420) de la phase oxycarbure obtenue pour un avancement $\xi = 0,9$ (zone cerclée dans l'agrandissement sur la figure 4.16) confirme cette hypothèse. Cette raie présente en effet un profil fortement dissymétrique dont l'origine est la superposition de deux raies de diffraction correspondant à l'existence de deux phases oxycarbures de compositions sensiblement différentes.

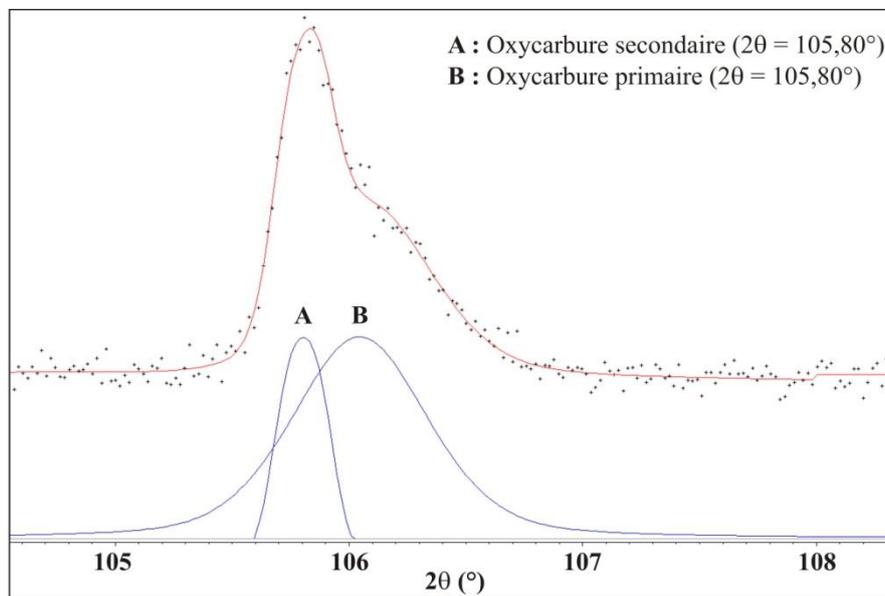


Figure 4.18 : Modélisation de la raie de diffraction 420 de la phase oxycarbure pour un avancement de 0,90

La modélisation des profils de raie sur la base de fonctions de type pseudo Voigt (Figure 4.18) permet de préciser les positions de chacune des raies impliquées dans ce pic somme. Les résultats obtenus par DRX montrent donc la coexistence de deux phases oxycarbures distinctes à $\xi = 0,90$ et confirment clairement les résultats obtenus par MET. La première réflexion centrée sur la position $2\theta = 106,05^\circ$ correspond à l'oxycarbure « primaire » identifié par MET comme les cristallites automorphes exemptes de défauts structuraux (Figure 4.13). Cette première raie présente encore une largeur à mi-hauteur importante (Figure 4.18) qui exprime la variabilité compositionnelle de l'oxycarbure « primaire » déjà mentionnée auparavant. La seconde raie de diffraction correspond à la contribution de l'oxycarbure « secondaire » associé aux cristaux xénomorphes comportant de fortes

densités de dislocations (Figure 4.17). Cet oxycarbure « secondaire » est caractérisé par un paramètre de maille bien supérieur et une composition chimique plus resserrée comme en atteste le profil relativement étroit de sa raie de diffraction (Figure 4.18). A partir des données de Neumann *et al.*^[163] décrivant l'évolution du paramètre de maille de la phase oxycarbure en fonction de sa composition (Figure 4.19), on estime celle de l'oxycarbure primaire à $\text{TiC}_{0,77}\text{O}_{0,23}$ et celle de l'oxycarbure secondaire à $\text{TiC}_{0,87}\text{O}_{0,13}$ pour l'avancement $\xi = 0,90$.

L'ensemble de ces résultats suggère que la formation de l'oxycarbure « secondaire » résulte d'une modification de l'oxycarbure « primaire », qui sera explicitée plus tard dans cette partie. Dès le degré d'avancement $\xi = 0,96$ le profil de raie étroit de la raie (420) (Figure 4.15) indique que l'oxycarbure « secondaire » est la seule phase présente et le caractère resserré du profil témoigne ici encore d'une composition chimique plutôt homogène. Cependant, il est à noter que cette raie de diffraction (420) se déplace légèrement vers les faibles angles lorsque l'avancement augmente (*cf.* Figure 4.15). Ainsi, sa composition finale varie entre $\text{TiC}_{0,94}\text{O}_{0,06}$ à $\xi = 0,96$ et TiC à $\xi \sim 1$ ^[163](Figure 4.19).

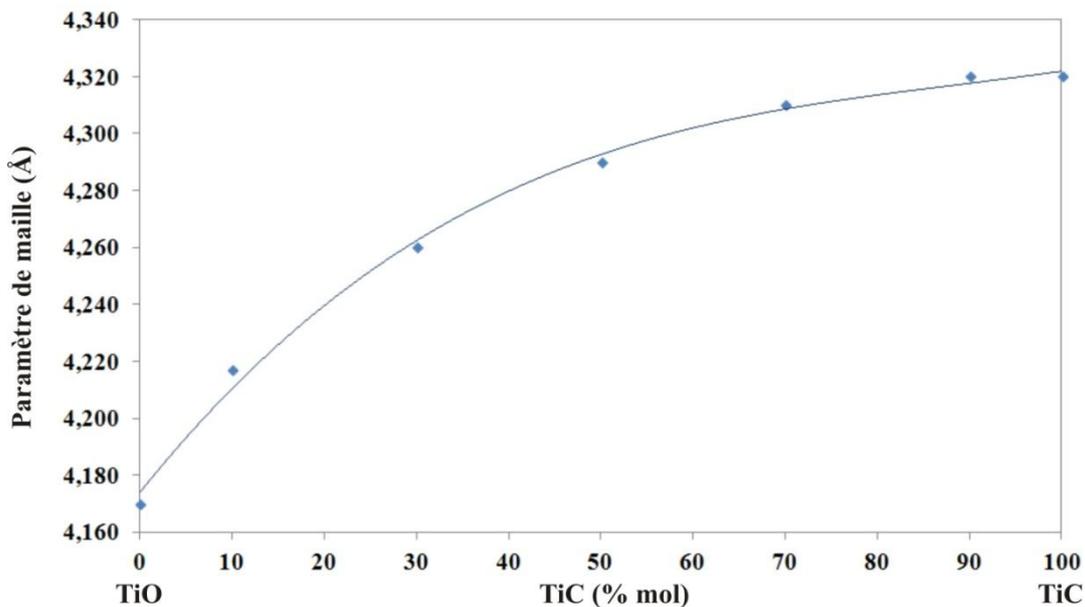
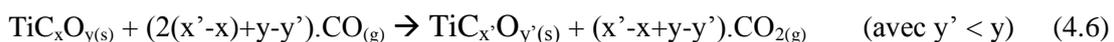


Figure 4.19 : Evolution du paramètre de maille de la phase oxycarbure en fonction de sa composition (d'après Neumann *et al.*^[163])

Contrairement à l'oxycarbure « primaire » qui montre un paramètre de maille statistiquement constant dans l'intervalle de taux d'avancement $0,39 \leq \xi < 0,85$, l'oxycarbure « secondaire » évolue en composition (Figure 4.14). En effet, en raison de l'atmosphère réductrice maintenue dans le four à la fin de la réaction (excès de carbone), l'oxycarbure est progressivement enrichi en carbone par une réaction solide-gaz avec le monoxyde de carbone environnant, conduisant à la formation d'un oxycarbure de titane TiC_xO_y dont la composition se rapproche de celle du carbure stœchiométrique selon l'équation 5.7 :



Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

Le monoxyde de carbone nécessaire à la réduction de l'oxycarbure est toujours produit par la combustion des balles de carbone sous l'effet de l'apport de dioxyde délivré par l'équilibre 4.6.

Les observations par MET montrent enfin que lorsque les agrégats de carbures primaires (Figure 4.13b) recristallisent pour former des carbures secondaires, ils conduisent à la formation de microstructures caractéristiques (Figure 4.20). Il s'agit de cristallites gigantesques d'oxycarbures de titane secondaires dont la taille avoisine plusieurs nanomètres, c'est-à-dire la taille des agrégats de cristallites primaires identifiées précédemment (Figure 4.13b). Il s'agit de cristaux 'creux' observables en section transverse (Figure 4.20a, c-d) ou en vue 'de dessus' (Figure 4.20b). Leur forme particulière en 'haricot' résulte du fait que le vide central initialement présent au sein des agglomérats de particules d'oxycarbures primaires constitue la partie centrale de ces carbures secondaires. Comme tous les oxycarbures secondaires, ces derniers sont caractérisés par une quantité de dislocations élevée (Figure 4.20a et 4.20d). Ici encore, ces dislocations peuvent également former des murs agissant comme des sous-joints de grains séparant des domaines cristallins légèrement désorientés (Figure 4.20c et 4.20d).

Enfin, des images en champ sombre de ces cristaux montrent que de nombreuses dislocations présentent une distribution radiale à la périphérie de ces cristaux (Figure 4.20d). Ceci a été observé sur de nombreuses cristallites et correspond vraisemblablement à un phénomène caractéristique. Il est difficile de donner une interprétation claire de ce phénomène, mais il apparaît possible que ces dislocations puissent agir comme des tunnels structuraux favorisant l'échange entre le carbone et l'oxygène. Une fois que les atomes d'oxygène ont atteint la surface de la particule, ils réagissent avec le monoxyde de carbone selon l'équation 4.7, formant ainsi du dioxyde de carbone qui est ensuite consommé par réaction avec le carbone en excès. Ces dislocations favoriseraient donc l'enrichissement en carbone des oxycarbures secondaires.

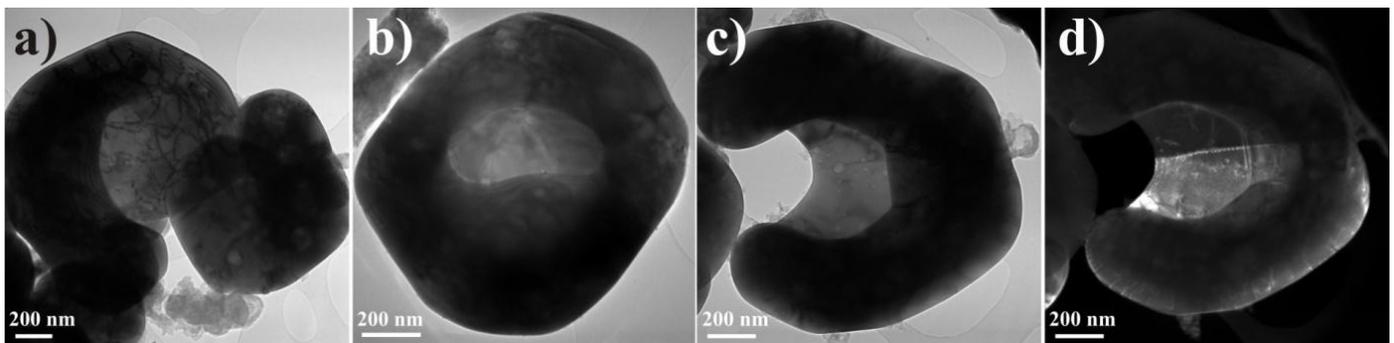


Figure 4.20 : Observations par MET de particules d'oxycarbures lors de la dernière étape réactionnelle

La figure 4.21 montre que les carbures secondaires présentent une porosité importante. Les pores sont facettés et correspondent à des cristaux 'négatifs', l'établissement des facettes correspondant alors à une minimisation d'énergie de surface.

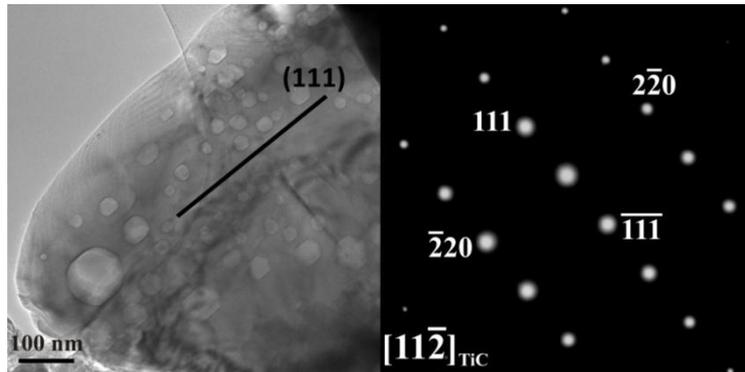


Figure 4.21 : Observation par MET d'un cristal avec porosité et diagramme de diffraction des électrons associé

Plusieurs études récentes ont montré que tout comme les carbures, les oxycarbures comportent des densités de lacunes parfois importantes et ce plus particulièrement lorsque le taux d'oxygène est élevé [75,83]. La porosité intrinsèque observée au sein de carbures secondaires (Figure 4.20c et Figure 4.21) peut alors provenir de la coalescence de ces lacunes par effet Kirkendall.

I.2.4. Discussion : raisons susceptibles de justifier l'existence de deux générations d'oxycarbure

La première génération d'oxycarbure correspond à la croissance des nuclei. Ces cristallites sont automorphes car, comme dans un liquide, leur croissance au sein de la poudre n'est pas limitée par les cristallites environnantes. Ces cristaux présentent des densités de dislocations très faibles. La composition des carbures primaires pourrait être influencée par la position du site réactionnel au sein de l'échantillon et, en particulier, par la proximité des oxydes, c'est-à-dire par la distance entre le site de croissance et la source en monoxyde de titane gazeux ($\text{TiO}_{(g)}$). La proximité de la source favoriserait la croissance d'oxycarbures riches en oxygène (apport préférentiel de TiO) tandis que l'éloignement des sites pourvoyeurs de TiO favoriserait leur enrichissement en carbone (effet prépondérant de l'équilibre de Boudouard). La variabilité de la distance entre la source en TiO et le site de croissance de l'oxycarbure, lié également au libre parcours moyen des espèces, expliquerait alors l'étalement compositionnel de l'oxycarbure primaire et, en conséquence, le fort élargissement des raies de diffraction observées pour les faibles degrés d'avancement de réaction.

La croissance de l'oxycarbure primaire pourrait alors cesser lorsque l'oxyde de titane (Ti_3O_5) est consommé, c'est-à-dire à partir de $\xi = 0,85$ (Figure 4.5). La rupture des équilibres chimiques solide-gaz qui prévalaient lors de la seconde étape de transformation (étape B : Figure 4.5) conduirait alors à un changement des mécanismes réactionnels dont la recristallisation de l'oxycarbure primaire

Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

en oxycarbure secondaire serait une conséquence. En effet, au contact du carbone en excès, l'oxycarbure doit s'enrichir en carbone. La ré-homogénéisation de la composition du carbure provoque donc sa recristallisation qui est assurée par l'introduction d'une densité de dislocations importante. Ces dislocations pourraient initialement apparaître dans les cristallites afin d'accommoder l'écart paramétrique entre la partie la plus externe des carbures enrichie en carbone et le cœur de la cristallite plus riche en oxygène. Le déplacement ultérieur de ces dislocations augmenterait ensuite la cinétique de l'autodiffusion couplée du carbone et de l'oxygène (diffusion volumique accrue) au sein du réseau de l'oxycarbure permettant alors l'homogénéisation chimique des cristaux. Il est intéressant de noter que les dislocations distribuées de façon radiale autour des cristaux de carbures secondaires, résultant eux-mêmes de la recristallisation des agrégats de carbures primaires (Figure 22d), permettraient de considérer ces entités monodimensionnelles comme des chemins préférentiels d'interdiffusion carbone/oxygène. Le mécanisme de mouvement de dislocation est semble-t-il très efficace puisse qu'il permet à la fois :

- d'obtenir des raies de diffraction relativement fines lorsqu'on considère un degré d'avancement donné, c'est-à-dire une composition chimique relativement homogène des cristallites,
- de permettre un déplacement important de la position des raies de diffraction d'un degré d'avancement à un autre montrant ainsi que l'enrichissement en carbone peut se faire rapidement.

Signalons enfin qu'il a été suggéré par ailleurs que l'étape limitante de la carboréduction est la diffusion volumique et centripète du carbone au sein de l'oxycarbure^[164], ce qui reviendrait à dire que l'étape limitante serait liée à un phénomène thermiquement activé : la mobilité des dislocations par glissement.

II. Conclusion

L'étude par MET de la réduction carbothermique de l'anatase par du noir de fumée montre que l'anatase se transforme dès 1200°C lors de la montée en température du four. Les cristallites initiales d'environ 200-300 nm évoluent alors vers la formation de cristaux de plusieurs micromètres présentant une grande densité de défauts plans aperiodiques. Le grossissement anormal des cristallites d'oxyde en début de traitement laisse supposer que la taille initiale des particules d'anatase est un facteur qui n'influence pas la réduction carbothermique. La croissance rapide des cristallites d'oxyde est probablement liée à la transformation de phase synchrone de l'anatase en phase de Magnéli qui opère, cette transformation s'accompagnant vraisemblablement d'une efficacité accrue des phénomènes diffusionnels.

La formation des phases de Magnéli débute par la mise en ordre des défauts plans observés dans les cristallites d'oxyde, mise en ordre conduisant de façon progressive à la formation de différents termes de phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} . Ces composés sont construits sur la base structurale de blocs de rutile de largeur variable, n représentant le nombre de couches d'octaèdres au sein d'un bloc. Ces blocs rutilés sont séparés par des défauts plans au sein desquels le titane change de valence tout en abaissant leur coordinence avec l'oxygène. En conséquence, les défauts plans sont à l'origine de la sous stœchiométrie des phases de Magnéli. Ainsi, plus la périodicité des défauts diminue, plus la valeur de n diminuera et plus la phase de Magnéli sera sous-stœchiométrique en oxygène, le terme ultime de la réduction étant Ti_3O_5 .

Les résultats confirment que la réaction procède via une réaction solide-gaz, le composé Ti_3O_5 réagissant avec le monoxyde de carbone environnant en libérant du titane vraisemblablement sous la forme de monoxyde de titane gazeux dans nos conditions expérimentales ($P_{CO} \sim 10^3$ Pa, cf. diagramme de volatilité Chapitre 1). La phase oxycarbure nucléée de façon hétérogène au sein d'agglomérats de particules de noir de fumée, le titane étant amené vers ce site réactionnel par le vecteur gazeux environnant.

Deux générations d'oxycarbures ont été mises en évidence. Un oxycarbure primaire est observé pour un avancement de réaction inférieur à $\xi = 0,85$. La constance de son paramètre de maille lorsque l'avancement augmente pourrait attester d'une composition chimique définie. Malgré tout, jusqu'à $\xi = 0,85$ les raies de diffraction de l'oxycarbure sont relativement larges, ce qui pourrait attester d'une variabilité compositionnelle relativement importante. Les observations par MET montrent que cet oxycarbure primaire possède une morphologie facettée (automorphe) et qu'il ne présente aucun défaut. A $\xi = 0,85$, une seconde génération d'oxycarbure apparaît et deux populations sont présentes simultanément dans l'échantillon. Cet oxycarbure secondaire est supposé se former par recristallisation de l'oxycarbure primaire qui a totalement disparu à $\xi = 0,9$. La morphologie de celui-ci est très différente de celle observée pour l'oxycarbure primaire. Premièrement, il n'est plus facetté mais apparaît sous la forme de cristaux arrondis (xénomorphe). Deuxièmement, il est caractérisé par une quantité importante de dislocations qui migrent au sein des cristaux pour finalement se réunir sous forme de murs de dislocations, formant des sous-joints de grains. L'introduction progressive de ces dislocations pourrait résulter de l'accommodation de la déformation élastique entre le cœur de la cristallite riche en oxygène et sa périphérie enrichie en carbone. La ré-homogénéisation chimique des oxycarbures tout comme leur enrichissement en carbone lors de l'étape de maturation pourrait alors être assisté par le glissement des dislocations. Cette étape de maturation est accompagnée d'une diminution importante de la quantité de lacunes atomiques car ces dernières se rejoignent pour former une porosité interne importante par effet Kirkendall.

Les phénomènes mis en jeu lors de la carboréduction de l'anatase possèdent de nombreuses analogies avec ceux intervenant lors de la réduction carbothermique de la zirconite, mais également des

Chapitre 4 : Réduction carbothermique de l'anatase

différences marquantes. La première étape consiste dans les deux systèmes à la déstabilisation des phases parentes : le noir de fumée suivant l'équilibre de Boudouard, et l'oxyde, libérant du monoxyde métallique à l'état gazeux. La seule différence notable est la morphologie des oxydes au cours de leur déstabilisation. Tandis que la zirconne acquiert un caractère automorphe par migration rétrograde de marches cristallines parallèlement aux plans denses de sa structure (*cf.* Chapitre 3, §II.3.1.1), les particules d'oxyde de titane, sous forme de sous-oxydes de Magnéli, sont généralement sphériques. La consommation de Ti_3O_5 se fait donc de manière plus isotrope, même s'il arrive parfois de remarquer des marches cristallines suivant la direction (001), normale à une succession de plans denses alternant couches d'oxygène et de titane dans la structure de Ti_3O_5 . La recondensation des deux espèces gazeuses libérées mène dans les deux systèmes à la nucléation hétérogène d'une phase oxycarbure de composition définie (paramètre de maille constant) là où la pression partielle en monoxyde de carbone est la plus importante, c'est-à-dire au sein des balles de carbone déstructurées. Une augmentation du paramètre de maille à partir d'un taux d'avancement proche de $\xi = 0,8$ est caractéristique dans les deux systèmes d'une dernière étape de maturation de la phase oxycarbure en carbure. Cependant, les mécanismes intervenant lors de ces maturations sont bien différents : pour ZrO_2-C , celle-ci passe par la recristallisation de la couche amorphe en oxycarbure secondaire qui pousse alors en épitaxie sur le cœur d'oxycarbure primaire, alors que dans le système TiO_2-C il s'agit d'une homogénéisation de composition chimique, assistée par le mouvement des nombreuses dislocations présentes. En outre, dans l'oxycarbure de titane, la migration de défauts lacunaires, bien connus dans ces composés, conduit à la formation des pores par effet Kirkendall.

Chapitre 5

Synthèse du carbure de zirconium
à partir de composés de type MOF

Chapitre 5 : Synthèse du carbure de zirconium à partir de composés de type MOF (Metal-Organic Framework)

L'étude de la synthèse du carbure de zirconium à l'aide de précurseurs de type MOF (Metal-Organic Framework, ou encore appelé polymère de coordination) a été effectuée en collaboration avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS - UMR-CNRS 8181) de l'université Lille 1, au sein de l'équipe de Thierry Loiseau, sous l'encadrement de Christophe Volkringer. Au cours de ce chapitre nous utiliserons l'acronyme MOF (Metal-Organic Framework) pour désigner les précurseurs à base de complexe de coordination.

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. Après une première partie dédiée à une synthèse bibliographique à propos des précurseurs MOF, nous aborderons la question du choix du précurseur organique et des conditions de synthèse permettant d'obtenir le carbure le zirconium. Cette deuxième partie nous permettra de cerner les précurseurs les plus adaptés à l'obtention des carbures. La troisième partie sera consacrée à la comparaison entre les carbures obtenus à l'aide de deux ligands choisis, l'acide téréphtalique et l'acide fumarique, ainsi qu'à la compréhension des mécanismes intervenant dans la formation des carbures.

I. Synthèse bibliographique

I.1. Généralités

Le terme « polymère de coordination » est généralement utilisé pour définir les composés constitués de métaux et de ligands organiques alors que le terme plus spécifique de MOF est lui généralement utilisé pour les « polymères de coordination » caractérisés par une structure ouverte contenant des vides potentiels. Trois caractéristiques sont requises pour qu'un matériau puisse être qualifié de MOF :

- des liaisons fortes entraînant une importante résistance de la structure ;
- des liants pouvant accepter des modifications par synthèse organique ;
- une structure géométriquement bien définie (composé bien cristallisé).

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

Par analogie avec la synthèse de copolymères organiques, la structure visée dépend étroitement des propriétés qu'on souhaite lui attribuer. Ainsi les éléments constitutifs du MOF doivent être au préalable soigneusement choisis. En effet, si la nature des monomères conditionne les caractéristiques optiques et physiques d'un polymère, c'est bel et bien la connectivité en réseau des éléments constitutifs du MOF qui détermine ses propriétés : échange magnétique, présence de canaux structuraux, acentricité pour les applications en optique non-linéaire. De plus, l'intégration de sites actifs au sein de l'architecture poreuse permet également l'obtention de matériaux fonctionnels.

La structure d'un MOF est constituée de clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques afin de constituer une structure bi- ou tri-dimensionnelle. La figure 5.1 représente la structure d'un des premiers MOF découvert par Yaghi *et al.*^[165], qui est caractéristique de la structure générale des MOFs. Il s'agit du MOF-5, qui est composé de clusters $(\text{OZn}_4)\text{O}_{12}$ reliés par des chaînes téréphtaliques (benzène dicarboxylique). Le pore de 12 Å de diamètre est représenté par la sphère jaune. L'espacement entre les clusters inorganiques est directement corrélé à la longueur (nombre de carbone) de la molécule organique utilisée comme ligand.

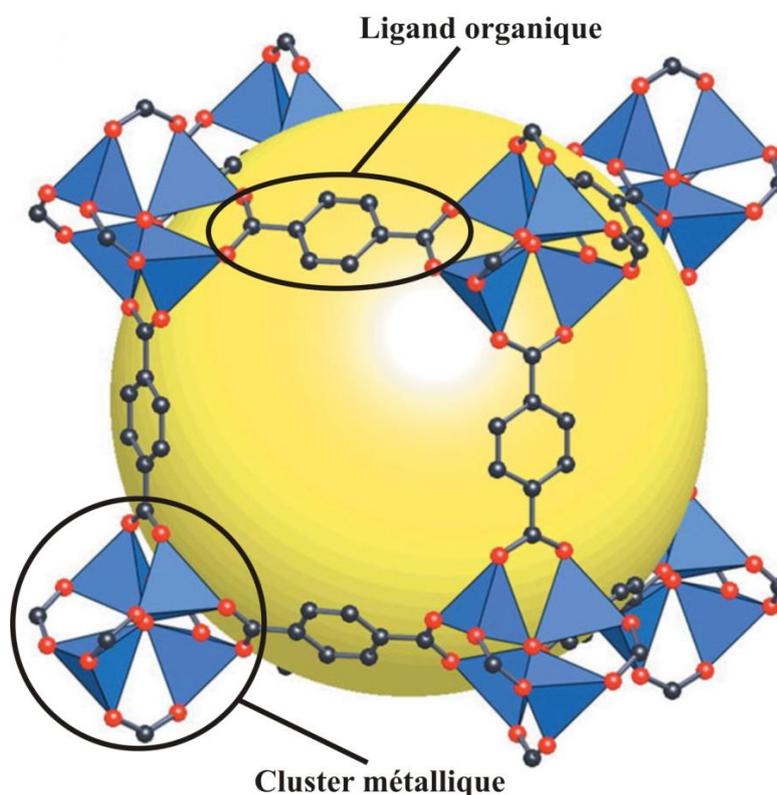


Figure 5.1 : Représentation schématique de la structure du composé MOF-5^[165]

En sélectionnant les ions métalliques ainsi que les ligands, il est possible d'obtenir un large panel de MOF. Une telle modularité de structure a permis de mieux appréhender leur complexité en comparant les différents schémas structuraux et réactionnels intervenant lors de leur synthèse^[166-169]. Il a alors été possible de mieux comprendre les phénomènes régissant la synthèse réticulaire en général^[165], chose qui n'avait pas été possible avant la découverte des MOFs.

Une fois la structure des MOFs bien comprise, il a été possible d'utiliser ceux-ci pour de nombreuses applications, notamment en les fonctionnalisant. Cette fonctionnalisation est alors possible en modifiant les éléments constitutifs du MOF, mais également en utilisant les cavités décrites par la structure. En effet, celles-ci peuvent accueillir de nombreux éléments étrangers qui sont susceptibles de modifier les propriétés du composé initial. Ainsi, les domaines d'application des MOFs sont nombreux (*cf.* §I.3).

I.2. Synthèse des MOFs

Typiquement, la synthèse de MOFs s'effectue par précipitation à partir d'une solution de précurseurs. Il est donc nécessaire d'utiliser des réactifs solubles, solubilité qui peut être également favorisée par des techniques solvothermales ou hydrothermales. Le but étant d'obtenir des produits bien cristallisés, il est souvent nécessaire de combiner différents paramètres tels que la concentration de la solution, la polarité du solvant, le pH et la température. Il est bon de noter qu'une infime variation d'un ou plusieurs de ces paramètres peut mener à l'obtention de cristaux de mauvaise qualité, avec des rendements faibles, voire à la synthèse d'une nouvelle phase. La synthèse s'effectue en général à basse température (de l'ambiante à 200°C) et nécessite des temps de synthèse relativement courts allant de quelques heures à quelques jours.

Les quantités produites sont en général assez faibles (quelques grammes tout au plus), mais on retrouve également des exemples de synthèse à une échelle bien supérieure (80 grammes^[170]). Les techniques de synthèse utilisées avant 2004 s'appuient sur la croissance de cristaux de sels inorganiques (de type chlorure) en utilisant l'introduction lente des ligands. Suivant ce protocole opératoire, les temps de synthèses peuvent atteindre plusieurs semaines. Par conséquent, la technique hydrothermale a été préférée car elle permet de réduire le temps de synthèse à quelques jours, voire quelques heures. Cette technique consiste à combiner les précurseurs dans un solvant polaire (eau, alcool, acétone, acétonitrile) et à les chauffer dans une flasque en verre ou en Teflon, scellée dans un autoclave en acier. Le dégagement de produits gazeux au cours du traitement thermique induit une élévation de pression dans l'autoclave. Afin d'augmenter les rendements, mais au détriment de la qualité des cristaux, il est possible d'augmenter la concentration en réactifs et l'agitation de la solution. On peut alors obtenir des poudres microcristallines ou amorphes. Plus récemment, l'utilisation de techniques ultrasons^[171] et micro-ondes ont permis d'améliorer la synthèse des MOFs^[172]. En effet, il est maintenant possible d'obtenir en quelques minutes^[171], voire quelques secondes^[172], des cristaux possédant une qualité similaire à ceux obtenus par la voie hydrothermale. Le contrôle de la taille mais également de la morphologie des particules peut alors être effectué en jouant sur le couple de paramètres dilution/temps de synthèse. On peut ainsi obtenir des particules de taille submicronique.

Le point principal à prendre en compte lors de la synthèse d'un MOF est le maintien de l'intégrité de la structure lors du retrait des molécules de solvant utilisé lors de la synthèse, alors nécessaire pour la plupart des applications visées.

I.3. Les propriétés et domaines d'applications des MOFs

L'extraordinaire modularité des MOFs en font des composés de choix pour remplacer les matériaux poreux tels que le carbone activé, les nanotubes de carbone et les zéolites dans de nombreuses applications. On peut citer parmi les plus courantes le stockage de l'hydrogène^[173-177] et du méthane^[178,179], la séparation de gaz^[180,181], la catalyse^[182-187], la luminescence^[188,189] et le relargage de médicaments dans l'organisme^[190,191] par exemple.

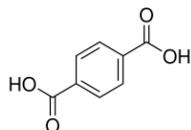
Une partie des travaux menés à l'UCCS, avec qui cette étude a été menée en collaboration, concerne la recherche et la caractérisation de nouvelles structures MOF à base de lanthanides (neodyme, europium)^[192-195] et d'actinides^[193,196,197], essentiellement pour des applications nucléaires et plus précisément dans le domaine des combustibles. En effet, les lanthanides sont de bons simulants du plutonium et de l'uranium, dont l'utilisation en laboratoire est très contraignante. Quelques autres applications sont également étudiées : luminescence^[198] et catalyse^[199] par exemple.

I.4. MOFs à base de zirconium : les UiO-n

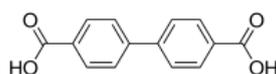
Ces composés ont pour formulation $Zr_6O_4(OH)_4(L)_6 \cdot xDMF$ (L = ligand dicarboxylate – $O_2C-(C)_n-CO_2$), et possèdent une structure tridimensionnelle poreuse, composée de motifs hexanucléaires de zirconium $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ liés entre eux par des ligands ditopiques. La coordinence du zirconium est de [8] et se définit par un antiprisme à base carrée, $\{ZrO_8\}$. L'arrangement des centres zirconium définissent les nœuds d'un polyèdre octaédrique $\{Zr_6\}$, qui sont connectés entre eux par des ponts μ_3 -oxo ou μ_3 -hydroxo. La connexion de ces briques $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ avec les ligands organiques laisse apparaître des cavités octaédriques et tétraédriques, identiques aux lacunes observées dans l'empilement compact cubique de la structure archétype Blende (ZnS) cfc.

La figure 5.2 représente la structure des premiers MOFs au zirconium qui ont été synthétisés en 2008 par Hafizovic-Cavka *et al.*^[200]. Ils ont ainsi élaboré 3 structures différentes de MOFs parmi les composés de type UiO-n (UiO pour Universitet i Oslo = Université d'Oslo, et n correspondant à l'ordre de découverte des composés). Ces structures (Figure 5.2) correspondent à l'utilisation de trois ligands :

- Le 1,4-benzène-dicarboxylate (BDC – représenté ci-dessous), qui permet de synthétiser UiO-66



- le 4,4'-biphényl-dicarboxylate (BPDC – représenté ci-dessous) qui permet de synthétiser UiO-67



- le terphényl dicarboxylate (TPDC – représenté ci-dessous), qui permet de synthétiser UiO-68

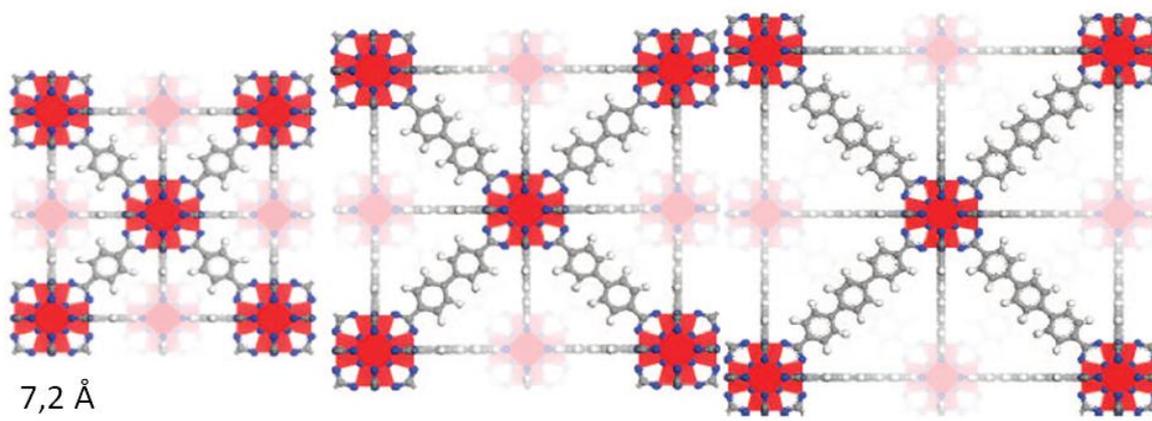
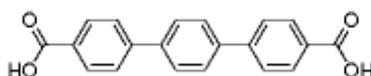


Figure 5.2 : Structures des UiO-n, de gauche à droite UiO-66, UiO-67 et UiO-68 (zirconium, oxygène, carbone et hydrogène sont respectivement rouge, bleu, gris et blanc)^[200]

Le MOF UiO-66 a fait l'objet de nombreuses études visant à obtenir un matériau fonctionnel. La fonctionnalisation de ce composé peut procéder par différentes voies :

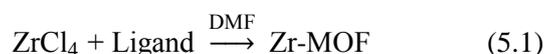
- la synthèse isoréticulaire^[201–203] ;
- la modification post-synthèse, qui est la méthode la plus couramment utilisée^[203–207]
- l'utilisation de ligands possédant au préalable des groupes fonctionnels^[208].

II. Étude du choix du précurseur organique

II.1. Synthèse et caractérisations des précurseurs de type MOF

II.1.1. Protocole expérimental de base

La réaction générale sur laquelle s'appuie la synthèse des MOF suit l'équation suivante :



Dans le cadre de notre étude, un mélange de tétrachlorure de zirconium (Sigma Aldrich, 99,99 %) et d'un ligand organique de type diacide carboxylique est dissout dans un réacteur étanche en téflon d'environ 23 mL avec du N,N'-diméthylformamide (noté DMF) (Sigma-Aldrich, anhydre 99,8 %). Le mélange est alors scellé dans une bombe de minéralisation en métal (autoclave type Parr), puis porté à 120°C pendant 24 heures dans une étuve. Ainsi, cette synthèse est du type solvothermale, mais sans aller jusqu'à la température d'ébullition du solvant, qui est d'environ 150°C pour le DMF. L'autoclave est ensuite sorti du four et subit alors une trempe à température ambiante. Puis le produit obtenu est rincé au DMF, filtré et séché sur papier filtre. Il s'agit d'un protocole adapté de celui décrit dans la littérature, initié par le groupe de Lillerud en 2008 (Oslo, Norvège) pour la synthèse de composés désignés par le terme UiO-66^[200] (pour Universitet i Oslo, soit Université d'Oslo).

II.1.2. Synthèse des différents précurseurs à l'aide de ligands ditopiques

Le tableau 5.1 récapitule les différentes caractéristiques chimiques et structurales des précurseurs qui ont été synthétisés au cours de cette étude ainsi que la nomenclature utilisée pour les désigner.

Nomenclature MOF	Caractéristiques de la synthèse				Caractéristiques structurales des précurseurs obtenus <small>[200,209,210]</small>		Caractéristiques chimiques du précurseur	
	Sel	Ligand	Nomenclature ligand	Solvant	Groupe d'espace	Paramètres de maille	C/Zr	O/Zr
Zr-FUM	ZrCl ₄	Acide fumarique	H ₂ FUM	DMF	<i>P3n</i>	17,909 Å	4	5,33
Zr-BDC	ZrCl ₄	Acide téréphthalique	H ₂ BDC	DMF	<i>Fm3m</i>	20,743 Å	8	5,33
Zr-NDC	ZrCl ₄	Acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique	H ₂ NDC	DMF	<i>F23</i>	23,785 Å	12	5,33
Zr-BPDC	ZrCl ₄	Acide 4,4'-biphényl-dicarboxylique	H ₂ BPDC	DMF	<i>Fm3m</i>	27,094 Å	14	5,33

Tableau 5.1 : Descriptif des différentes synthèses de MOF menées lors de cette étude, ainsi que leurs caractéristiques structurales et chimiques

Les diagrammes de DRX ont pour cette étude été obtenus à l'aide de deux diffractomètres D8 (Bruker, Karlsruhe, Allemagne), avec les paramètres d'acquisition suivants :

- pour l'analyse « fine » des produits de synthèse : une plage angulaire de 5 à 50°C, avec un pas de 0,195° et un temps de comptage de 0,6 sec/pas ;
- pour l'analyse « de routine » visant à contrôler la qualité des échantillons qui ont été synthétisés exclusivement pour obtenir une quantité de poudre plus importante : une plage angulaire de 5 à 30°C avec un pas de 0,205° et un temps de comptage de 0,3 sec/pas.

II.1.2.1 Synthèse et caractérisation de Zr-FUM (C/Zr = 4)

Le protocole opératoire utilisé pour la synthèse de précurseur Zr-FUM est basé sur celui de Wißmann *et al.*^[209]. Le chlorure de zirconium (ZrCl₄) et l'acide fumarique (H₂FUM) furent tout d'abord introduits dans le réacteur en téflon de 23 mL selon des proportions d'un équivalent de ZrCl₄ pour trois équivalents d'acide fumarique (rapport molaire de 3 pour 1), dans du DMF (Figure 5.3).

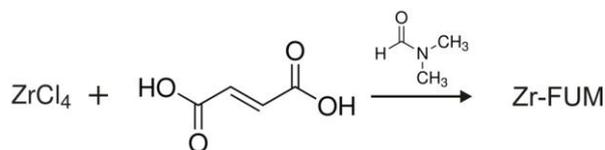


Figure 5.3 : Réaction de la formation du précurseur Zr-FUM

Un réactif supplémentaire, non représenté dans la figure 5.3, est également ajouté au mélange de départ. Il s'agit de l'acide formique. Ce dernier joue un rôle dit de « modulateur ». Dans ce cas les ions formiates générés au cours de la réaction entrent en compétition avec les molécules liantes déprotonées pour former des complexes avec les cations Zr. En augmentant la concentration d'acide formique, cette tendance se renforce et corrélativement le nombre de nucléi de Zr-FUM est plus faible. Ceci conduit *in fine* à la formation de particules plus grosses, mieux cristallisées et isolées (Figure 5.4). Le solide final est Zr₆O₄(OH)₄(FUM)₆·xDMF (Zr-FUM).

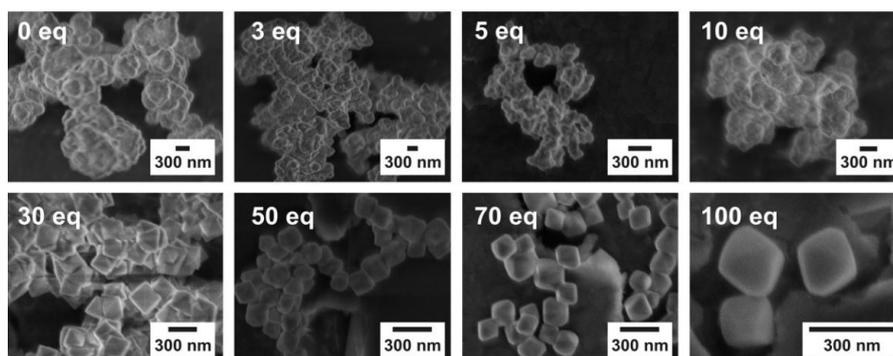


Figure 5.4 : Images par MEB de Zr-FUM en fonction de la quantité de modulateur utilisé (d'après ^[209])

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

Dans cette étude, un rapport intermédiaire de 30 équivalents d'acide formique est utilisé. Le mélange subit un traitement thermique caractérisé par une montée en température d'une heure jusqu'à 120°C suivie d'un palier en température de 24 heures, dans une étuve ventilée (Tableau 5.2 : Paramètres de synthèse de Zr-FUM en autoclave).

ZrCl ₄ (g)	H ₂ FUM (g)	DMF (mL)	Acide formique (mL)	Température (°C)	Montée (h)	Palier (h)
3,0125	4,4975	100	48,765	120	1	24

Tableau 5.2 : Paramètres de synthèse de Zr-FUM en autoclave

Après avoir maîtrisé la synthèse du produit en autoclave de 23 mL, nous avons utilisé un autoclave de 500 mL afin de produire une plus grande quantité de précurseur (~ 2,500 g en moyenne). Par ailleurs, ces expériences ont été répétées plusieurs fois afin d'augmenter la quantité totale de produit de réaction. Les produits obtenus à la fin de chacune des synthèses ont ensuite été mélangés afin d'obtenir la quantité de produit requise (~ 18 g) pour l'étude de la transformation de ces précurseurs en carbure (voir deuxième partie de ce chapitre). Le diagramme DRX obtenu sur ce mélange est représenté figure 5.5. Le produit est strictement monophasé et s'indexe aisément avec la maille cubique (groupe d'espace $P\bar{3}n$) de Zr-FUM (diagramme de DRX simulé à l'aide de la structure décrite par Wißmann *et al.*^[209]). Les raies de diffraction sont fines, et semblent attester d'une bonne homogénéité compositionnelle et structurale du produit de départ.

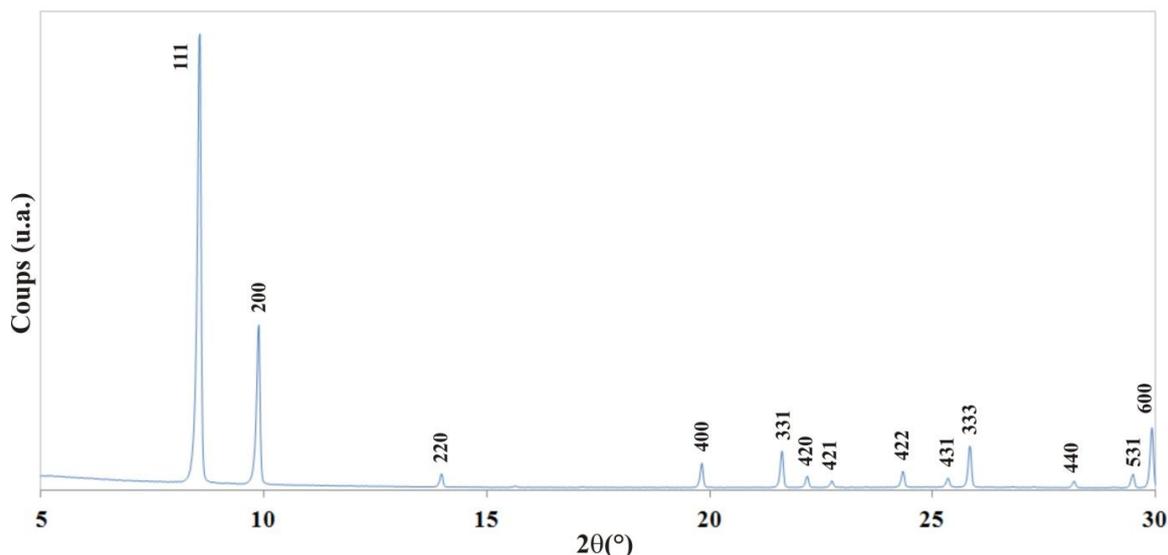


Figure 5.5 : Diagramme DRX de Zr-FUM (indexé à partir du diagramme simulé d'après les données de ^[209])

Cependant les pics de diffraction compris dans la fourchette de $5 < 2\theta < 30^\circ$ sont relativement dissymétriques. Lors de l'affinement du paramètre de maille a , chacun d'eux fut modélisé au moyen d'une fonction split-pseudo-Voigt (*cf.* Chapitre 2). Ainsi, le paramètre de maille calculé à l'aide du logiciel Peakoc, et obtenu en effectuant la moyenne des paramètres obtenus pour chacun des pics, présente une valeur de $17,889 \pm 0,006 \text{ \AA}$, en bon accord avec les données de la littérature ($17,909 \text{ \AA}$ ^[209]).

Les observations réalisées par MEB-FEG (Figure 5.6a et 5.4b) montrent que la taille des particules est comprise entre quelques centaines de nanomètres et un micromètre.

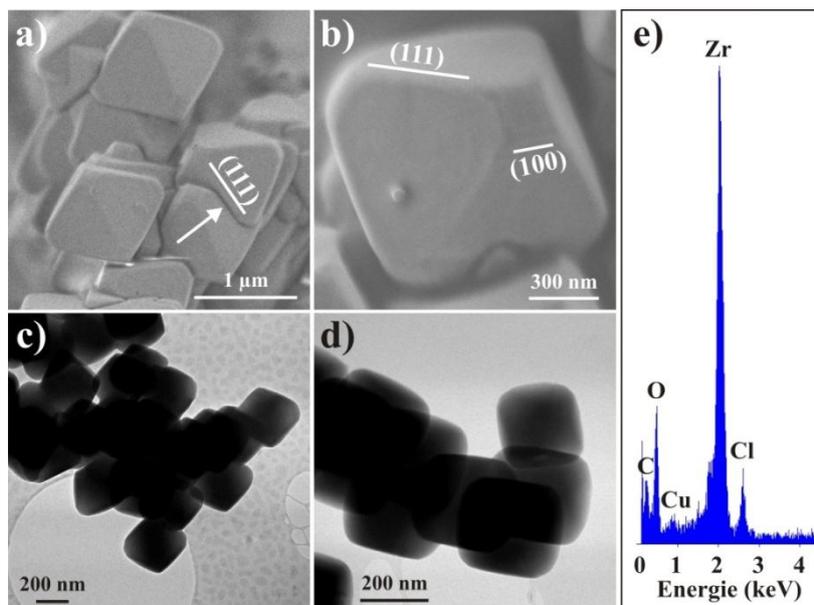


Figure 5.6 : Observations par microscopie électronique du précurseur Zr-FUM et analyse chimique :
*a) et b) Vues générales par MEB-FEG montrant (a) des macles de type {111} entre cristallites octaédriques (voir flèche) et (b) les troncutures {111} et {100} généralement observées ,
 c) et d) Vue de particules par MET selon (c) l'axe d'ordre 2 des octaèdres et selon (d) leur axe d'ordre 4,
 e) Analyse EDS d'une particule de Zr-FUM.*

Les cristallites de Zr-FUM se présentent sous la forme d'octaèdres (troncutures {111}) mais les sommets des octaèdres ne sont pas toujours présents (troncutures {100} : Figure 5.6b). Les cristallites sont souvent reliées entre elles par des macles de croissances de type (111) (Figure 5.6a), ce qui pourrait correspondre alors à un début de phénomène de coalescence. Les observations au MET (Figure 5.6c-d) montrent une répartition homogène de tailles. L'analyse EDX menée sur ce type de particule rend bien compte de la présence des éléments constitutifs du composé (zirconium, oxygène et carbone), mais également de chlore qui pourrait être piégé dans la porosité de la structure ouverte du précurseur ou au sein d'agglomérats de particules, et qui n'a pas entièrement disparu lors du traitement à l'étuve. Le cuivre détecté provient de la grille qui soutient la membrane en carbone.

II.1.2.2 Synthèse et caractérisation de Zr-BDC (C/Zr = 8)

Pour la synthèse de ce précurseur, nous avons opté pour le protocole expérimental utilisé par Hafizovic Cavska *et al.*^[200], qui furent les premiers à synthétiser ce MOF au zirconium. Dans le réacteur en téflon de 23 mL, le chlorure de zirconium (ZrCl₄) et l'acide téréphtalique (H₂BDC) sont tout d'abord introduits dans des proportions équimolaires (Figure 5.7) dans le DMF. Le mélange subit alors un traitement thermique caractérisé par une montée en température d'une heure jusqu'à 120°C suivie d'un palier en température de 24 heures (Tableau 5.3). Le solide final est Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆·xDMF (Zr-BDC).

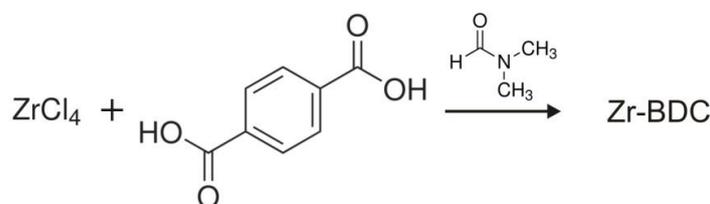


Figure 5.7 : Réaction de la formation du précurseur Zr-BDC

Ce protocole fut ensuite adapté pour des autoclaves de plus grande capacité (125 mL) afin de synthétiser une plus grande quantité de produits (Tableau 5.3). Le choix d'un autoclave de 125 ml (~ 1,20 g en moyenne) pour la synthèse de Zr-BDC résulte du fait que les synthèses des deux précurseurs de Zr-FUM et Zr-BDC ont été réalisées en parallèle et que nous ne disposions que d'un seul autoclave de 500 mL qui était déjà utilisé pour Zr-FUM. Comme précédemment, de multiples synthèses ont été réalisées puis les produits obtenus ont été mélangés afin de constituer le précurseur de départ pour l'étude de la formation du carbure (~ 18 g, cf. deuxième partie de ce chapitre).

Autoclave (mL)	ZrCl ₄ (g)	H ₂ BDC (g)	DMF (mL)	Température (°C)	Montée (h)	Palier (h)
25	0,0880 (0,035 mmol)	0,0548 (0,035 mmol)	4	120	1	24
125	1,0125	0,725	26	120	1	24

Tableau 5.3 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de Zr-BDC

La figure 5.8 montre les diagrammes DRX obtenus sur les produits de réaction issus des deux autoclaves (25 mL et 125 mL), ceci dans le but de contrôler la qualité des produits obtenus dans les deux cas. Ces diagrammes sont très similaires et s'indexent sur la base de la structure de Zr-BDC (Diagramme DRX simulé à l'aide de la structure décrite par Hafizovic Cavka *et al.*^[200]). Le léger décalage en 2θ des diagrammes est probablement lié à un décalage de l'origine vraisemblablement induit par un positionnement inadéquat de l'échantillon dans le porte-échantillon. La présence d'un pic supplémentaire dans le diagramme du composé Zr-BDC (cf. flèche : Figure 5.8) peut signifier la présence d'une impureté non identifiée produite à l'issue de la réaction (raie d'intensité maximum de l'impureté), la largeur à mi-hauteur de cette réflexion étant bien inférieure à celle des autres raies du diagramme de diffraction (voir zoom Figure 5.8).

Les raies de diffraction sont relativement larges, et pourraient attester d'une faible taille des cristallites. Le résultat d'une observation par MEB-FEG de l'échantillon synthétisé dans l'autoclave de 25 mL est présenté figure 5.9. Cette figure montre que le produit est constitué de cristaux d'habitus cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$: voir Tableau 5.1) ayant une taille d'environ 200-400 nm pour les plus gros. La taille des cristallites explique bien que les raies de diffraction (Figure 5.8) présentent une largeur à mi-hauteur un peu importante. Les cubes sont regroupés sous forme de grappes, la poudre n'ayant pas subi de préparation particulière avant observation (pas de dispersion aux ultrasons). On note que des cubes semblent enchevêtrés les uns dans les autres (Figure 5.9b).

Les observations par MEB-FEG de la poudre synthétisée en autoclave de 125 mL révèlent une microstructure fortement agglomérée (Figure 5.10a). Les observations par MET ont été réalisées en utilisant un porte-échantillon refroidi par azote liquide (-110°C pour un vide de 5.10^{-5} Pa dans la colonne du microscope) afin de limiter l'amorphisation du précurseur sous le faisceau d'électrons. Des particules fines d'environ 200-300 nm présentant un habitus de type cubique, sont observées (Figure 5.10b-c). L'analyse EDX (Figure 5.10d) montre la présence de zirconium, carbone et oxygène, mais également de chlore comme c'était déjà le cas avec le précurseur Zr-FUM. La proportion de chlore semble cependant plus importante (pic plus important en comparaison avec celui correspondant au zirconium), le Zr-BDC possédant une porosité structurale (cavités) plus élevée que celle du Zr-FUM.

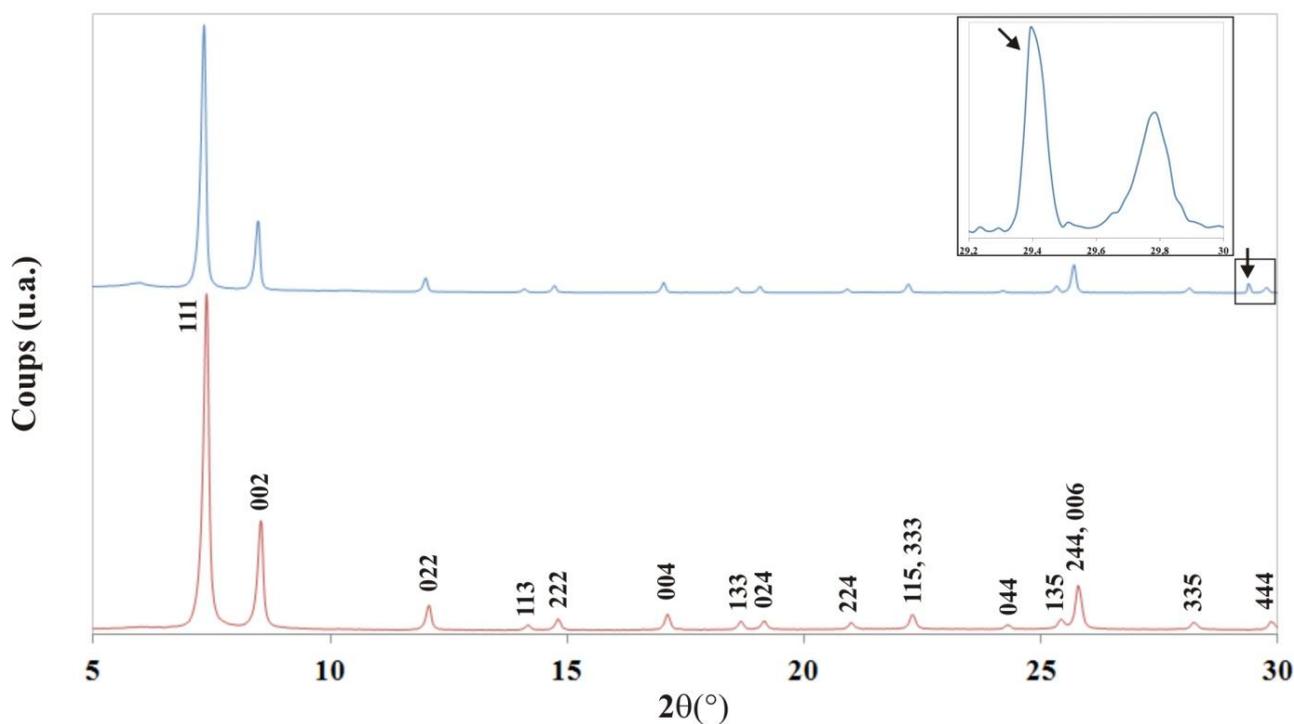


Figure 5.8 : Diagramme DRX du MOF obtenu avec le H_2BDC (Zr-BDC)
Synthèses en autoclave de 25 mL en rouge, 125 mL en bleu (mélange)

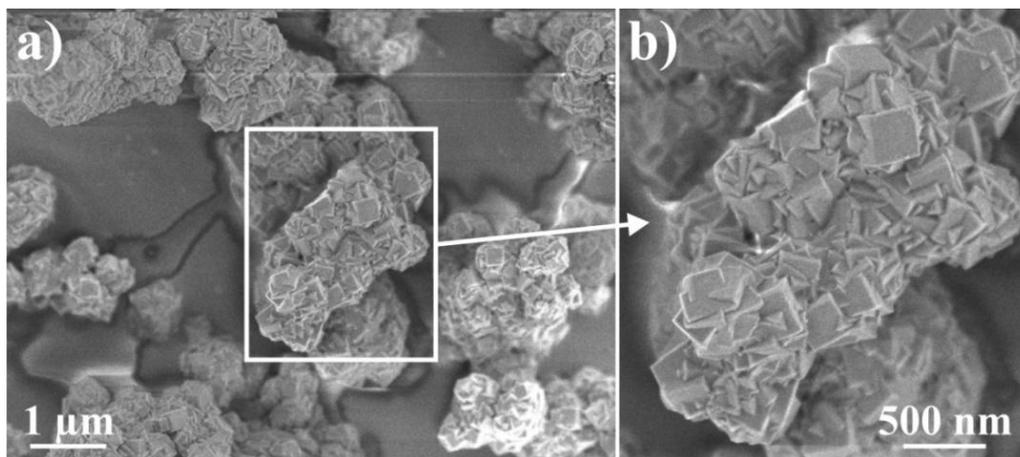


Figure 5.9 : Observations par MEB de la poudre de Zr-BDC : a) Vue générale, b) Agrandissement d'un agrégat de cristallites.

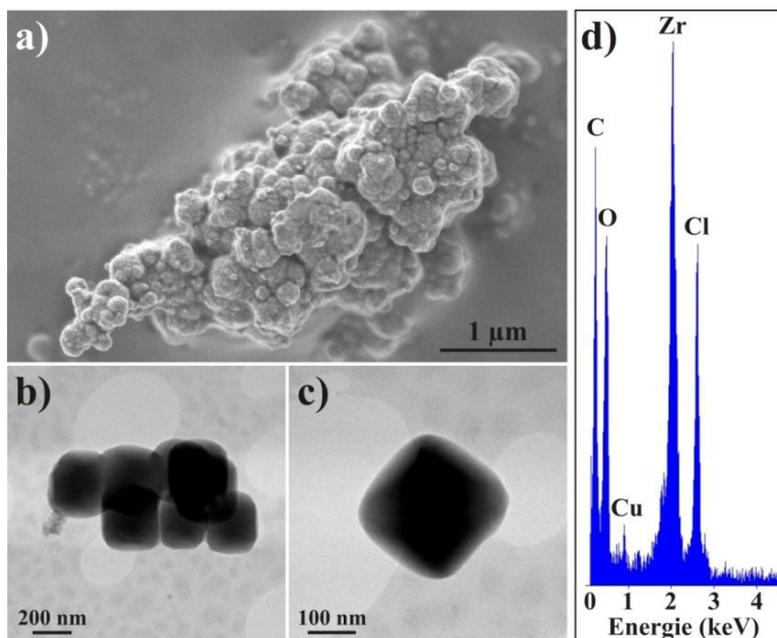


Figure 5.10 : Observation par microscopie électronique du mélange de Zr-BDC et analyse chimique :
 a) Vue générale par MEB-FEG,
 b) et c) Vues de particules par MET,
 d) Analyse EDS d'une particule de Zr-BDC.

II.1.2.3 Synthèse et caractérisation de Zr-NDC (C/Zr = 12)

Pour cette synthèse, nous avons adapté le protocole utilisé par Hafizovic Cavka *et al.*^[200], mais en utilisant un nouveau ligand, H₂NDC (Figure 5.11). Ce dernier a fait l'objet d'une récente publication par Zhang *et al.* pour la préparation de l'isotype de l'UiO-66^[210].

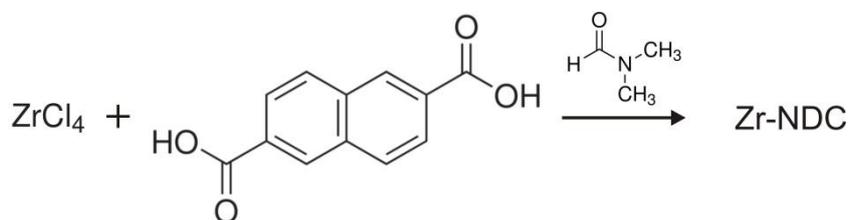


Figure 5.11 : Réaction de la formation du précurseur Zr-NDC

La nature et les proportions des réactants introduits dans l'autoclave en téflon de 25 mL ainsi que les paramètres expérimentaux liés à la synthèse sont présentés dans le tableau 9.

ZrCl ₄ (g)	H ₂ NDC (g)	DMF (mL)	Température (°C)	Montée (h)	Palier (h)
0,0835 (0,035 mmol)	0,0767 (0,035 mmol)	4	120	1	24

Tableau 5.4 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de Zr-NDC

Le diagramme de DRX du précurseur Zr-NDC présenté figure 5.12 est assez similaire à celui obtenu sur le précurseur Zr-BDC. Il présente toutefois des raies de diffraction plus larges, ce qui semble indiquer que la taille des cristallites soit plus faible. Cependant, le diagramme de diffraction présente également un bruit de fond relativement élevé, ce qui atteste vraisemblablement de la présence de phase amorphe résiduelle dans l'échantillon.

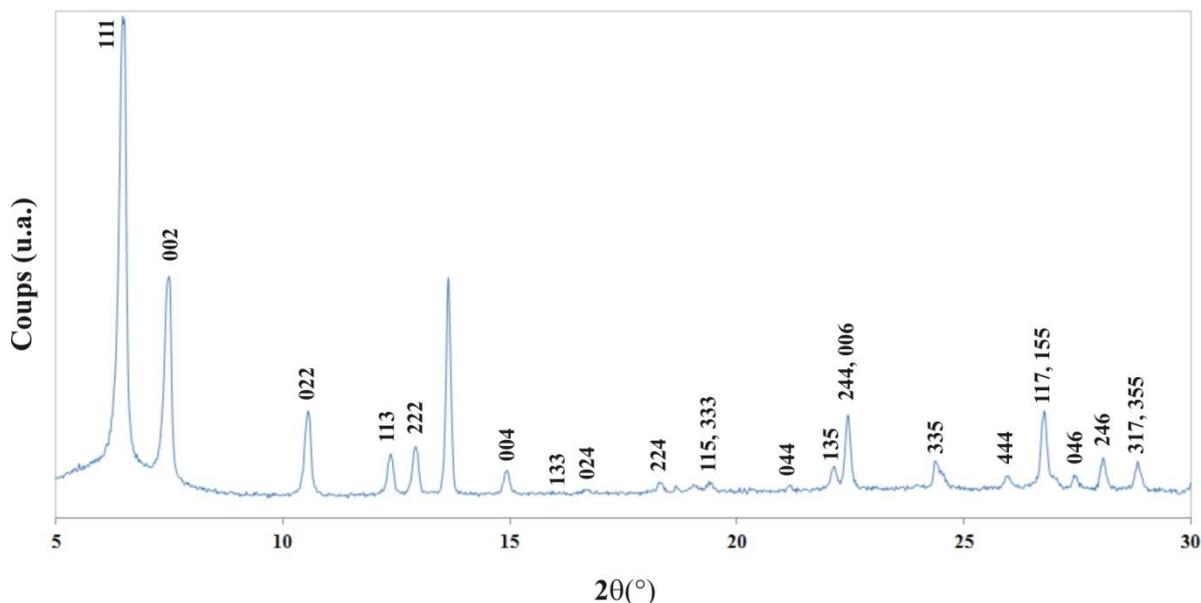


Figure 5.12 : Diagramme DRX du MOF obtenu avec le H_2NDC (Zr-NDC)

Les observations par MEB-FEG montrent que les particules cristallisées (Figure 5.11a : voir flèches) présentent une morphologie différente de celle des cristaux de Zr-BDC. Les cristallites expriment typiquement des troncatures de type (111) leur conférant une forme octaédrique (Figure 5.13c). Elles présentent une taille de grains assez régulière comprise entre 200 et 400 nm. On notera enfin que le produit comporte également une forme pulvérulente qui enrobe les cristallites automorphes (voir zone cerclée Figure 5.13a, et Figure 5.13b). Cette forme pulvérulente peut correspondre à la formation de plus petites cristallites de Zr-NDC, mais elle peut également traduire la présence de phase amorphe mise en évidence par DRX.

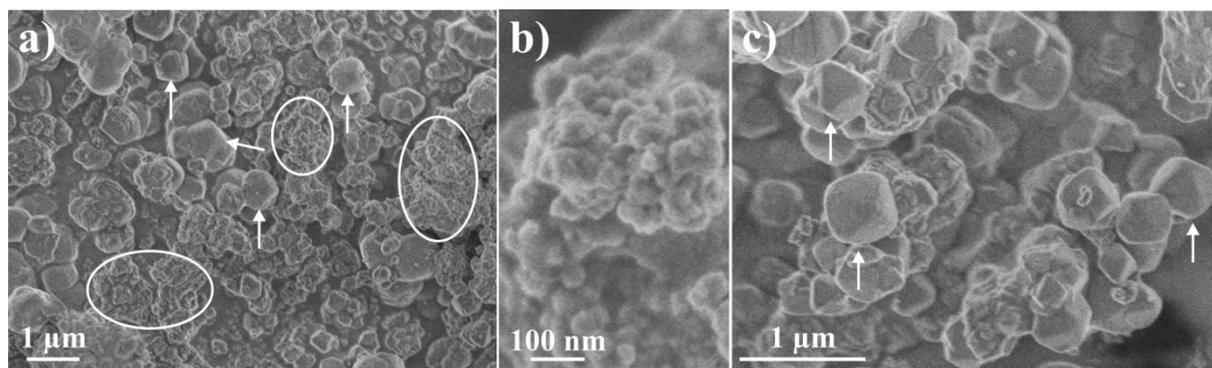


Figure 5.13 : Observations par MEB de la poudre de Zr-NDC : a) Vue générale, b) Agrandissement d'une zone mal cristallisée, c) Agrandissement montrant des particules prismatiques

II.1.2.4 Synthèse et caractérisation de Zr-BPDC (C/Zr = 14)

Pour la synthèse de Zr-BPDC (Figure 5.12), le protocole utilisé par Hafizovic Cavka *et al.* a été retenu ^[200].

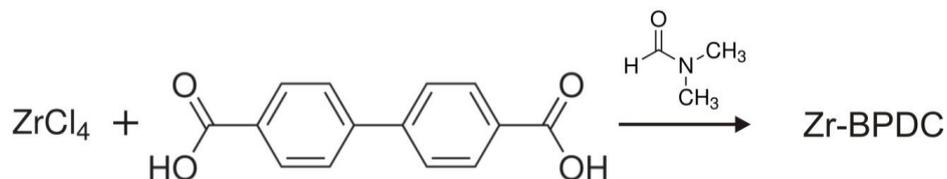


Figure 5.14 : Réaction de la formation du précurseur Zr-BPDC

La nature et les proportions des réactants introduits dans l'autoclave en téflon de 23 mL ainsi que les paramètres expérimentaux liés à la synthèse sont présentés dans le tableau 10.

ZrCl ₄ (g)	H ₂ BPDC (g)	DMF (mL)	Température (°C)	Montée (h)	Palier (h)
0,0861 (0,035 mmol)	0,0838 (0,035 mmol)	4	120	1	24

Tableau 5.5 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de Zr-BPDC

Le diagramme DRX obtenu sur le produit de la réaction est représenté figure 5.15. Ici encore, les raies de diffraction sont plus larges que celles observées pour l'échantillon de Zr-BDC (Figure 5.8) et attestent d'une taille de particules assez faible. Comme pour Zr-NDC, le diagramme se caractérise par un bruit de fond important qui laisse supposer la présence de phase amorphe ou nanocristallisée dans l'échantillon.

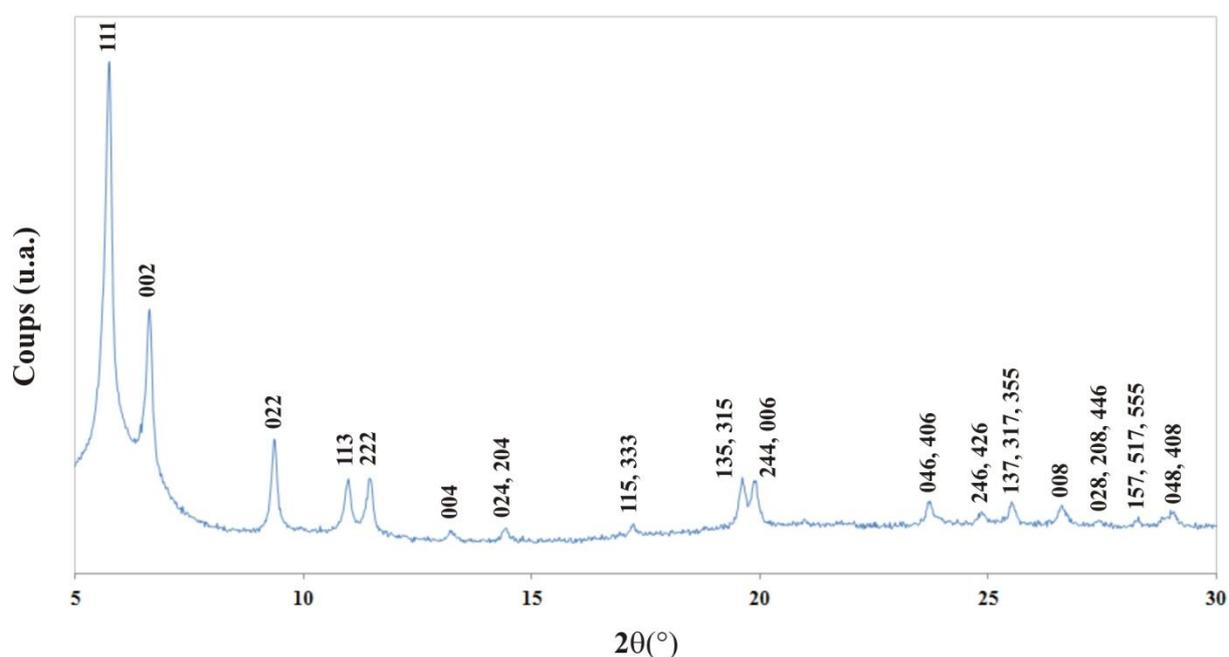


Figure 5.15 : Diagramme DRX du MOF obtenu avec le H₂BPDC (Zr-BPDC)

Les observations par MEB-FEG (Figure 5.16) de l'échantillon de Zr-BPDC montrent que les cristallites du précurseur présentent le même habitus octaédrique que celles du précurseur de Zr-NDC. Ces cristallites sont ici noyées dans une forme pulvérulente plus abondante (Figure 5.16b) qui pourrait être à l'origine de l'important bruit de fond mis en évidence dans le diagramme de DRX (Figure 5.15).

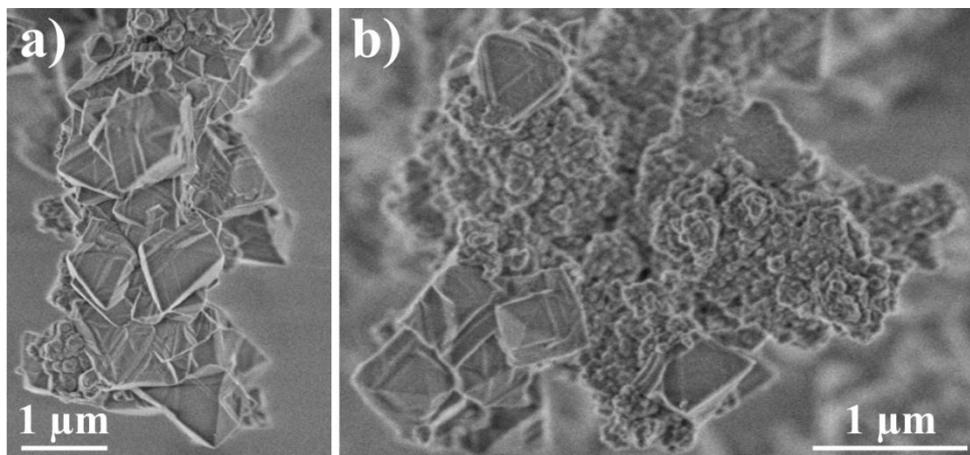


Figure 5.16 : Observations par MEB de la poudre de Zr-BPDC : a) Vue des octaèdres, b) Vue plus générale montrant la présence d'une gangue pulvérulente ennoyant les cristallites du précurseur.

II.2. Synthèse et caractérisations des carbures

Les différentes synthèses ont été effectuées dans un four graphite, sous atmosphère d'argon ($\sim 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Le cycle thermique utilisé est représenté figure 5.17. Il consiste en une rampe de montée en température de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre la température de palier (1750°C), puis un maintien en température pendant 2 heures et une descente en température à la vitesse de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

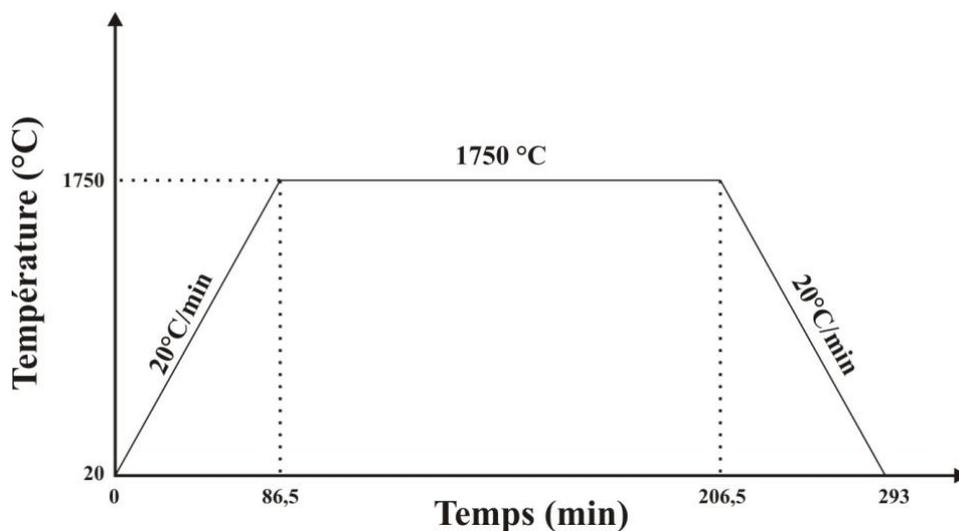


Figure 5.17 : Représentation du cycle de traitement thermique appliqué aux poudres de MOF

Il est à noter que ces paramètres sont très similaires à ceux retenus lors de la synthèse des carbures de zirconium par carboréduction conventionnelle (cf. Chapitre 3 – Tableau 3.1) bien que,

comme nous l'avons vu précédemment, le carbure de zirconium puisse ici être synthétisé à plus basse température, du fait d'une cinétique de réaction supposée plus rapide. Ce protocole a cependant été retenu afin de se placer dans les conditions les plus favorables pour atteindre un degré d'avancement maximal pour la transformation des précurseurs en carbures. Par ailleurs, ce protocole unique permet de comparer de façon reproductible les carbures obtenus à partir des différents précurseurs.

Dans la suite de cette partie, nous effectuerons une étude fine des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le cadre de la formation des carbures à partir de précurseurs riches en carbone tels que Zr-BDC, Zr-NDC et Zr-BPDC. Puis, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous comparerons les résultats obtenus avec le meilleur précurseur des trois et un précurseur présentant un rapport C/Zr plus faible, ce qui devrait permettre d'éviter les excès de carbone dans le produit final.

II.2.1. Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-BDC (ZrC-BDC)

Le diagramme DRX du produit obtenu après traitement thermique de la poudre de Zr-BDC est représenté figure 5.18. Il montre la présence d'une seule phase qui peut être indexée à partir du fichier JCPDS n° 00-035-0784 du carbure de zirconium. Les positions des pics de diffraction sont cependant légèrement décalées vers les grands angles par rapport au standard utilisé, signature d'une phase sous-stœchiométrique en carbone ou d'une phase oxycarbure. Comme en atteste le zoom du pic 511 (Figure 5.18), les raies sont très fines, rendant visible le dédoublement des raies K_{α_1} et K_{α_2} de l'anticathode de cuivre. La forme des raies est proche de celle liée à la fonction de transfert de l'appareil, ce qui signifie que les cristallites sont de tailles importantes (plusieurs micromètres), exemptes de défaut, et qu'elles présentent par ailleurs une composition chimique homogène. Le paramètre de maille de cette phase carbure a été déterminé par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof ^[211]. Le paramètre obtenu est alors de $4,69551 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, cette valeur étant légèrement inférieure à celle du paramètre de maille du carbure stœchiométrique ($4,697 \text{ \AA}$ selon la fiche JCPDS utilisée pour l'indexation). Ce phénomène est généralement caractéristique d'une phase carbure sous-stœchiométrique en carbone (ZrC_{1-x}), ou bien d'une phase oxycarbure (ZrC_xO_y), le rayon atomique de l'oxygène ($r_{\text{O}} = 0,64 \text{ \AA}$) étant plus faible que celui du carbone ($r_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA}$). La suite de l'étude montrera qu'il s'agit de la deuxième possibilité.

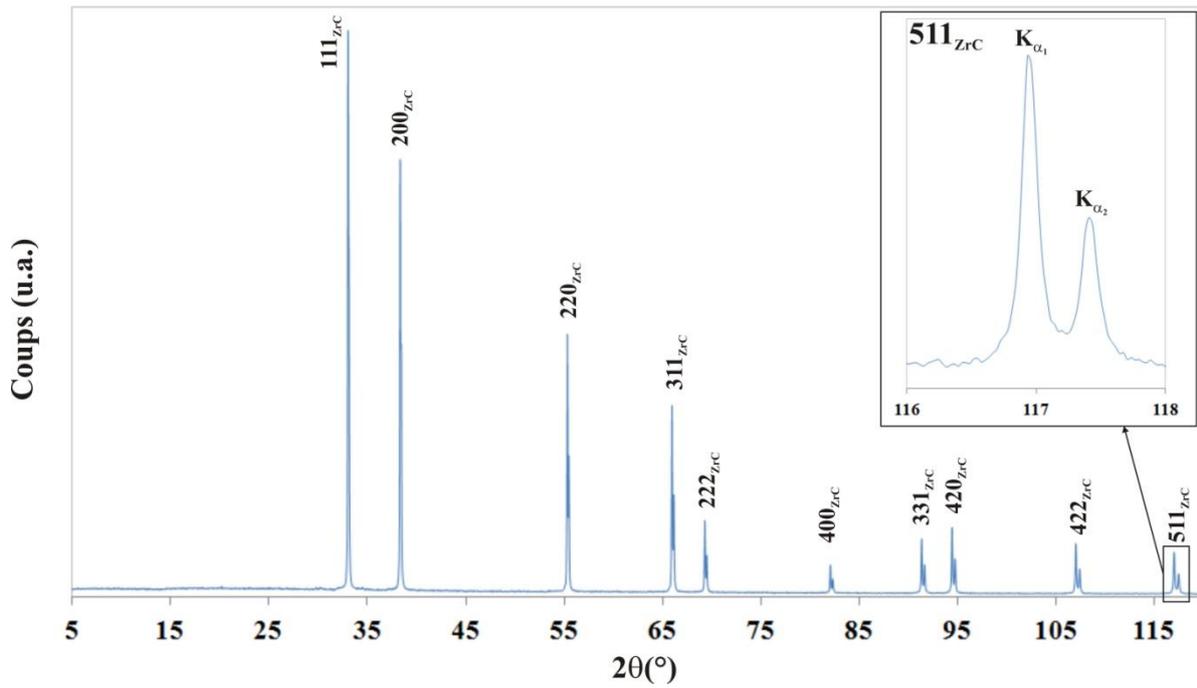


Figure 5.18 : Diagramme DRX du carbure obtenu en utilisant le précurseur de type Zr-BDC (ZrC-BDC)

Les observations par MEB confirment que les cristallites de carbure présentent une taille micrométrique (Figure 5.19) et présentent des formes octaédriques. Ces cristaux facettés montrent la présence de bordures de croissance. Ils se retrouvent noyés au sein de régions pulvérulentes. Les observations réalisées par MET (Figure 5.20) sur les mêmes échantillons montrent que ces régions pulvérulentes observées par MEB (Figure 5.19) correspondent à la présence particules de carbure plus fines dispersées dans une importante masse de carbone amorphe (Figure 5.20a).

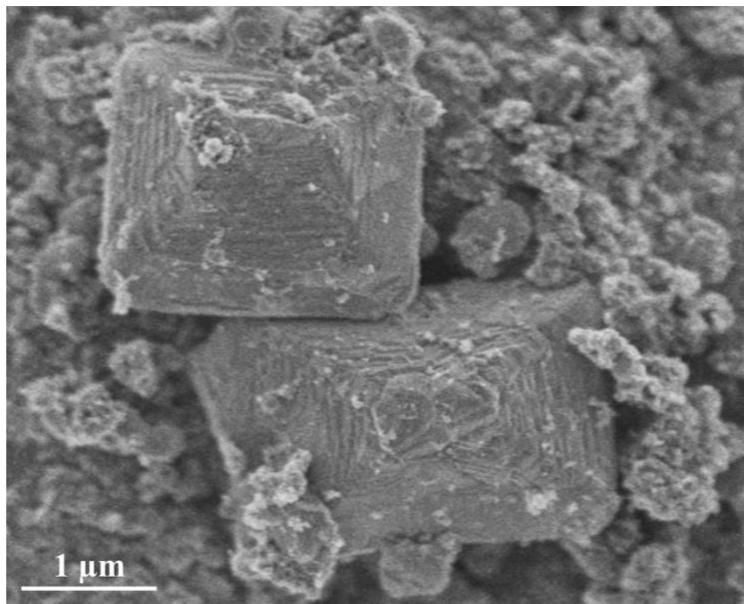


Figure 5.19 : Observation MEB du carbure ZrC-BDC

Leur taille est variable mais demeure toujours inférieure à 500 nm. Ces particules sont également automorphes et les expériences menées par diffraction des électrons montrent que les faces exprimées (Figure 5.20b) sont de type $(11\bar{1})$, (020) et $(\bar{1}11)$, correspondant aux plans les plus denses de la structure. Cette caractéristique est liée à une minimisation de l'énergie de surface vraisemblablement corrélée à la température élevée et au temps de recuit assez long utilisés lors du traitement thermique.

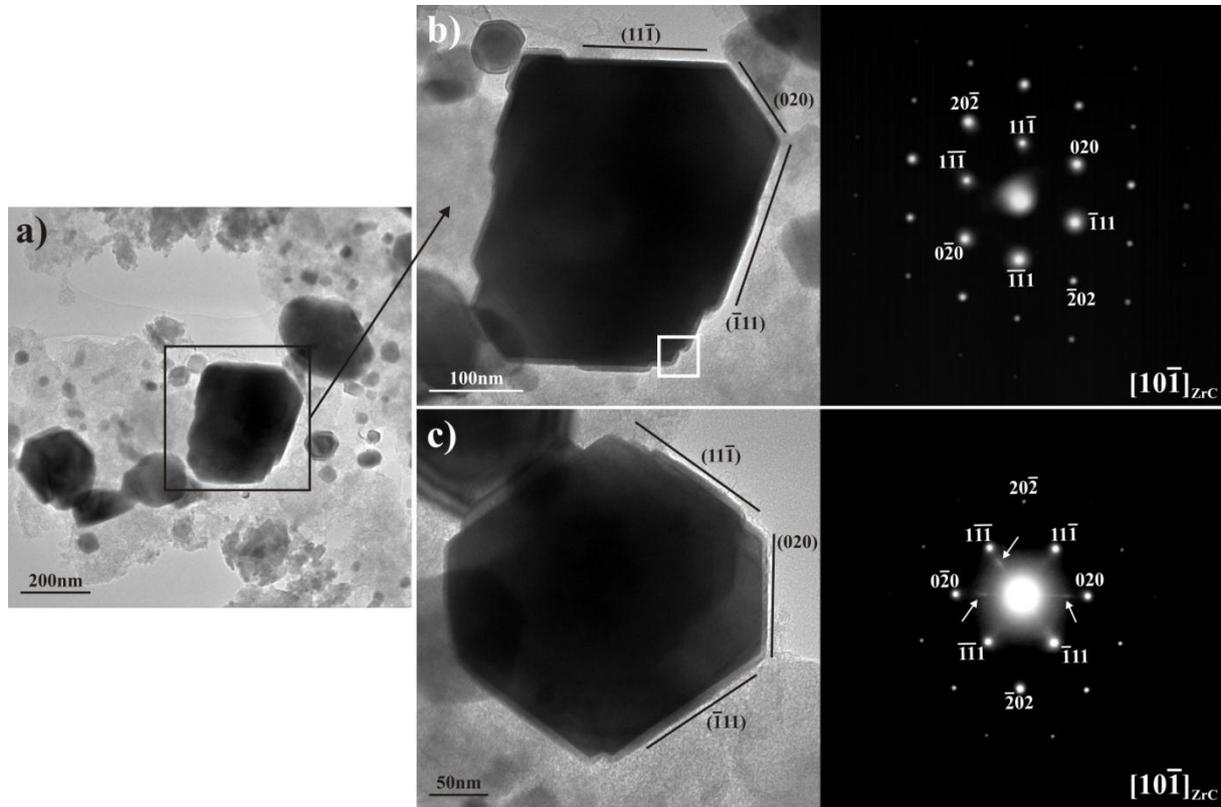


Figure 5.20 : Observations par MET de la poudre de ZrC-BDC :

- a) Vue générale,
- b) Agrandissement de a) montrant une particule automorphe, ainsi que son diagramme de diffraction des électrons,
- c) Une autre particule automorphe et son diagramme de diffraction des électrons

Une autre particule du même type a été observée (Figure 5.20c) selon la même orientation que précédemment (axe de zone $[10\bar{1}]$). Des taches de diffraction supplémentaires, n'appartenant pas au réseau du carbure de zirconium, apparaissent (*cf.* flèches). La distance inter-réticulaire mesurée correspond au carbone turbostratique ($d \sim 3,4 \text{ \AA}$). Le diagramme de diffraction des électrons montre que les feuillets (001) de carbone turbostratique sont parallèles à chacune des faces cristallines exprimées par le carbure. Leur croissance est donc orientée par le minéral hôte (orientation normale). Les feuillets de carbone sont visibles dans les images haute résolution (Figure 5.21) réalisées sur le pourtour des particules de carbure automorphes. La figure 5.21a représente un agrandissement de la région carrée délimitée sur la figure 5.20b. Elle montre la présence de deux couches externes, d'épaisseur 3,5 nm et 1,7 nm, qui laissent apparaître des périodicités correspondant au carbone. Les feuillets (001) semblent plus réguliers au sein de la couche épaisse la plus interne. La distance inter-réticulaire correspondante, calculée par analyse des profils d'intensité, est d'environ 3,8 Å. Elle est

donc un peu supérieure à celle attendue pour des feuillets de carbone (3,4 Å). Par ailleurs, par rapport au noir de fumée, cette couche présente un contraste plus élevé (contraste d'absorption) qui laisse supposer la présence d'éléments de Z plus élevé que le carbone. Une analyse chimique réalisée au moyen d'une sonde électronique de 0,5 nm montre la présence de zirconium au sein de cette couche.

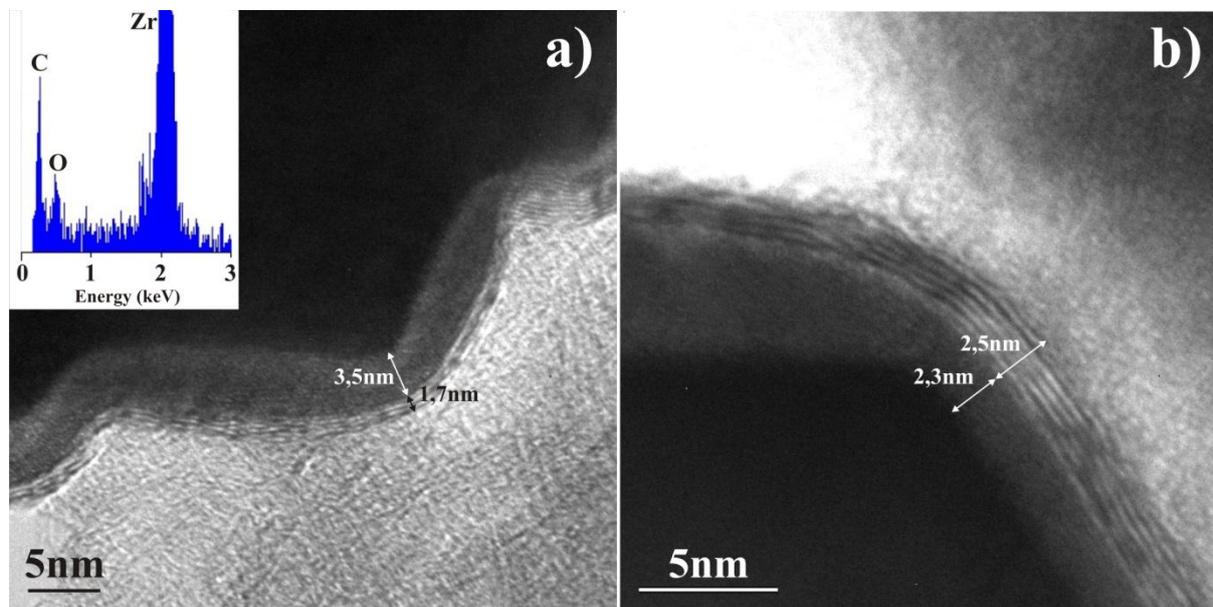


Figure 5.21 : Observation par MET des couches de carbone entourant les particules de ZrC et analyse EDS de celles-ci

L'insertion aperiodique de zirconium ou de monoxyde de zirconium (ZrO), pouvant provenir de la condensation de ces espèces gazeuses au cours du refroidissement, au sein des feuillets de carbone pourrait induire une fluctuation de la périodicité des plans de carbone. Ce fait expliquerait l'étirement des taches (002) du carbone turbostratique observé dans le diagramme de diffraction des électrons selon une direction normale aux plans exprimés par la particule (Figure 5.20c).

II.2.2. Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-NDC (ZrC-NDC)

Le diagramme DRX du produit obtenu après traitement thermique de la poudre de Zr-NDC est représenté figure 5.22. Contrairement à ZrC-BDC, la phase carbure n'est pas la seule présente. Le produit comporte en effet des traces de zircone tétragonale (JCDPS n° 00-042-1164), dont la raie principale (101) est encadrée sur la figure 5.22. Malgré la température élevée de la synthèse, il est possible que la présence de la zircone puisse s'expliquer par un comportement différentiel des deux précurseurs dans la libération du carbone au cours de la réaction. La figure 5.23 représente un schéma montrant le mécanisme pouvant conduire à la décomposition des deux précurseurs (Zr-BDC et Zr-NDC).

La première étape de décomposition des précurseurs pourrait concerner la rupture des liaisons simples C-C faiblement énergétiques (*cf.* figure 5.23 – partie gauche de la figure). Il est à noter que la rupture de ces liaisons requiert des énergies similaires pour les deux précurseurs. En revanche, il n'en

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

est pas de même pour les groupes complexes libérés suite à ces ruptures (A et B : Figure 5.23). En effet, le groupe naphthalène B ($E_{\text{résonance}} = 256,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) étant plus stable que le groupe benzène A ($E_{\text{résonance}} = 150,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), il aura pour un même traitement thermique une propension moindre à se décomposer, libérant ainsi moins de carbone au cours de la réaction. Les conditions moins réductrices qui en résulteraient pourraient alors expliquer la présence de zirconium dans le diagramme de la Figure 5.22.

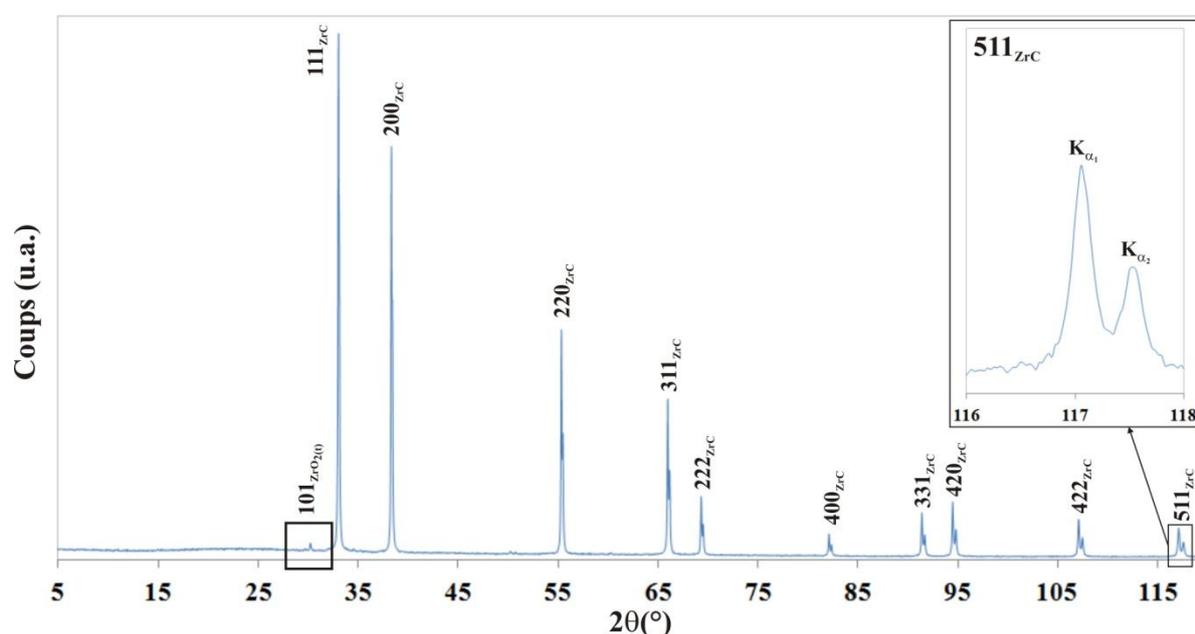


Figure 5.22 : Diagramme de DRX de la poudre de carbure ZrC-NDC

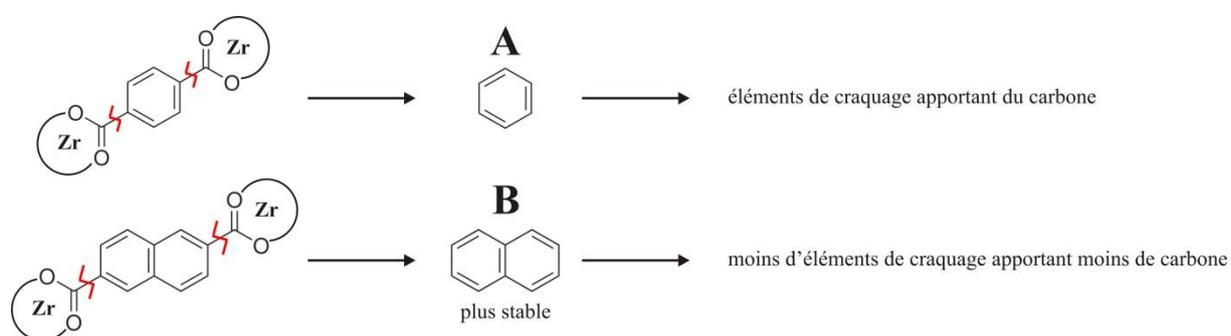


Figure 5.23 : Schéma de la déstabilisation du Zr-BDC et Zr-NDC (les extrémités des groupes carboxyliques symbolisent les clusters de zirconium)

La phase carbure diffère peu de celle obtenue précédemment. Cependant, il est à noter que les raies de diffraction (Figure 5.22) sont légèrement élargies par rapport à celles observées dans le diagramme obtenu pour ZrC-BDC (Figure 5.18). Cette information est plus particulièrement observable sur le zoom du pic (511) de la phase carbure (Figure 5.22). Ceci peut suggérer que les cristallites présentent une taille de grains légèrement plus faible. Enfin, le paramètre de maille calculé pour le carbure est de $4,69295 \pm 0,00003 \text{ \AA}$. Sa valeur, significativement inférieure à celle du carbure

obtenu à partir du précurseur Zr-BDC, signifie que le carbure est soit plus sous-stœchiométrique en carbone, soit plus riche en oxygène. Cet argument corrobore l'idée que le système réactionnel est sous-saturé en carbone.

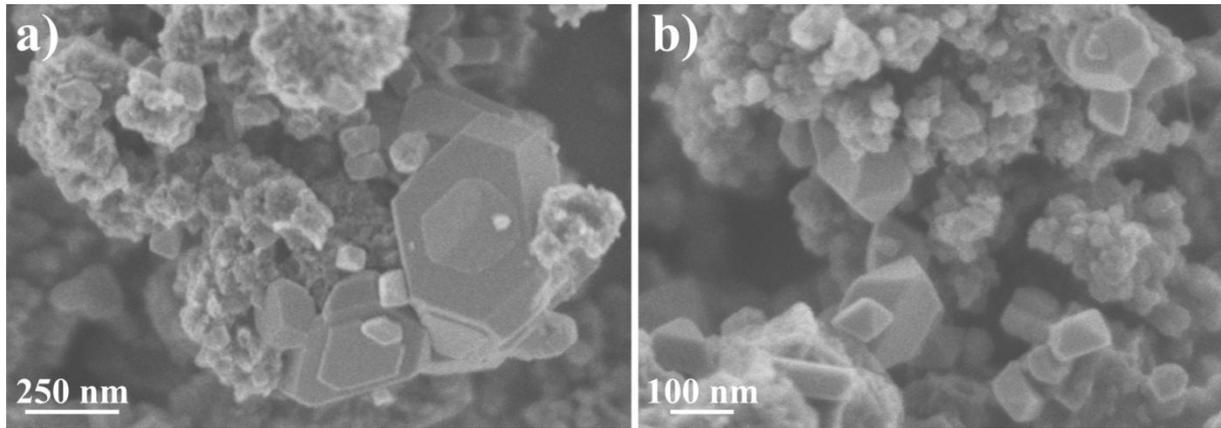


Figure 5.24 : Observations MEB de la poudre de ZrC-NDC

Les résultats des observations par MEB (Figure 5.24) sont assez similaires à ceux obtenus sur ZrC-BDC. Des particules prismatiques, avec une distribution de taille hétérogène allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, sont présentes au sein de régions pulvérulentes. Les tailles des particules de carbure observées par MET sont plus faibles que pour ZrC-BDC, en général inférieures à 200 nm (Figure 5.25a et 5.23b). Ce résultat explique bien l'élargissement des raies de diffraction observé dans le diagramme de DRX (Figure 5.22).

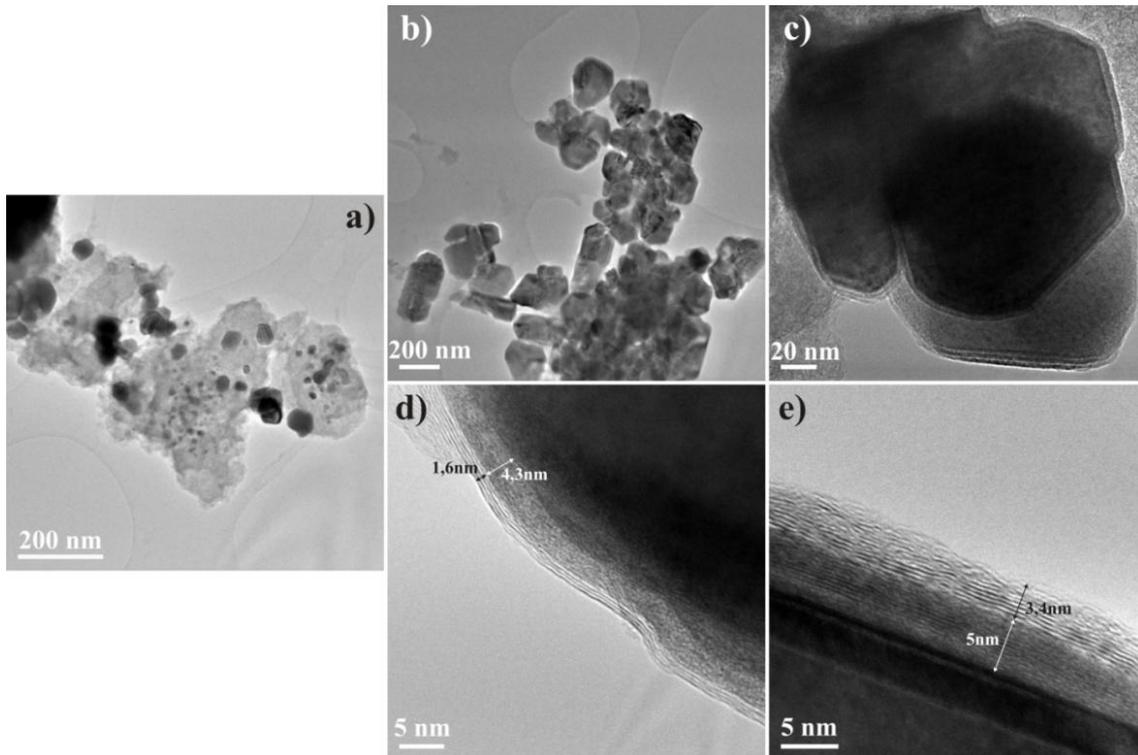


Figure 5.25 : Observations MET de la poudre de ZrC-NDC : a) Vue générale, b) Agrégat de particules, c) Particules qui coalescent, d) et e) Vues des couches entourant les particules.

Les régions pulvérulentes observées par MEB sont également constituées de particules de carbures de petite taille (quelques dizaines de nanomètres) noyées dans une matrice amorphe de précurseur résiduel (Figure 5.25a). Par ailleurs, ici encore les cristallites de carbure sont entourées d'une couche externe épaisse et régulière (Figure 5.25c) dont l'analyse plus fine (Figure 5.25d et 5.23e) permet de montrer que l'on retrouve une double couche identique à celle observée autour des carbures obtenus à partir du précurseur Zr-BDC :

- de 1,6 à 3,4 nm pour la couche extérieure de carbone turbostratique ;
- de 4,3 à 5 nm pour la couche interne de carbone turbostratique riche en zirconium.

II.2.3. Synthèse du carbure de zirconium à partir de Zr-BPDC (ZrC-BPDC)

Le diagramme de DRX du carbure obtenu après traitement thermique du Zr-BPDC est représenté figure 5.26. Le carbure est la seule phase présente. La bosse observée entre 15 et 30° correspond à un artefact attribuable à un phénomène de diffusion lié au porte-échantillon dont la structure est amorphe. En effet, la quantité de poudre utilisée pour les analyses par DRX étant faible, la pénétration des rayons-X est parfois supérieure à l'épaisseur de la couche de poudre analysée.

Les raies de diffraction sont ici encore assez fines mais restent malgré tout moins fines que celles observées avec les deux autres précurseurs étudiés précédemment (*cf.* zoom du pic 511 du carbure figure 5.26), ce qui laisse supposer que les particules possèdent dans cet échantillon une taille moins importante. Le paramètre de maille affiné avec le logiciel Peakoc est de $4,69282 \pm 0,00006$ Å. Cette valeur s'écarte un peu plus encore de la valeur théorique du paramètre de maille du carbure.

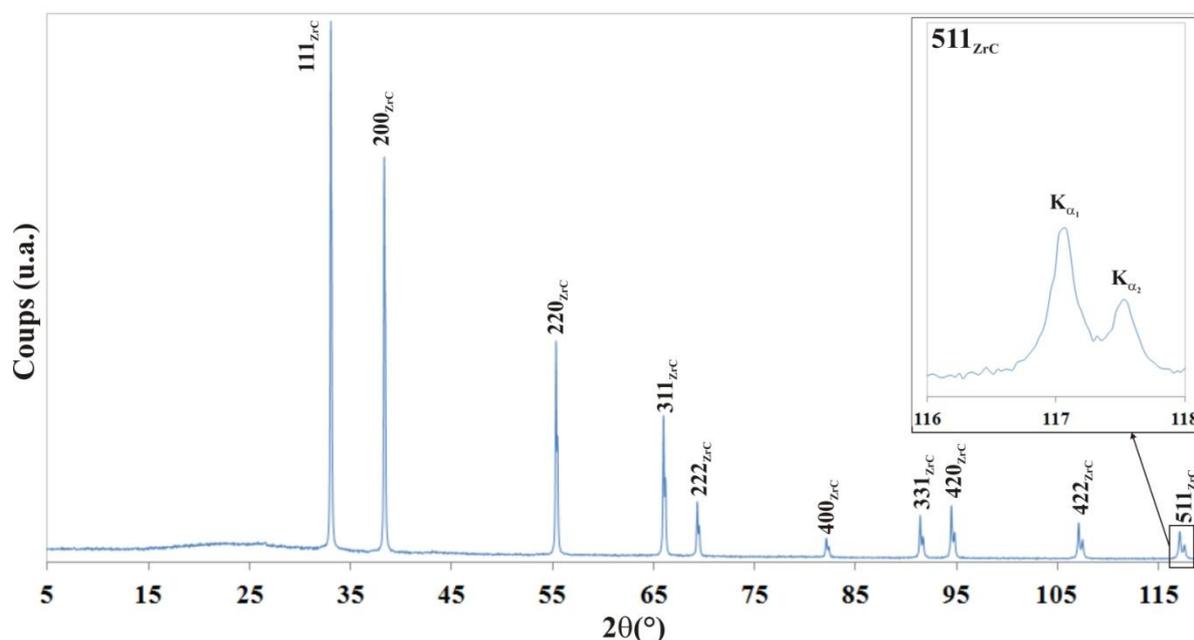


Figure 5.26 : Diagramme DRX du carbure obtenu avec le Zr-BPDC (ZrC-BPDC)

Comme pour les autres échantillons de carbures, les observations par MEB rendent compte de la présence de particules prismatiques au sein d'une matrice pulvérulente (Figure 5.27a et 5.25b). La taille des particules est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, comme c'était déjà le cas pour ZrC-NDC et pour ZrC-BDC.

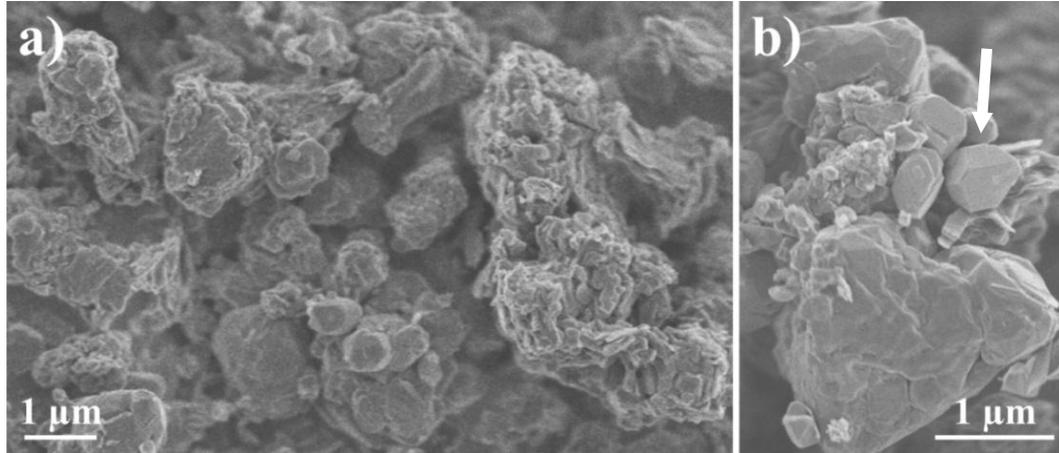


Figure 5.27 : Observations MEB-FEG de la poudre de ZrC-BPDC

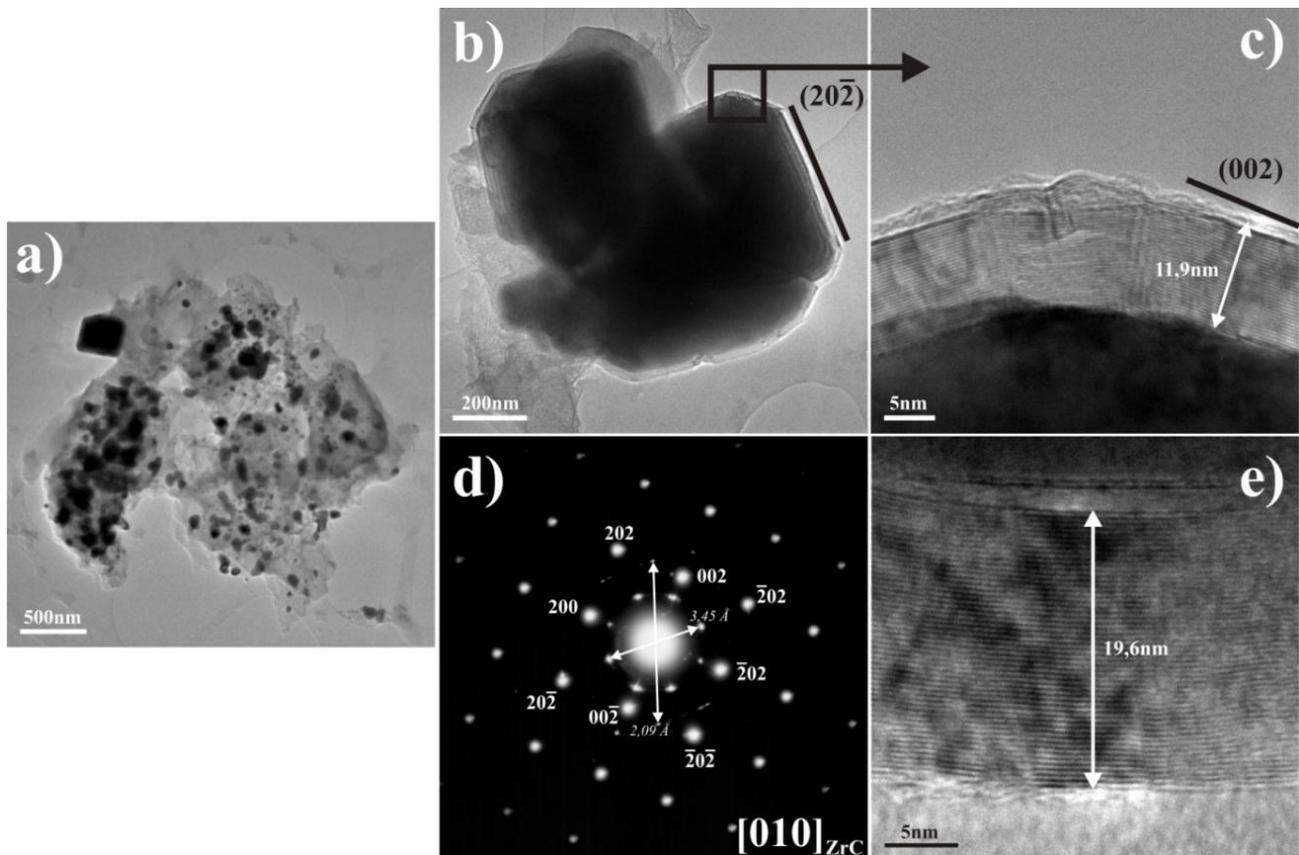


Figure 5.28 : Observations MET de la poudre de ZrC-BPDC : a) Vue générale, b) Particules qui coalescent, c) Agrandissement de la zone encadrée dans b) montrant un couche de carbone continue, d) Diagramme de diffraction des électrons de b), e) Autre couche de carbone

Cependant les observations par MET montrent que les régions pulvérulentes (Figure 5.28a) présentent ici des cristallites de carbure de très petites tailles (à peine quelques dizaines de nanomètres) qui expliquent bien les profils de raies élargis qui caractérisent les échantillons obtenus à partir du précurseur Zr-BPDC. Ces particules de carbure nucléent dans le précurseur. Lors de leur croissance elles acquièrent un caractère automorphe et coalescent (Figure 5.28b).

Les cristallites de carbure présentent une couche externe (Figure 5.28c), mais contrairement au cas du ZrC-BDC et ZrC-NDC, il ne s'agit pas d'une « double-couche » telle qu'elle a pu être observée dans les deux autres systèmes chimiques. La couche externe est ici homogène et régulière et son épaisseur, plus importante, atteint environ 12 nm. Un diagramme de diffraction des électrons a été obtenu sur cette particule par sélection d'aire (Figure 5.28d). Outre le réseau du carbure (axe de zone [010]), des tâches supplémentaires apparaissent. Les deux distances mesurées (3,45 et 2,09 Å) sont caractéristiques de la bi-dimensionnalité du carbone turbostratique. Une observation haute-résolution d'une couche de carbone, obtenue sur une autre particule, est représentée figure 5.28e. Celle-ci est beaucoup plus épaisse (environ 20 nm) et présente de fortes variations de contraste pouvant être liées à la présence de microcontraintes apparaissant lors de la formation du carbone turbostratique.

II.2.4. Conclusion comparative

Cette étude préliminaire menée sur la cristallisation de la phase carbure à l'aide de trois précurseurs organiques (Zr-BDC, Zr-NDC et Zr-BPDC) montre qu'un traitement thermique sévère conduit dans tous les cas à la formation d'une phase oxycarbure. Ce résultat est original et la voie de synthèse retenue semble donc prometteuse. Il est également intéressant de noter que, comme ce fut le cas lors de la synthèse du carbure de zirconium par traitement thermique d'un mélange de zircone monoclinique et de noir de fumée, les nucléi de carbure apparaissent toujours au sein de régions riches en carbone. Cette remarque laisse supposer que le schéma réactionnel puisse donc être assez similaire à celui mis en jeu lors de la réduction carbothermique de la zircone et ce point sera étudié en détail lors de la seconde partie de ce chapitre. En revanche, chacun des précurseurs produit des carbures automorphes dont la taille est de l'ordre de 150-500 nm, c'est-à-dire une taille assez voisine de celle obtenue par réduction carbothermique de la zircone (voir Chapitre 3). Un abaissement de la taille des cristallites ne serait donc possible que si les synthèses sont réalisables à plus basse température. Nous verrons cependant qu'à la suite de l'analyse de nos résultats, un abaissement de la température de synthèse semble difficile à envisager.

Les principales caractéristiques des carbures obtenus lors des différentes synthèses font l'objet du tableau 5.6.

MOF	C/Zr	Carbure	Epaisseur de la couche de carbone	Taille des particules	Paramètre de maille (Å)
Zr-BDC	8	ZrC-BDC	7-10 nm	0,2-2 µm	4,69551
Zr-NDC	12	ZrC-NDC	5-15 nm	0,15-0,3 µm	4,69295
Zr-BPDC	14	ZrC-BPDC	10-20 nm	0,3-0,5 µm	4,69282

Tableau 5.6 : Récapitulatif des différents résultats majeurs

Il est important de souligner que les trois systèmes chimiques étudiés semblent excédentaires en carbone. En effet, les carbures obtenus à partir des trois précurseurs sont tous enveloppés d'une couche externe de carbone turbostratique qui croit en orientation normale sur les plans denses du carbure correspondant aux faces externes des cristallites. Notons que l'épaisseur de la couche de carbone augmente avec le rapport C/Zr du système chimique. Généralement, ces couches externes sont cependant plus complexes et se structurent alors sous la forme d'une double couche, la couche interne proche du carbure étant plus riche en zirconium qui apparaît alors piégé dans les espaces interfoliaires du carbone turbostratique. L'insertion du zirconium produit localement une augmentation de la distance inter-réticulaire $d(001)$ du carbone qui se traduit par un étirement des taches dans les diagrammes de diffraction des électrons. Ici encore nous devons souligner une certaine analogie avec le système précédemment étudié lors de la réduction carbothermique de la zircone, les cristallites de carbure obtenues jusqu'à des degrés d'avancement élevés ($\xi=0,9$) étant toujours entourées d'une couche de carbone externe riche en zirconium. Cette couche perdurerait de façon assez logique lorsque le système est sursaturé en carbone. La couche la plus externe, de contraste plus faible, pourrait éventuellement correspondre à un phénomène de recondensation du monoxyde de carbone en fin de réaction.

Le tableau 5.6 présente les paramètres de maille des carbures synthétisés à partir de ces trois précurseurs. De façon assez inattendue, il apparaît que les deux précurseurs Zr-NDC et Zr-BPDC présentant les rapports C/Zr les plus élevés, respectivement 12 et 14, aboutissent à la formation de phases oxycarbures dont les paramètres de mailles sont les plus faibles, donc potentiellement les plus riches en oxygène. En contrepartie, le précurseur Zr-BDC présentant un rapport C/Zr = 8 permet d'obtenir un carbure dont le paramètre de maille est proche de celui du carbure stœchiométrique. Ce résultat est clairement mis en évidence par la figure 5.29 qui présente un comparatif des agrandissements des pics (511) des différents carbures obtenus.

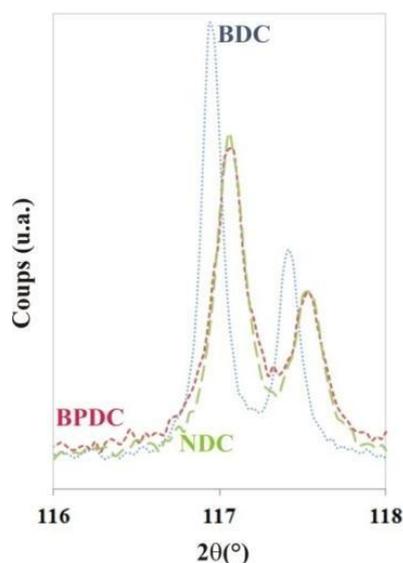


Figure 5.29 : Pic (511) du produit obtenu avec les trois précurseurs

Sachant que les paramètres expérimentaux de synthèse sont en tous points communs entre les trois systèmes étudiés, il apparaît que les différences observées doivent être liées à la nature même des précurseurs. L'aspect structural des précurseurs semble donc jouer un rôle prépondérant dans la composition chimique du produit final obtenu. Nous avons déjà abordé ce point lors de l'étude de la cristallisation de ZrC-NDC (*cf.* §-112) où nous avons suggéré que la présence de zirconium au sein de l'échantillon final puisse être liée aux énergies mises en jeu lors de la déstabilisation des précurseurs. Dans ce cas, la présence de zirconium traduit soit la formation d'une phase alternative au carbure soit, plus vraisemblablement, la formation d'une phase intermédiaire du système réactionnel. Ce dernier raisonnement semble le plus probable car tous ces systèmes sont sursaturés en carbone comme en atteste la présence récurrente de couches de carbone autour des particules de carbure. Dans ce cas, les carbures obtenus à partir des précurseurs de Zr-NDC et Zr-BPDC pourraient simplement apparaître à partir de la zirconium et les valeurs des paramètres de mailles mesurées traduiraient alors une composition d'oxycarbures riches en oxygène, comme c'était déjà le cas pour la réduction carbothermique d'oxydes (ZrO_2 , HfO_2 et TiO_2 – chapitres 3 et 4). Le traitement thermique n'aurait alors pas permis d'atteindre l'équilibre thermodynamique lors de la formation des carbures à partir de ces deux précurseurs. Une réflexion a été menée sur la base des caractéristiques structurales des précurseurs afin de cerner les raisons pouvant expliquer la différence de cinétique entre les différents systèmes réactionnels.

La figure 5.30 montre les représentations schématiques des motifs structuraux de base correspondant aux différents précurseurs.

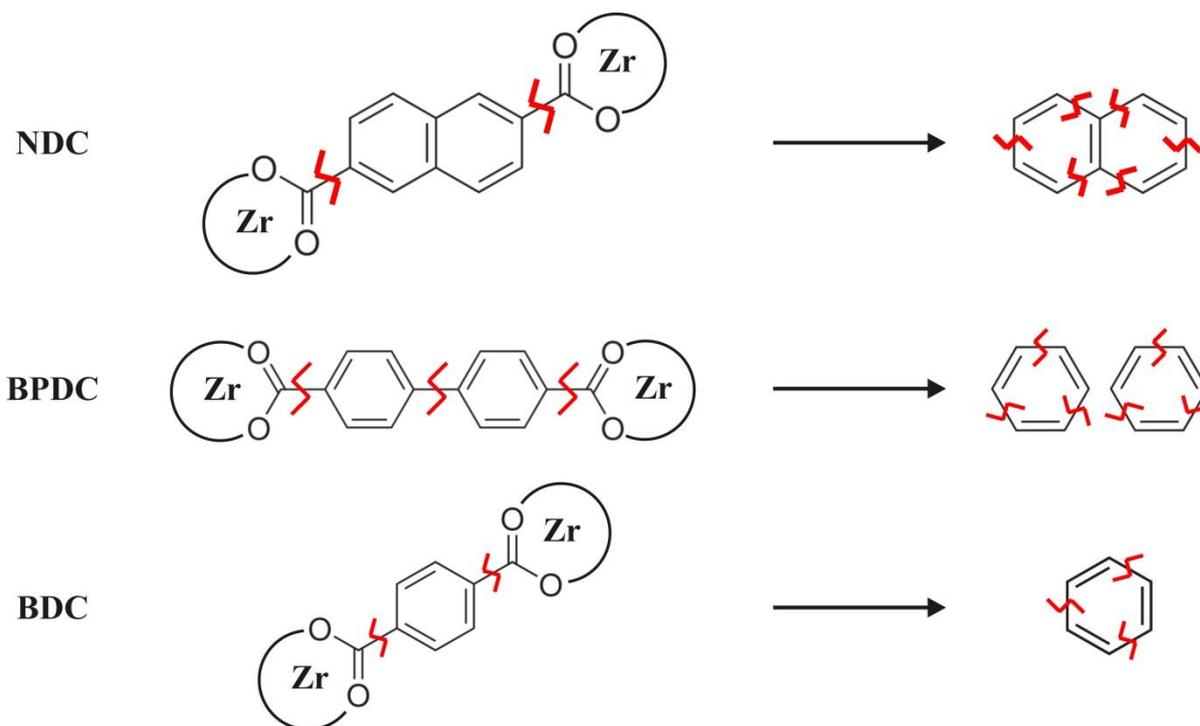


Figure 5.30 : Schéma de craquage du ligand organique dans Zr-NDC, Zr-BPDC et Zr-BDC

Pour obtenir du carbone par déstabilisation du Zr-BDC, il est nécessaire de rompre 2 liaisons C-C ($E_{\text{liaison}} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$), puis le cycle benzénique résultant ($E_{\text{résonance}} = 150,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La déstabilisation du précurseur Zr-BDC ne nécessitant la rupture que de 2 liaisons C-C puis le craquage ultérieur du groupe benzène libéré, l'énergie apportée par le traitement thermique semble alors suffisante et le système contient alors assez de carbone pour mener à la formation d'un oxycarbure quasi-stœchiométrique (Figure 5.29).

Avec Zr-BPDC, l'obtention d'un cycle benzénique se fait également par rupture de 2 liaisons C-C. Cependant, la liaison C-C centrale fait partie, avec les deux cycles benzéniques, d'un groupe aromatique stable qu'il est difficile de rompre ($E_{\text{résonance}} = 294,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Il faut donc fournir plus d'énergie pour déstabiliser le précurseur Zr-BPDC que pour déstabiliser Zr-BDC.

Pour libérer les cycles benzéniques du précurseur Zr-NDC, la rupture de 2 liaisons C-C est également nécessaire. Cependant, du fait de la présence du groupement naphthalène ($E_{\text{résonance}} = 256,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) au sein de la molécule, leur énergie est probablement plus importante (ceci est marqué par des lignes brisées plus épaisses figure 5.30) que celle mise en jeu entre ces mêmes liaisons dans Zr-BDC. Par ailleurs, nous avons déjà souligné (*cf.* II.2.2) qu'une fois le naphthalène libéré, sa déstabilisation requiert une énergie importante car les deux groupes benzène du naphthalène sont reliés par une double liaison ($E_{\text{liaison}} = 602 \text{ kJ.mol}^{-1}$) qui stabilise le composé. Au bilan, il est logique que la déstabilisation du précurseur Zr-NDC requière une énergie plus grande que celle nécessaire à la déstabilisation de Zr-BDC.

Les remarques précédentes laissent supposer que pour un même traitement thermique, Zr-BDC se déstabilise plus vite que les deux autres précurseurs. Cette interprétation permettrait d'expliquer à la fois la présence de zircone dans l'échantillon issu du précurseur Zr-NDC (voir diagramme de DRX : Figure 5.22) et les paramètres de maille assez faibles des carbures obtenus à partir des composés Zr-BPDC et Zr-NDC (Tableau 5.6). En effet, malgré un rapport C/Zr élevé, si ces deux précurseurs ont une cinétique de décomposition plus lente que Zr-BDC, le début de la croissance du carbure s'effectuerait sous une pression partielle de CO plus faible, d'où une nucléation de l'oxycarbure plus tardive et donc une composition de celui-ci plus riche en oxygène, qui n'a pas eu le temps de s'enrichir en carbone.

Pour le précurseur Zr-NDC, il est même probable que l'énergie apportée au système lors du traitement thermique ne soit pas suffisante pour déstabiliser entièrement le groupement naphthalène qui s'échapperait alors sous forme gazeuse (très certainement sous la forme de $\text{CO}_{2(g)}$) avant de libérer ultérieurement du carbone dans le système, permettant alors la formation, dans un second temps, des couches épaisses de carbone observées au pourtour des cristallites de carbure.

Ainsi, les deux précurseurs les plus riches en carbone apparaissent moins bien adaptés à la synthèse de carbure que Zr-BDC de par la stabilité de leurs groupes aromatiques. D'une part, un traitement thermique ultérieur sous atmosphère réductrice s'imposerait pour que les carbures synthétisés évoluent vers une stoechiométrie idéale ($> \text{ZrC}_{0,95}$) et, d'autre part, dans ces deux systèmes, la phase présente sous forme de couche amorphe autour des particules de carbure se retrouverait inmanquablement sous la forme d'une phase secondaire dans les céramiques issues du frittage de ces poudres. Or, il est connu que la ségrégation d'une phase de ce type est particulièrement préjudiciable au comportement mécanique des céramiques ^[212-216]. Le précurseur Zr-BDC est donc le plus favorable pour la suite de cette étude.

La seconde partie de cette étude sera donc consacrée à une étude détaillée et comparative de la cristallisation de Zr-BDC et de Zr-FUM. En effet, le précurseur Zr-FUM présente un rapport C/Zr encore inférieur ($C/Zr = 4$) à celui de Zr-BDC ($C/Zr = 8$), limitant la possibilité de trouver du carbone en excès au sein du système réactionnel. De plus, l'absence de cycle benzénique dans la structure de ce précurseur permettra d'affiner la compréhension du rôle de la structure des précurseurs dans les mécanismes de formation des oxycarbures.

III. Etude comparative de la synthèse de carbure de zirconium à l'aide des précurseurs Zr-BDC et Zr-FUM

III.1. Synthèse et caractérisation des carbures

III.1.1. Etude préliminaire par ATG/DSC

Le premier objectif de cette étude préliminaire par ATG/DSC est la détermination des différentes transformations endothermiques et exothermiques intervenant lors du traitement en température des deux précurseurs. Dans un second temps, l'étude de l'analyse thermique couplée à un spectromètre de masse devrait également permettre de déterminer la nature et surtout la quantité d'éléments contenant du carbone qui s'échappent lors de la dégradation des précurseurs dans le but de déterminer la quantité de carbone restant dans l'échantillon avant que la réaction de formation du carbure ne commence. Un tel résultat devrait donc permettre de calculer le degré d'avancement de la réaction de formation du carbure. Ce calcul serait alors basé sur des mesures de perte de masses, comme ce fut le cas pour les mélanges de poudres de zircone et de noir de fumée, en soustrayant la masse des produits volatiles qui seraient détectés par spectrométrie de masse.

III.1.1.1 Etude du Zr-BDC

L'analyse thermogravimétrique du précurseur Zr-BDC (Figure 5.31) permet de discerner 5 phénomènes.

- Vers 58°C, une première perte de masse de 0,82 mg est observée. Elle correspond à 8,12 % de la masse initiale de l'échantillon analysé (10,15 mg). Les rapports m/z détectés sont caractéristiques d'un phénomène de déshydratation du composé. En effet, on retrouve principalement les rapports correspondant à H_2 ($m/z = 2$), OH^- ($m/z = 17$) et H_2O ($m/z = 18$).
- Vers 230°C, une seconde perte de masse de 2,06 mg est mise en évidence. Elle correspond à 20,33 % de la masse initiale de l'échantillon analysé. D'après les rapports détectés par le spectromètre, cet événement est lié à la désolvatation du composé. En effet, on retrouve le rapport du DMF ($m/z = 73$) ainsi que de différents produits de décompositions de celui-ci (cf. Figure 5.32). On détecte également un rapport $m/z = 41$, qui correspond à un isotope de l'argon, ce dernier constituant l'atmosphère du thermogravimètre. On notera que sous flux d'argon le spectromètre sature pour le rapport $m/z = 40$ et qu'en conséquence cet élément ne peut être détecté même si ses isotopes peuvent l'être.
- A 534°C, une perte de masse de 3,39 mg est enregistrée, soit 33,43 % de la masse initiale de l'échantillon analysé. Ce phénomène correspond à la décomposition du MOF qui perd

ses groupes benzène ($m/z = 78$). Tous les autres rapports détectés en parallèle correspondent à des produits de décomposition de ce composé, ou à certaines formes de recombinaisons entre ceux-ci (C_xH_y , benzène + O/C/OH, etc.). On peut également supposer que l'acide téréphtalique s'échappe à cette température, mais son rapport m/z (166) est trop élevé pour être détecté par le spectromètre qui, rappelons-le, ne détecte pas les espèces ayant un rapport supérieur à 120.

- Entre 540 et 900°C, une perte de masse lente et continue est observée. Les seuls rapports m/z détectés sont ceux des différents isotopes du composé CO_2 (de 44 à 47).
- Après 900°C, la courbe marque un plateau. Plus aucun produit ne s'échappe.

Au bilan, une perte de masse totale de 6,27 mg est enregistrée au cours de cette expérience d'analyse thermique. Cette perte de masse correspond à 61,88 % de la masse initiale de l'échantillon analysé. Cette valeur et les interprétations des différentes pertes de masses successives sont en accord avec les données de la littérature ^[200].

Il n'a pas été possible d'obtenir le diagramme de DRX de la poudre obtenue à la fin de l'analyse thermogravimétrique du précurseur Zr-BDC car la quantité était très faible (inférieure à 4 mg), mais une observation par microscopie électronique en transmission a été réalisée. Une vue générale (Figure 5.33a) rend compte de la taille micrométrique de la plupart des particules.

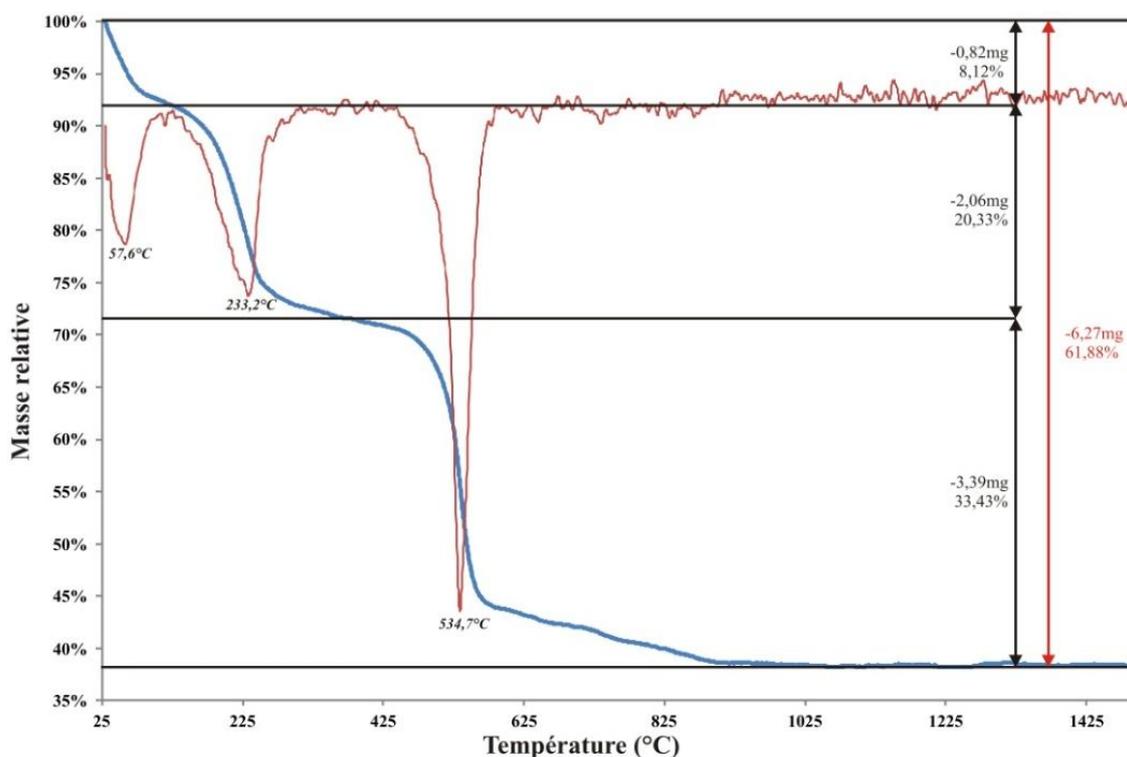


Figure 5.31 : Courbe ATG obtenue sur le précurseur de Zr-BDC (bleu) et sa courbe dérivée (rouge)

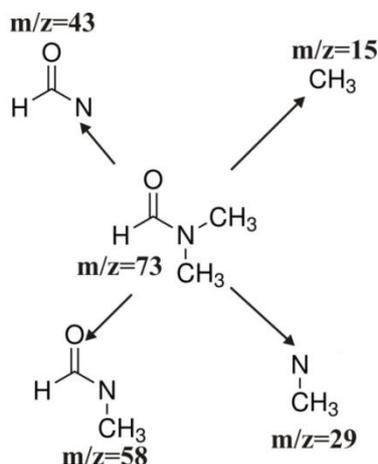


Figure 5.32 : Le DMF et ses différents produits de décomposition (avec les rapports m/z correspondants)

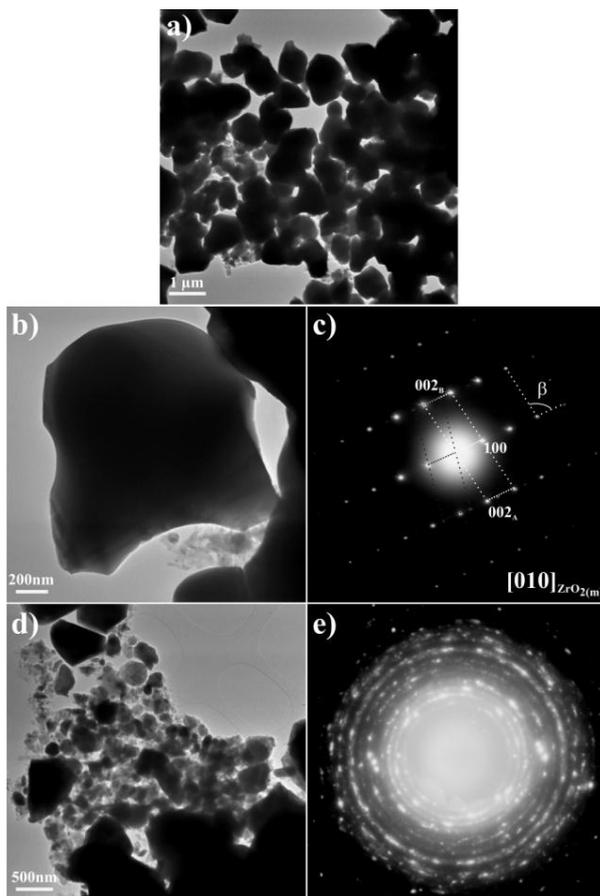


Figure 5.33 : Observations par MET des restes de l'ATG de Zr-BDC

a) Vue générale,

b) et c) Particule de taille micrométrique et son cliché de diffraction électronique associé,

d) et e) Vue générale d'une région composée de petites particules et clichés de diffraction des électrons associé.

Ces particules étant de tailles trop importantes pour obtenir un diagramme de diffraction de type « polycristallin » de bonne qualité, de nombreux cristaux ont été analysés séparément par diffraction en aire sélectionnée. Ces cristallites correspondent à de la zircone monoclinique (Figure 5.33b et 5.31c). Le diagramme de diffraction proposé est indexé avec l'axe de zone $[010]_{\text{ZrO}_2(\text{m})}$

monoclinique, qui en présente les caractéristiques majeures : dédoublement de tâches de diffraction dû à la présence d'une macule de type (100) ainsi que l'angle β ($\sim 98^\circ$) formé entre les directions a^* et c^* . De surcroît, l'échantillon contient également des régions au sein desquelles des particules plus fines sont observées (Figure 5.33d). La taille des cristallites est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et n'excède jamais 500 nm. Un diagramme de diffraction des électrons obtenu en aire sélectionnée sur l'intégralité de la région montre qu'il s'agit essentiellement de particules de zirconite tétragonale (Figure 5.33e), l'anneau de diffraction (100) de la zirconite monoclinique n'étant pas observée. L'analyse par MET du produit obtenu montre donc que le précurseur s'est entièrement transformé en zirconite au cours de l'analyse thermogravimétrique.

En parallèle de l'analyse thermogravimétrique (ATG), des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) ont été effectuées sur ce précurseur (Figure 5.34). Lors de la montée en température, les trois phénomènes déjà détectés par ATG sont confirmés.

- entre environ 60°C et 100°C , la déshydratation du composé se traduit ici par l'apparition d'un pic endothermique assez intense.
- vers 240°C , la désolvatation se caractérise également par un pic endothermique assez marqué.
- vers 540°C , la décomposition du MOF donne lieu à une série de trois raies endothermiques très fines pouvant s'interpréter comme une transformation du précurseur en trois étapes bien distinctes.

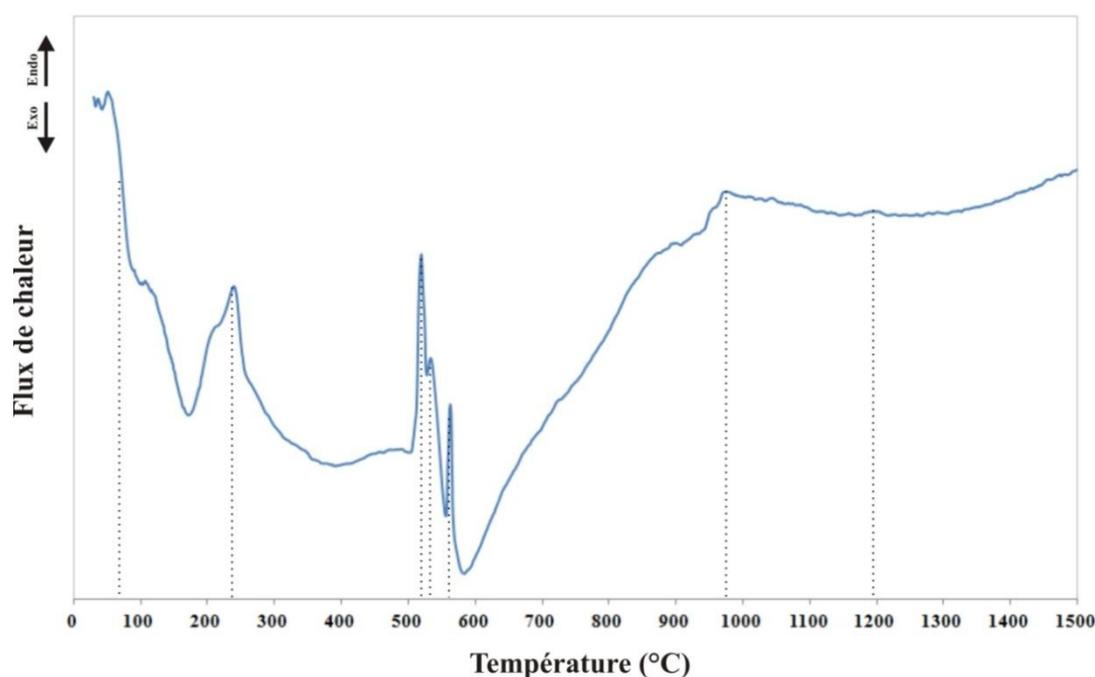


Figure 5.34 : Courbe DSC obtenue lors de la montée en température du traitement de Zr-BDC

Au-delà de 600°C, les transformations enregistrées correspondent à la zirconite. Les études DSC portant sur les transitions de phase de ce minéral ont signalé une transformation complexe s'étalant sur plusieurs centaines de degrés^[217-219]. Les études structurales menées par diffraction des neutrons ont permis de suggérer que cette transformation puisse être caractérisée par une évolution en deux étapes. Selon Patil *et al.*^[220] puis Frey *et al.*^[217] une première étape correspondant à une 'pré-transformation' est initiée un peu en dessous de 1000°C et se prolonge jusqu'à environ 1150 °C. Ces auteurs ont suggéré que cette étape puisse impliquer la coexistence structurale des deux phases monoclinique et tétragonale qui seraient alors en intercroissance intime au sein d'un même cristal. La seconde étape (vers 1200°C) serait caractérisée par la formation de la zirconite tétragonale aux dépens d'un tel précurseur. Notre étude confirme ces résultats et la courbe observée présente un pic endothermique large centré sur 980°C qui peut correspondre à la première étape de la transformation de la zirconite monoclinique et la seconde étape de cette transformation est mise en évidence par un pic endothermique ténu vers 1200°C.

Lors de la descente en température (Figure 5.35), 2 phénomènes majeurs sont présents. Le premier (encadré) entre 1500°C et 1300°C, purement expérimental, correspond à la régulation du flux de chaleur après l'arrêt brusque de la chauffe. Il n'est donc pas lié à un quelconque phénomène réactionnel. Le deuxième, vers 980°C, est caractérisé par un pic exothermique très prononcé, qui correspond à la transformation martensitique de la zirconite tétragonale en zirconite monoclinique. Une telle différence de comportement dans les transitions M→T et T→M ont été récemment confirmées par des études DSC dédiées à l'étude de cette transition de phase^[219,221].

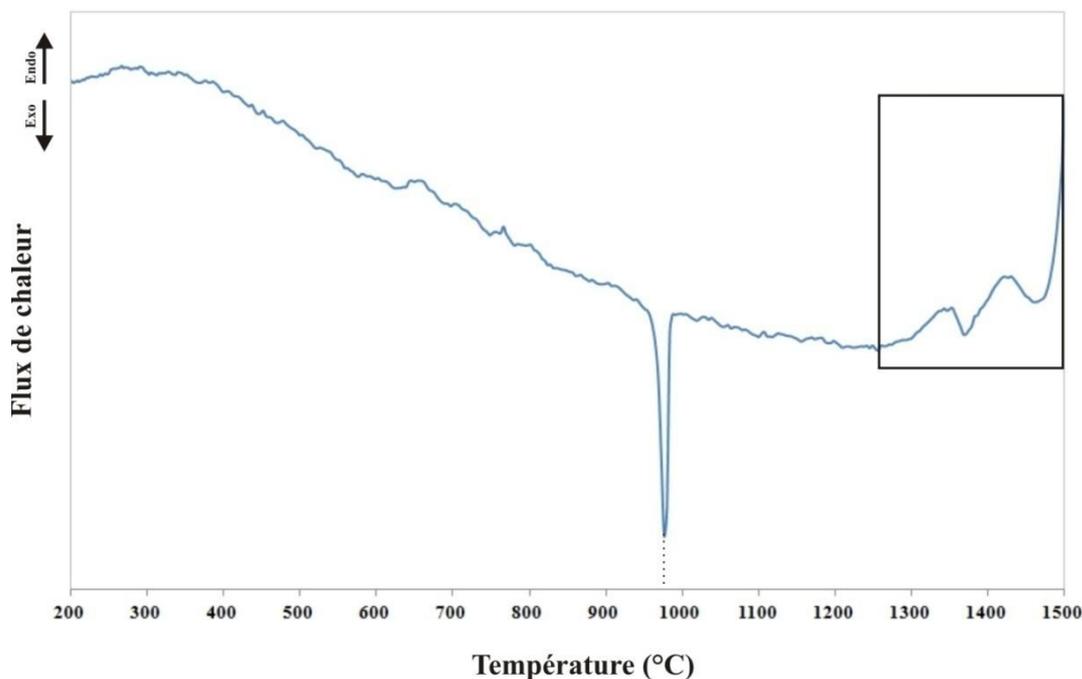


Figure 5.35 : Courbe DSC obtenue lors de la descente en température du traitement de Zr-BDC

III.1.1.2 Etude du Zr-FUM

L'analyse thermogravimétrique du Zr-FUM (Figure 5.36) met également en avant cinq phénomènes.

- A 65°C, une perte de masse de 0,81 mg est observée. Elle correspond à 8% de la masse initiale de l'échantillon (10,08 mg). Comme pour le précurseur précédemment étudié (Zr-BDC) cette perte de masse est associée à la déshydratation du composé, les rapports m/z détectés par le spectromètre étant identiques.
- A 205°C, une deuxième perte de masse de 1,88 mg est mise en évidence. Elle correspond à 18,62 % de la masse initiale de l'échantillon. Comme pour Zr-BDC, cette perte de masse est la signature de la désolvatation du composé. Les rapports détectés par le spectromètre sont les mêmes. Seuls les rapports $m/z = 46$ et $m/z = 47$ s'ajoutent à la liste initiale. Ils traduisent le départ de l'acide formique ($46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui fut ajouté pour réaliser cette synthèse.
- A 391°C, une perte de masse de 2,24 mg est enregistrée. Cette perte de masse représente 22,20 % de la masse initiale de l'échantillon. Les espèces détectées par le spectromètre indiquent que ce phénomène correspond à la décomposition du MOF. Ainsi, le précurseur Zr-FUM est moins stable que Zr-BDC car il se décompose à une température inférieure de 150°C à ce dernier. Les rapports des groupements moléculaires détectés par le spectromètre correspondent aux produits de décomposition du groupe liant les clusters de zirconium, à savoir C_xH_y , C-C=O , etc. On retrouve également, mais de manière très peu prononcée, les rapports caractéristiques de l'acide fumarique ($m/z = 111$ et 112).
- Entre 400 et 900°C, la perte de masse est de 0,90 mg, soit 9,86 % de la masse initiale de l'échantillon. Cette perte de masse est plus marquée qu'avec le Zr-BDC et correspond au même phénomène de départ de CO_2 et de ses isotopes.
- Après 900°C, on retrouve à cette température le même palier que la courbe réalisée sur Zr-BDC.

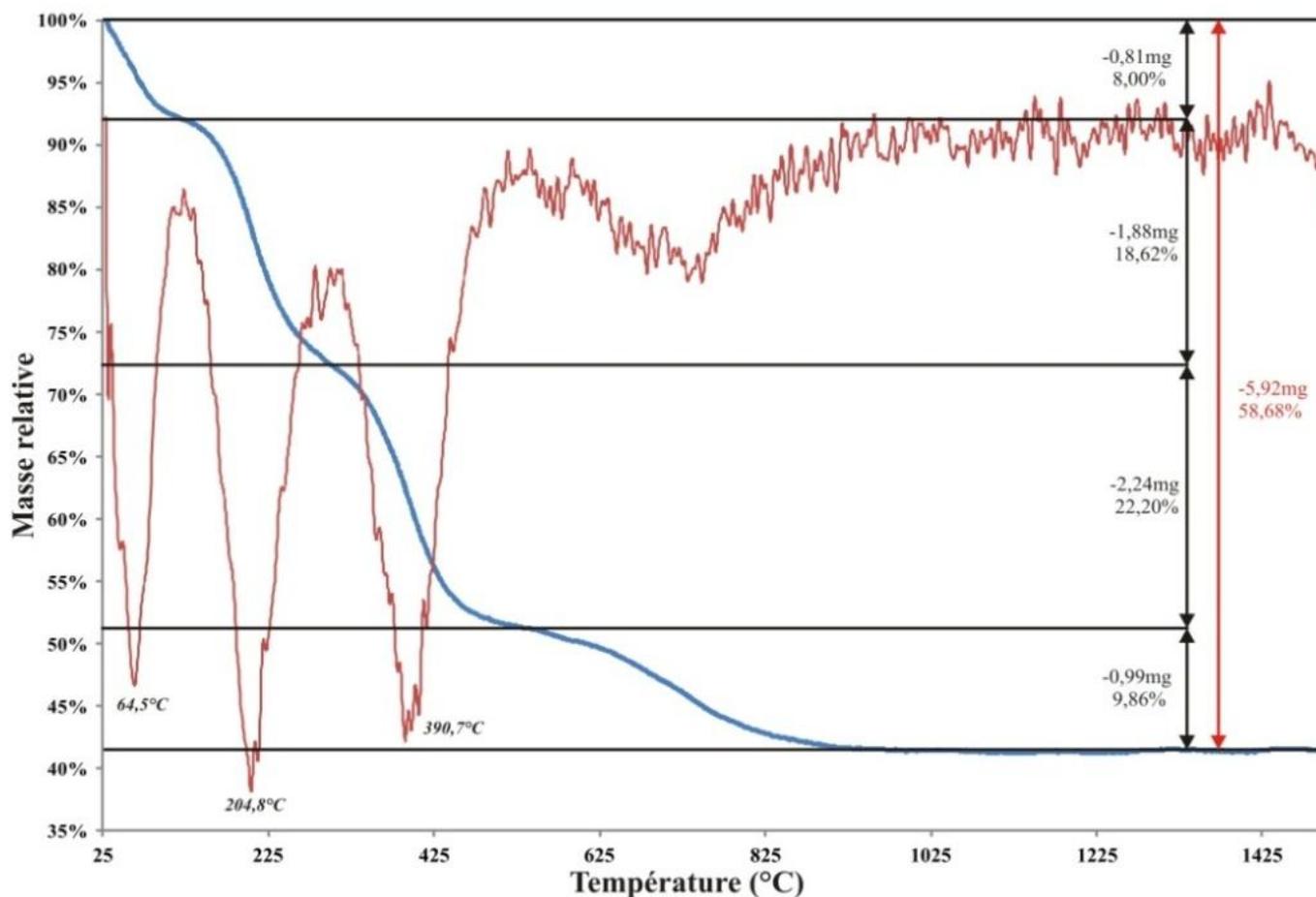


Figure 5.36 : Courbe ATG de Zr-FUM (bleu) et sa dérivée (rouge)

Ainsi la perte de masse totale est de 5,92 mg soit 58,68 % de la masse initiale de l'échantillon. Cette valeur est en accord avec celle de la littérature^[209].

Les observations par MET réalisées sur les poudres du précurseur Zr-FUM obtenues en sortie d'ATG montrent des caractéristiques très similaires à celles observées sur Zr-BDC. Les figure 5.37a et 5.35b montrent que les poudres présentent des cristaux micrométriques de symétrie monoclinique (Figure 5.37c). Les régions de particules plus fines (Figure 5.37d) sont également observées mais leur proportion semble bien moins importante que dans le cas de l'échantillon de Zr-BDC. Ici encore, il s'agit principalement de zircone de symétrie tétragonale (Figure 5.37e).

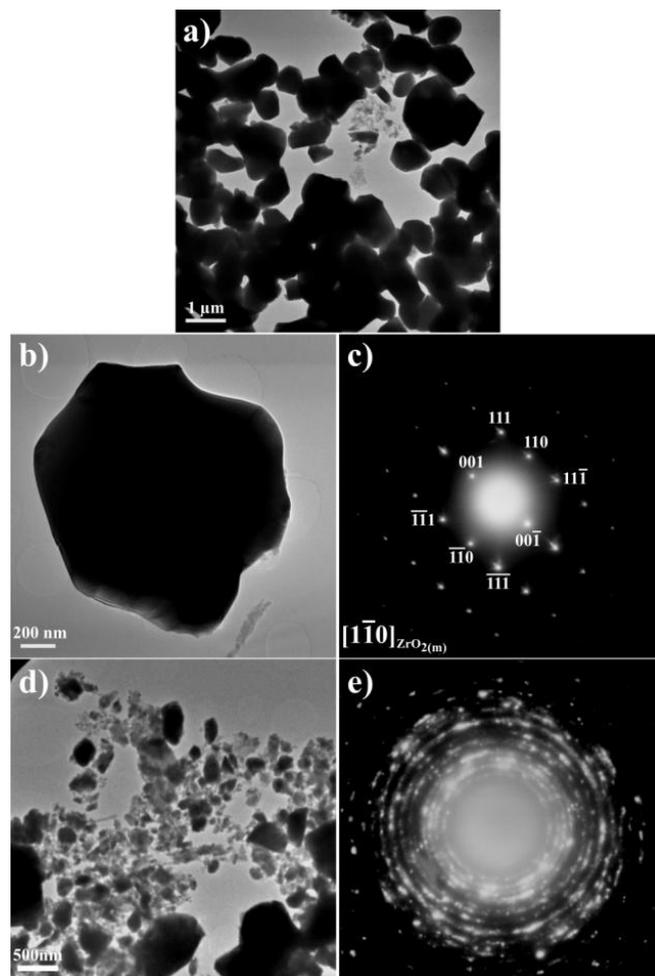


Figure 5.37 : Observations par MET des restes de l'ATG de Zr-BDC
a) Vue générale,
b) et c) Particule de taille importante et cliché de diffraction électronique associé,
d) et e) Vue générale de petites particules et clichés de diffraction des électrons associé.

L'analyse du précurseur Zr-FUM par calorimétrie différentielle permet d'obtenir des résultats assez similaires à ceux obtenus avec Zr-BDC. Par ailleurs, les trois phénomènes majeurs observés par analyse thermique donnent ici encore des signatures très singulières (Figure 5.38).

- La déshydratation vers 60-70°C se traduit par un pic endothermique assez intense.
- La désolvatation vers 240°C se caractérise également par un pic endothermique assez large. Ce pic est plus large que celui observé sur le précurseur Zr-BDC car les départs sont plus marqués. Ceci s'explique par le fait que le départ de l'acide formique s'ajoute à celui du DMF.
- La décomposition entre 400 et 600°C procède en deux étapes (au lieu de trois pour Zr-BDC). Le phénomène endothermique est bien moins intense et il est à noter que les pics sont moins bien définis qu'avec Zr-BDC.

Tout comme avec Zr-BDC, le phénomène de transformation allotropique de la zirconite monoclinique en zirconite tétragonale, bien que moins évident, est présent vers 950 et 1200°C.

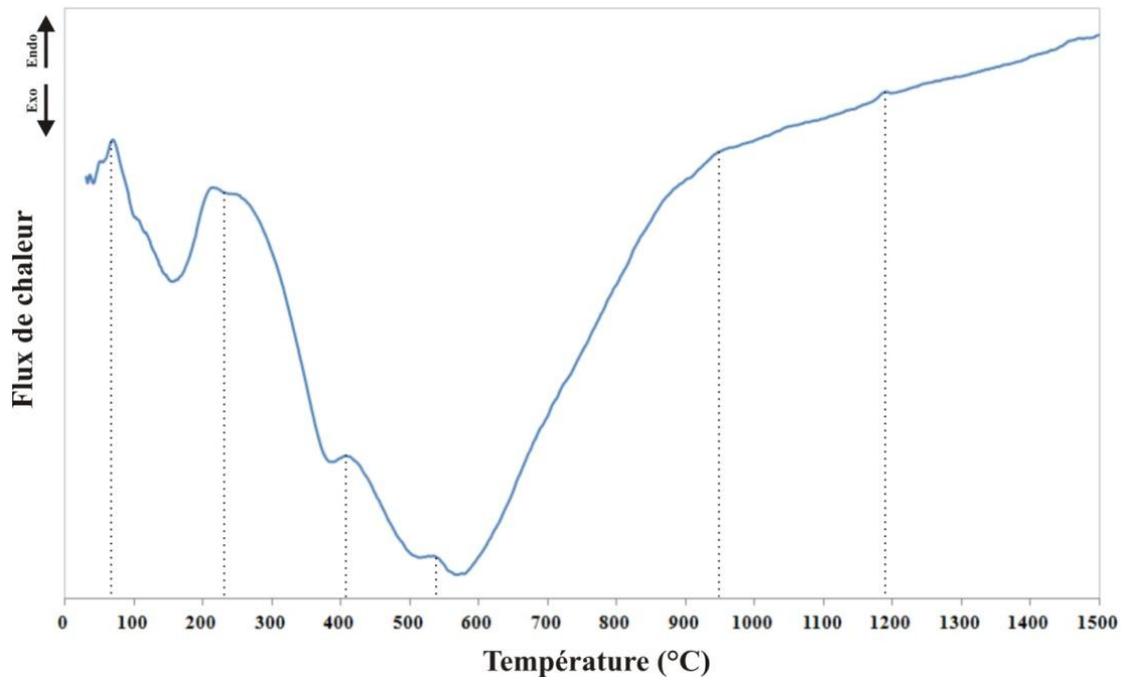


Figure 5.38 : Courbe DSC obtenue lors de la montée en température du traitement de Zr-FUM

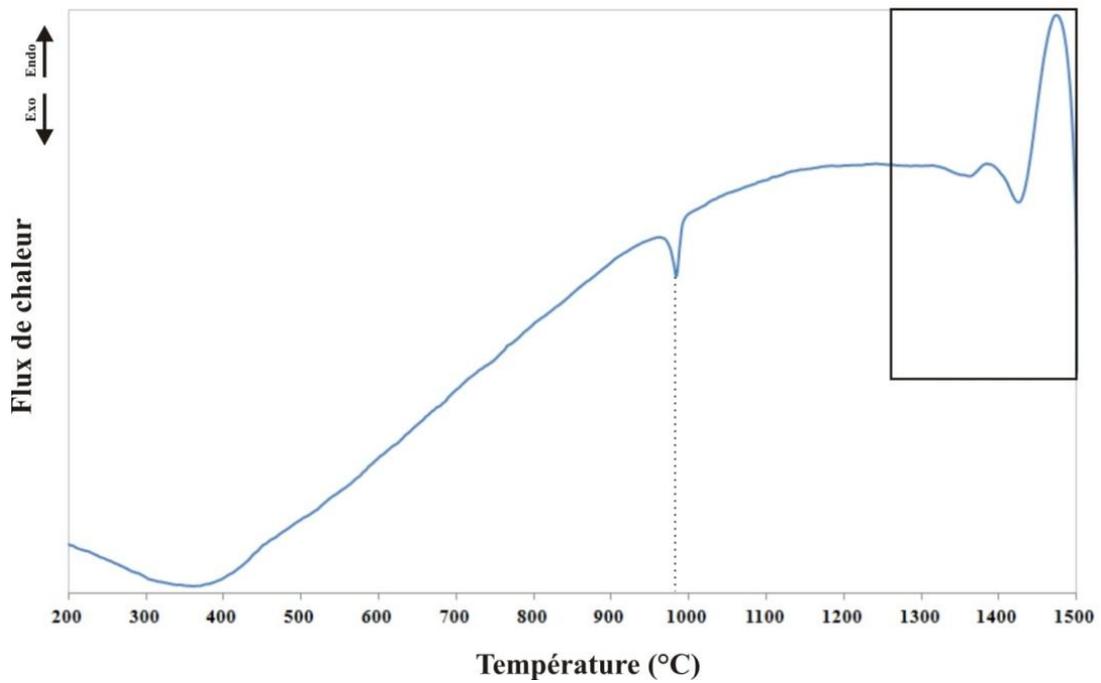


Figure 5.39 : Courbe DSC obtenue lors de la descente en température du traitement de Zr-FUM

III.1.1.3 Conclusion comparative

L'analyse préliminaire par ATG/DSC a permis de souligner les similitudes et les différences entre les traitements thermiques des deux composés, Zr-BDC et Zr-FUM.

Les phénomènes de déshydratation se déroulent au même moment, vers 60°C. Ceux-ci sont liés à des pertes de masse similaires (~8%) malgré la porosité plus importante de Zr-BDC.

Le phénomène de désolvatation se déroule vers 200°C pour Zr-FUM et à une température supérieure, vers 230°C, pour le Zr-BDC. Cette différence de comportement pourrait être liée au fait que Zr-BDC est plus aggloméré que Zr-FUM (Figure 5.6a et Figure 5.10a). En conséquence, le solvant pourrait davantage être piégé dans les porosités inter-particulaires et aurait ainsi plus de mal à s'évacuer, ce qui retarderait sa libération. De l'acide formique ayant été utilisé pour synthétiser le Zr-FUM se dégage également vers cette température. Ce phénomène explique d'une part la raison pour laquelle la pente de la courbe ATG obtenue sur le précurseur Zr-FUM est plus prononcée (perte de masse plus importante) et, d'autre part, pourquoi l'aire du pic DSC associé à ces départs est plus importante (enthalpie plus importante).

Le phénomène de décomposition de la structure du MOF se déroule à plus basse température (~410°C) pour Zr-FUM que pour Zr-BDC (~540°C). Ceci est en accord avec la littérature, Zr-BDC étant plus stable que le Zr-FUM [200,209]. La déstabilisation de ce dernier semble s'effectuer en deux étapes distinctes, comme le laisse supposer la présence de deux bosses endothermiques sur la courbe DSC, alors que celui du Zr-BDC s'effectue en trois étapes (Figure 5.34 et Figure 5.38). Pour chacun des précurseurs ces phénomènes sont liés aux types de liaisons présentes dans la structure et à leurs caractéristiques.

- Nous suggérons que les deux pics endothermiques observés lors de la dégradation du Zr-FUM sont respectivement dus à la destruction des liaisons C-C vers 410°C et HC=CH vers 550°C du groupe 'acide fumarique' (Figure 5.40).
- Avec le Zr-BDC, le premier pic pourrait lui aussi correspondre à la rupture de la liaison C-C, mais ce dernier apparaît à des températures supérieures (vers 510°C) car cette liaison est ici stabilisée par la présence du groupe benzène. Les deux autres pics correspondraient alors à la rupture des liaisons C-CH et HC-CH des groupes benzènes vers 520 et 550°C (Figure 5.40).
- Le départ de dioxyde de carbone observé sur les deux courbes ATG vers 600°C (Figure 5.31 et Figure 5.36) est plus important (perte de masse plus importante) lors du traitement thermique du précurseur Zr-FUM. On peut alors émettre l'hypothèse qu'avec ce précurseur, du carbone est obtenu dès 600°C, celui-ci pouvant alors réagir plus vite avec

la zircone, libérant ainsi la quantité importante de dioxyde de carbone mesurée. Dans le cas de Zr-BDC, des cycles benzéniques doivent encore être déstabilisés, ce qui retarde la réaction entre le carbone et la zircone, libérant ainsi moins de CO₂.

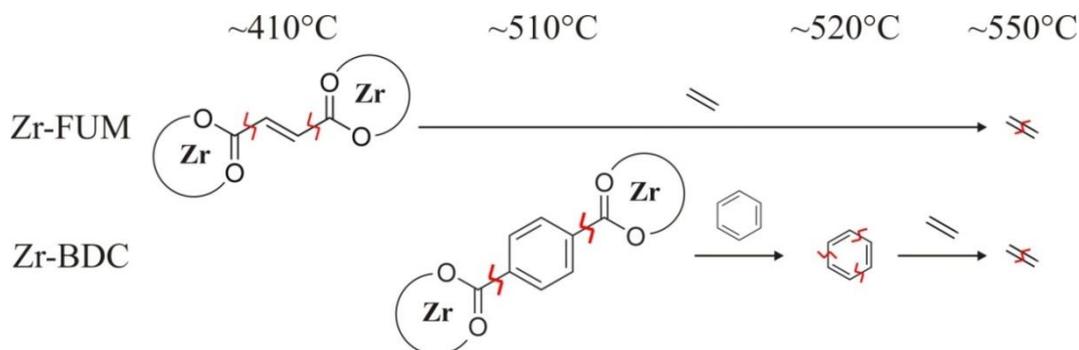


Figure 5.40 : Schéma de la décomposition du Zr-FUM en 2 étapes et du Zr-BDC en 3 étapes

Les poudres blanches recueillies en fin de manipulation sont constituées d'un mélange de zircone monoclinique et tétragonale formées avant 900°, en mélange avec un reste amorphe de précurseur riche en carbone. Il s'agit vraisemblablement d'un carbone amorphe ou peu structuré car les feuillet (001) ne sont pas observés dans les images de microscopie en haute résolution. Dans la première partie de ce chapitre nous avons conclu que la présence de zircone observée lors de la synthèse du carbure de zirconium à l'aide de Zr-NDC laissait supposer que cette phase puisse constituer une phase intermédiaire vers la formation du carbure. Les analyses thermiques confirment cette hypothèse et démontrent que la formation de zircone est obligatoire lors du traitement thermique de ce type de précurseurs.

Il est à noter que les expériences d'analyse thermique ont été poursuivies jusqu'à 1500°C, température à laquelle nous aurions pu supposer que le carbure puisse commencer à se former. Bien que travaillant sous azote, de nombreux paramètres expérimentaux peuvent mener à l'oxydation du produit (creuset en alumine, impureté de l'argon, faible quantité de poudre, pression partielle en oxygène trop élevée due au vide primaire). Par ailleurs, il n'est pas sûr qu'une certaine quantité d'oxygène ne puisse pas encore subsister dans les restes de précurseurs déstabilisés.

Dans tous les cas, la synthèse du carbure de zirconium à l'aide d'un précurseur organique de type MOF s'apparente *in fine* à une réduction carbothermique de la zircone par le carbone amorphe, résultant tous deux de la déstabilisation du précurseur à relativement basse température (~540°C pour Zr-BDC, ~400°C pour Zr-FUM).

Par contre cette analyse n'a pas permis de répondre à l'objectif fixé qui était de déterminer un avancement de réaction à l'aide de mesure de perte de masse. En effet, de trop nombreuses espèces contenant du carbone s'échappent en parallèle du système. Il devient alors impossible de déterminer la perte de masse théorique qui serait associée à la fin de la déstabilisation de chacun des deux précurseurs et ainsi à la quantité de carbone originelle associée à la zircone en début de réduction

carbothermique. En conséquence, il ne sera pas possible de caractériser quantitativement l'avancement de la réaction de façon aussi précise que lors de la réduction carbothermique classique (Chap. 3 et 4). Corrélativement, signalons qu'il devient alors difficile de viser une composition particulière pour les carbures synthétisés.

III.1.2. Etude de la formation des carbures obtenus à l'aide des précurseurs Zr-BDC et Zr-FUM

Afin d'analyser plus finement les différentes étapes intervenant dans la formation du carbure de zirconium à partir des précurseurs à charpentes organométalliques Zr-BDC et Zr-FUM, différents traitements thermiques ont été menés au moyen du four graphite déjà utilisé lors des synthèses de réduction carbothermique des mélanges de poudres oxyde/carbone (V.A.S., Suresnes, France).

Afin d'obtenir les mêmes conditions de traitement pour les deux précurseurs, deux creusets en carbone vitreux contenant chacun 500 mg d'un des précurseurs ont été introduits simultanément pour chaque traitement, puis recouverts d'un couvercle en carbone Papyex. Les différents traitements sont consignés dans le tableau 12. On notera que le principal paramètre qui varie le plus entre ces différents traitements est la température de palier, le temps de palier étant le plus souvent d'une heure. En effet, outre la volonté d'affiner le traitement thermique, cela permet également d'obtenir différents « avancements » de réaction permettant d'étudier les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme de formation de la phase (oxy)carbure. Le traitement consiste en une montée en température de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température désirée (1300, 1400, 1500, 1600, 1700 ou 1800°C). Une fois le palier terminé (*cf.* Tableau 5.7), une rampe de descente en température de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est appliquée.

Deux synthèses supplémentaires faisant appel à des temps de palier plus longs ont été réalisées dans le but de caractériser les étapes tardives de la réaction de formation du carbure. Ainsi une synthèse à 1700°C pendant huit heures a été effectuée puis, après examen, cet échantillon a reçu un second recuit de sept heures (soit un temps total de quinze heures – *cf.* * dans le tableau 5.7). Comme nous l'avons signalé précédemment (*cf.* II.3.1), le taux d'avancement de la réaction pour chacun des échantillons n'a pu être déterminé avec précision mais leur « état » d'avancement a été évalué sur la base des pertes de masse.

Précurseur	Température (°C)	Temps de palier (h)	Montée en température (°C/min)	Descente en température (°C/min)
Zr-BDC	1300	1	20	20
	1400	1	20	20
	1500	1	20	20
	1600	1	20	20
	1700	1	20	20
	1800	1	20	20
Zr-FUM	1300	1	20	20
	1400	1	20	20
	1500	1	20	20
	1600	1	20	20
	1700	1	20	20
	1700	8	20	20
	1700	15*	20	Non contrôlée (inertie du four)
	1800	1	20	20

Tableau 5.7 : Récapitulatif des différents traitements thermiques effectués
 (* : Recuit de la synthèse 1700°C - 8h pendant 7h)

Dans la suite de ce chapitre nous présenterons tout d'abord une analyse globale du processus de formation par une étude comparative des différents diagrammes de DRX obtenus sur chacun des deux précurseurs. Nous aborderons ensuite une étude plus détaillée de certains échantillons par MET et DRX. Ces échantillons seront choisis afin d'illustrer au mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la cristallisation de chacun des deux précurseurs.

III.1.2.1 Analyses globales par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus sur une plage angulaire comprise entre 5 et 120°, avec un pas d'environ 0,02 seconde et un temps de comptage de 1,2 seconde (soit un total de 210 secondes pour les 175 canaux du détecteur). Afin de pouvoir étudier finement les paramètres de maille, une deuxième série de mesures a été réalisée dans des conditions strictement identiques en introduisant dans chacun des échantillons un étalon interne d'alumine α dont la métrique est bien connue. Ainsi, en recalant les spectres sur les raies de l'alumine, il est possible de savoir si les décalages de raies de diffraction sont dus à des erreurs expérimentales ou bien à une variation du paramètre de maille. Cependant, dans un souci de confort de lecture des données, les diagrammes présentés dans ce chapitre sont en général ceux des échantillons n'ayant pas été mélangés à l'alumine.

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

Les diagrammes DRX obtenus sur les poudres issues des différents traitements thermiques du précurseur organique Zr-BDC sont représentés figure 5.41. Trois étapes de cristallisation sont mises en évidence (voir 1,2 et 3 sur la partie gauche de la figure).

- 1** - La première étape concerne la disparition du précurseur organique. En effet, dès 1300°C, les pics caractéristiques du précurseur ne sont plus observés, conformément aux résultats obtenus lors de l'étude par ATG qui montrait sa déstabilisation aux alentours de 540°C. Ce précurseur se transforme alors en zircone. Les deux variétés allotropiques de ZrO₂ sont observées, mais à 1300°C la phase tétragonale est majoritaire. Cette première étape confirme en tous points les résultats obtenus précédemment lors de l'étude par ATG qui montrait que la zircone se formait jusqu'à 900°C.
- 2** - La seconde étape caractérise la cristallisation du carbure aux dépens de la zircone. La phase carbure commence à être visible dès 1400°C et des traces de zircone demeurent présentes à 1500°C. Pour ces deux températures l'intensité des pics caractéristiques de la zircone diminue tandis que l'intensité des raies du carbure augmente. Cela atteste de la croissance du carbure aux dépens de la zircone.
- 3** - Cette étape finale caractérise la maturation du carbure. A partir de 1600°C, seule la phase carbure est présente et le déplacement des raies de diffraction vers les valeurs plus faibles de 2θ entre 1600°C et 1800°C attestent de l'évolution du paramètre de maille du carbure.

Le paramètre de maille calculé sur chacune des poudres de carbure synthétisées a été calculé par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof (Figure 5.42). Celui-ci augmente progressivement jusqu'à un palier dont la valeur (4,696 Å) est proche de celle du carbure de zirconium stœchiométrique (4,697 Å).

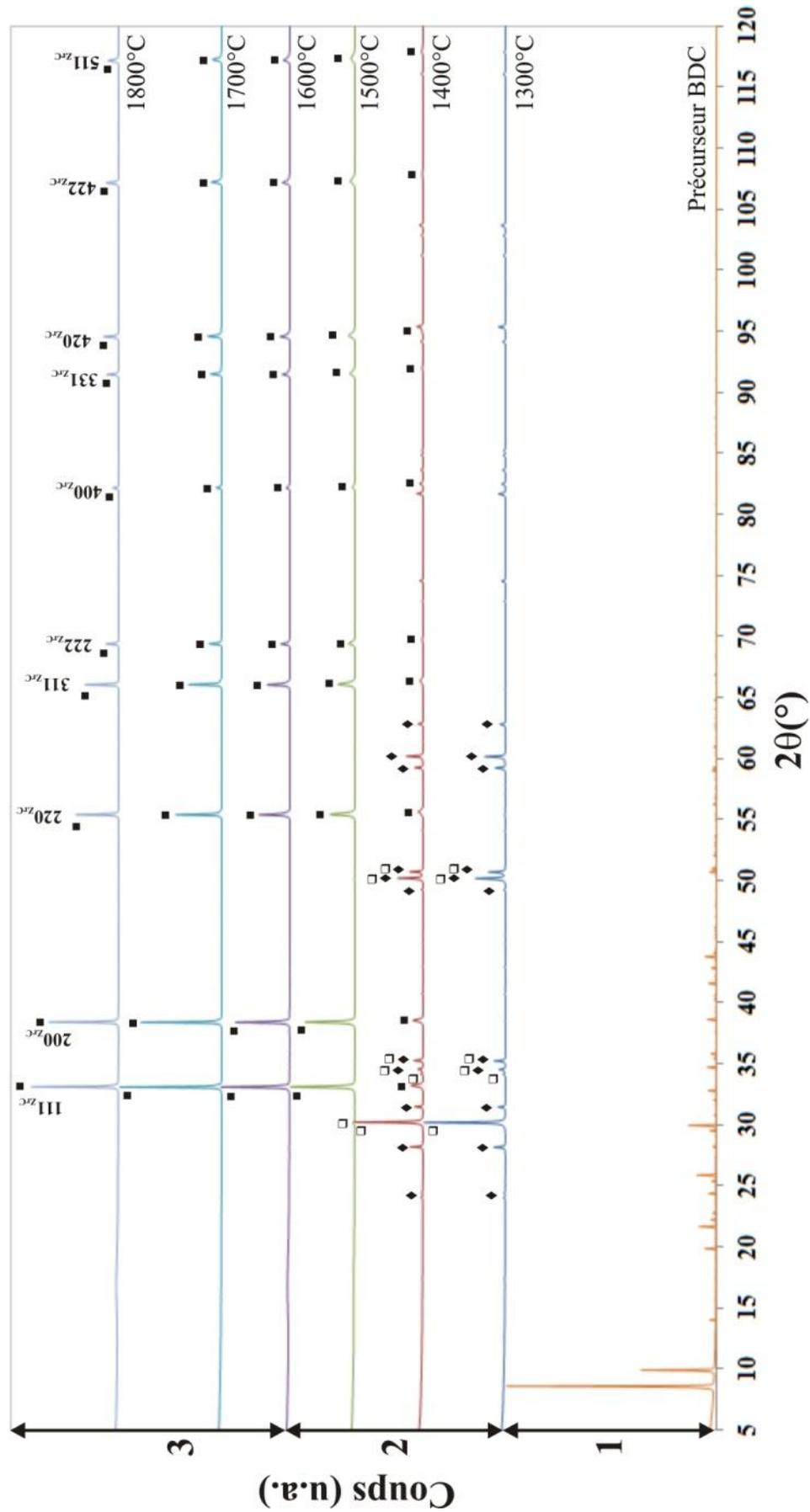


Figure 5.41 : Diagrammes de DRX du précurseur Zr-BDC et des poudres ayant subi différents traitements thermiques.
 ■ : Carbure de zirconium ; ◆ : Zirconite monoclinique ; □ : Zirconite tétragonale.

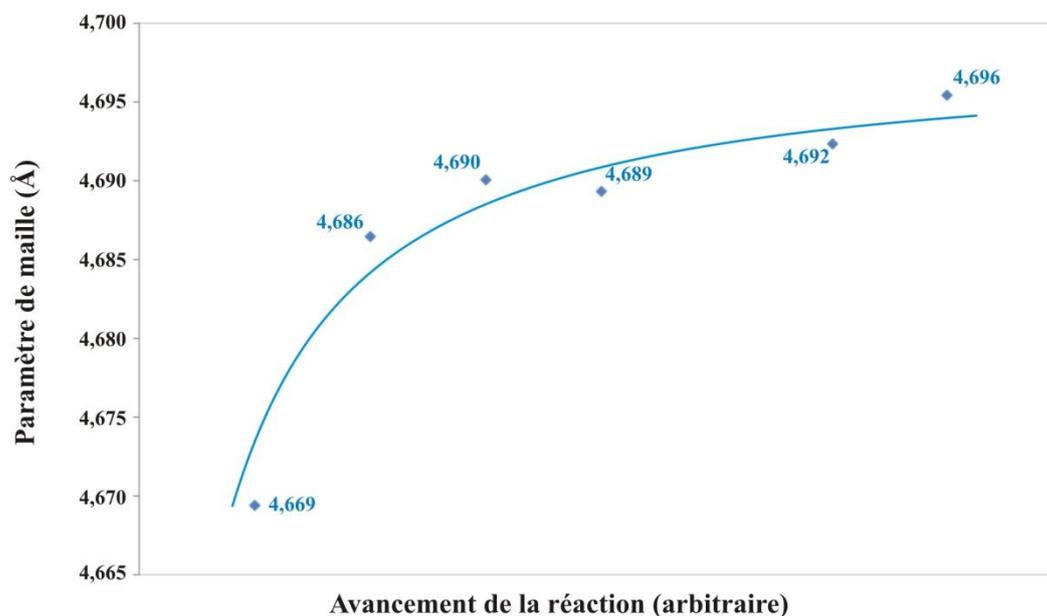


Figure 5.42 : Evolution du paramètre de maille du carbure obtenu avec Zr-BDC

L'étude des diagrammes de DRX obtenus à partir du précurseur Zr-FUM (Figure 5.43) montre globalement les mêmes tendances que précédemment. Quelques différences majeures sont cependant à souligner.

- 1 - Lors de la première étape, la cristallisation du précurseur aboutit dès 1300°C à la formation de zircone, mais dans ce cas la zircone monoclinique est prépondérante sur la forme tétragonale.
- 2 - La seconde étape correspond également la formation du carbure aux dépens de la zircone. La phase carbure apparaît à 1400°C et l'intensité de ses pics augmente avec la température.
- 3 - L'étape de maturation du carbure semble plus complexe que celle mise en œuvre lors du traitement thermique du précurseur de Zr-BDC. Ainsi, quelle que soit la température de traitement thermique on note toujours la présence de zircone résiduelle, ce qui semble clairement indiquer que la transformation de la zircone en carbure reste toujours incomplète.

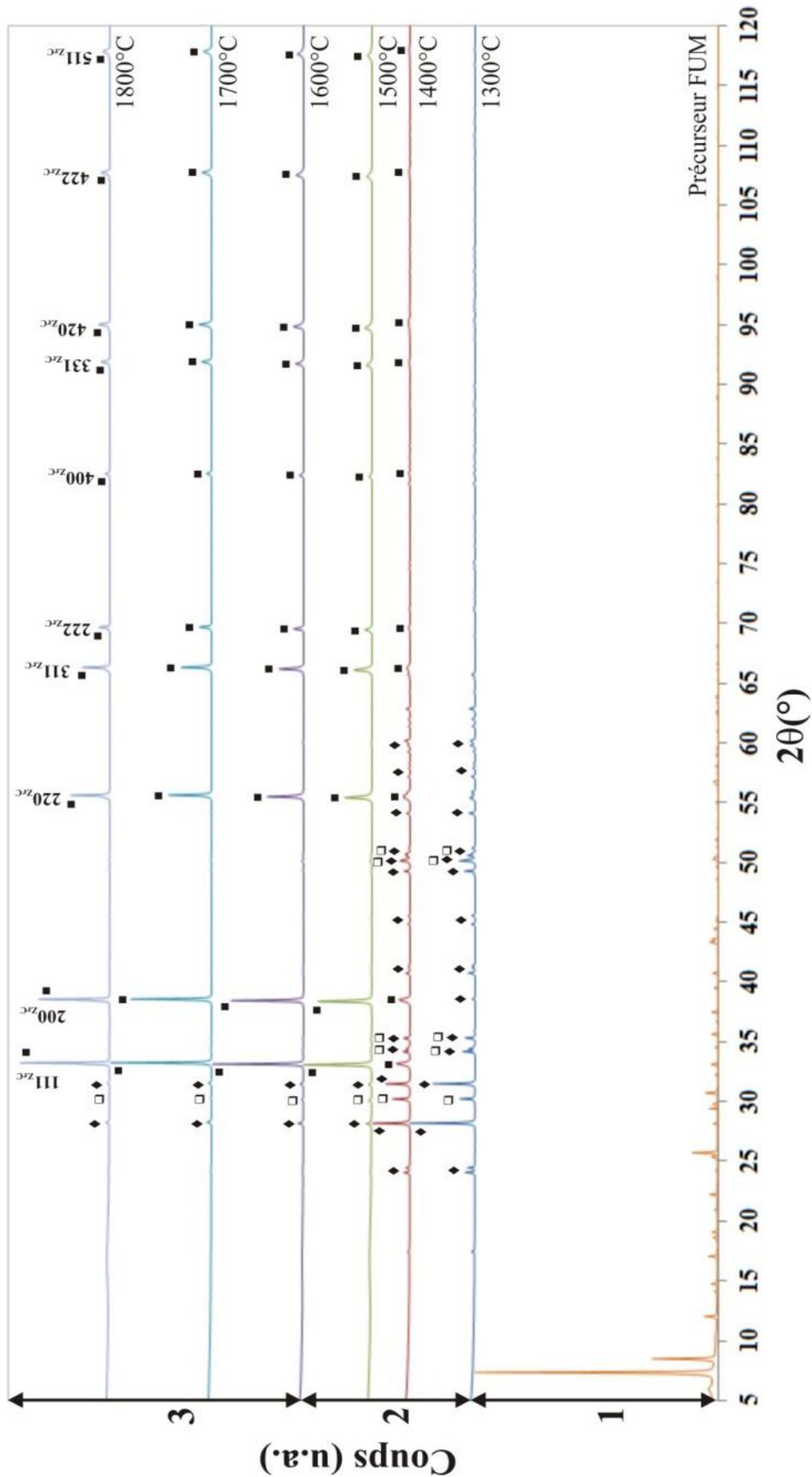


Figure 5.43 : Diagrammes de DRX du précurseur Zr-FUM et des poudres ayant subies différents traitements thermique
 ■ : Carbure de zirconium ; ◆ : Zirconite monoclinique ; □ : Zirconite tétragonale

Pour ce précurseur, l'évolution des paramètres de maille du carbure s'est avérée plus compliquée à caractériser car les raies de diffraction sont particulièrement larges et dissymétriques. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude détaillée de la croissance de l'oxycarbure que nous présenterons ultérieurement.

En résumé, cet examen comparatif montre que la formation du carbure à partir des deux précurseurs implique trois étapes singulières et dans la suite de ce travail, nous comparerons les résultats obtenus par DRX et MET lors de chacune de ces trois étapes.

III.1.2.2 Première étape : formation de la zirconne

III.1.2.2.1. A partir de Zr-BDC

Le diagramme de DRX obtenu à l'aide d'une poudre de Zr-BDC ayant subi un traitement thermique de 1300°C pendant 1 heure est représenté figure 5.44. Celui-ci s'indexe à l'aide des fiches JCPDS caractéristiques de la zirconne monoclinique (JCPDS n° 00-037-1484) et de la zirconne tétragonale (JCPDS n° 00-042-1164). Outre ces deux variétés de zirconne, aucune autre phase n'est présente. Les proportions des deux phases ont été déterminées par affinement de Rietveld. La méthode utilisée est présentée en détail dans le chapitre dédié aux techniques instrumentales (Chapitre 2). Le traitement du diagramme de DRX montre qu'à 1300°C les proportions respectives des deux phases sont de $77,23 \pm 0,28$ % pour la zirconne tétragonale et de $22,77 \pm 0,18$ % pour la forme monoclinique.

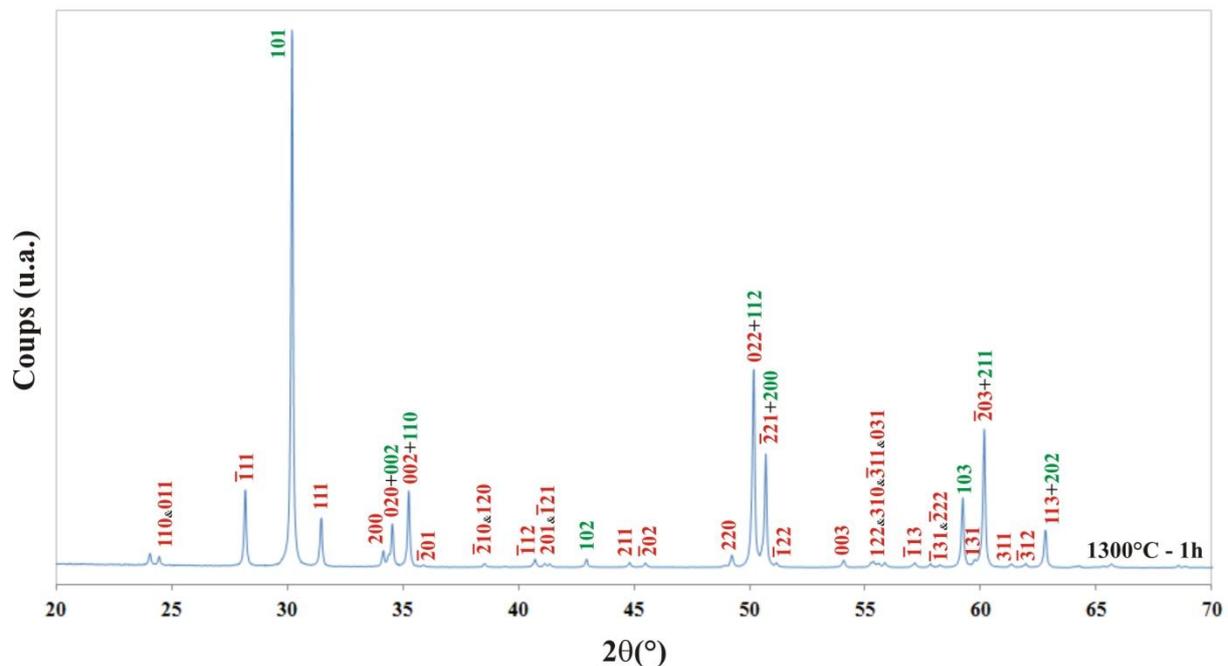


Figure 5.44 : Diagramme de DRX de la poudre de Zr-BDC ayant subi un traitement thermique de 1300°C pendant 1 heure (indexation : vert = zirconne tétragonale, orange = zirconne monoclinique)

Cet échantillon est ensuite observé par MET. La figure 5.45 montre une vue générale de l'échantillon. On relève la présence de cristaux de zirconium dont la taille est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces derniers coexistent avec des régions au sein desquelles des cristallites de plus petite taille (quelques dizaines de nm) sont noyées dans une matrice beaucoup plus claire.

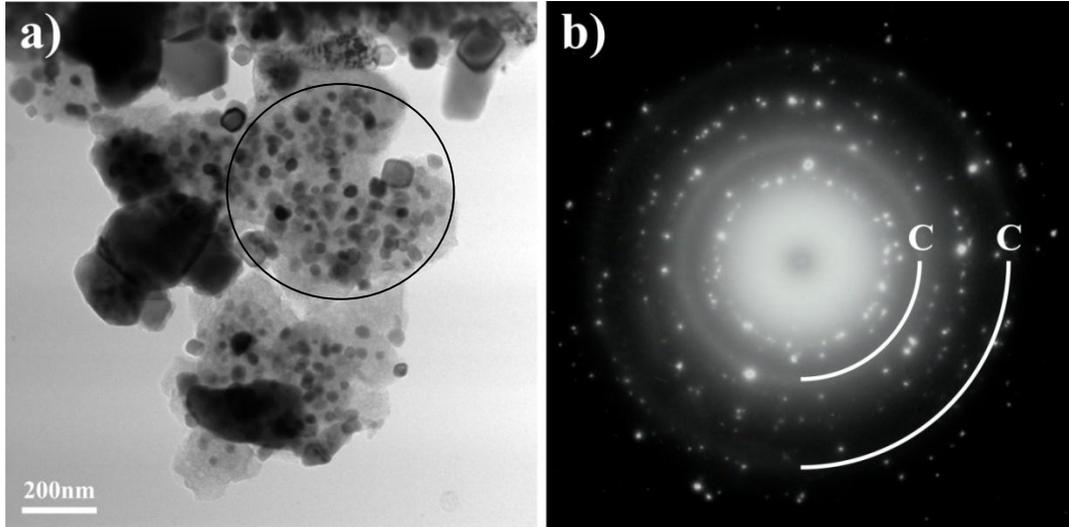


Figure 5.45 : Observation par MET du produit obtenu après traitement à 1300°C du Zr-BDC

Le diagramme de diffraction des électrons obtenu sur ce type de région (voir zone entourée dans la figure 5.45a) montre des anneaux très fins attestant que les petites cristallites sombres correspondent à de la zirconite tétragonale. Deux anneaux plus diffus sont également observés (Figure 5.45b). Les distances mesurées sont caractéristiques du carbone. La présence de ces deux anneaux relativement marqués semble indiquer une structuration relativement avancée du carbone sous la forme turbostratique (agencement bidimensionnel). Le carbone apparaît donc, dès 1300°C, à la faveur de la dégradation du précurseur organique. Ces observations mettent également en évidence que la zirconite nucléée in situ dans le précurseur lors de la décomposition de ce dernier.

La phase minoritaire, la zirconite monoclinique, se caractérise par la présence de cristallites de taille plus importante (Figure 5.46). Ces particules sont souvent automorphes et présentent de nombreux défauts de macles qui sont très caractéristiques de cette phase cristalline (Figure 5.46b - voir flèche).

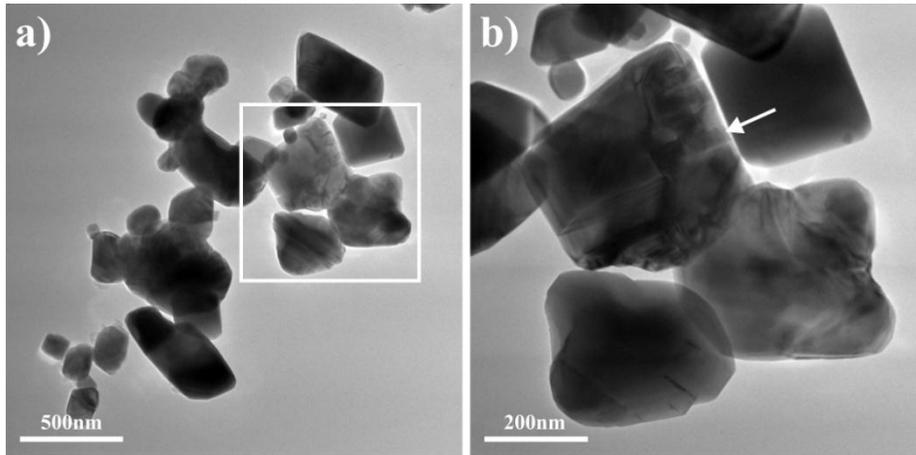


Figure 5.46 : Observations par MET de particules de zircone monoclinique :
a) Vue générale, b) Agrandissement de la zone encadrée de a).

La figure 5.47 montre les résultats obtenus par diffraction des électrons sur des cristallites isolées (monocristaux).

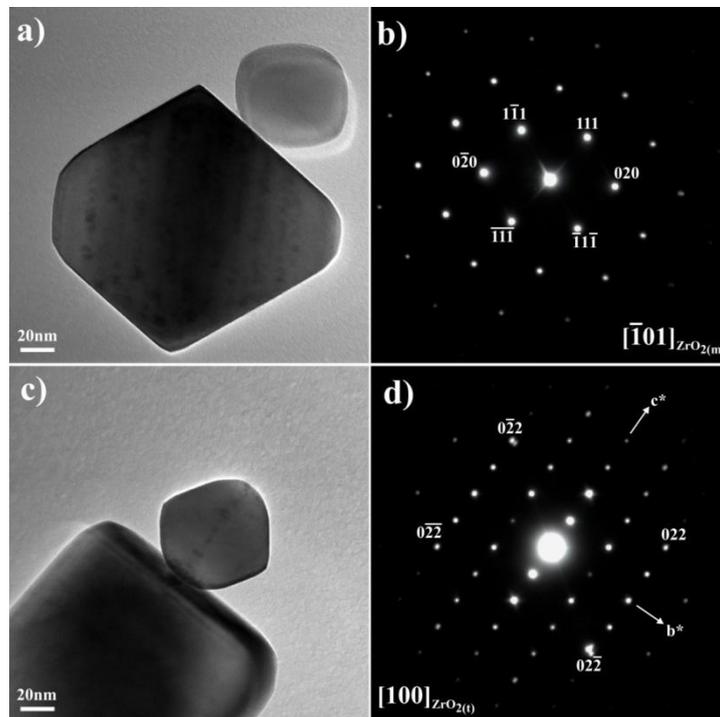


Figure 5.47 : Observations par MET de 2 types de zircone : a) et b) Orientation de la plus grosse particule selon l'axe de zone $[\bar{1}01]$ de la zircone monoclinique et son cliché de diffraction associé, c) et d) Orientation de la petite particule selon l'axe de zone $[011]$ de la zircone tétragonale et son cliché de diffraction électronique associé.

Le diagramme obtenu sur la plus grosse cristallite (≈ 200 nm de diamètre : Figure 5.47a) s'indexe avec l'axe de zone $[\bar{1}01]$ de la zircone monoclinique tandis que celui obtenu sur la particule voisine ayant une taille d'environ 75 nm (Figure 5.47b) s'indexe avec l'axe de zone $[011]$ de la zircone tétragonale. La partition entre zircone monoclinique et zircone tétragonale semble donc liée à un effet de taille^[222].

La particule de zirconite monoclinique possède un caractère automorphe, exprimant des faces cristallines de type (111) et ($\bar{1}\bar{1}1$). La particule de zirconite tétragonale quant à elle semble plus sphérique.

III.1.2.2.2. A partir de Zr-FUM

Le diagramme de DRX obtenu à l'aide d'une poudre de Zr-FUM ayant subi un traitement thermique de 1300°C pendant 1 heure est représenté figure 5.48. Tout comme celui de la figure 5.44, il s'indexe à l'aide des fiches JCPDS de la zirconite monoclinique et tétragonale.

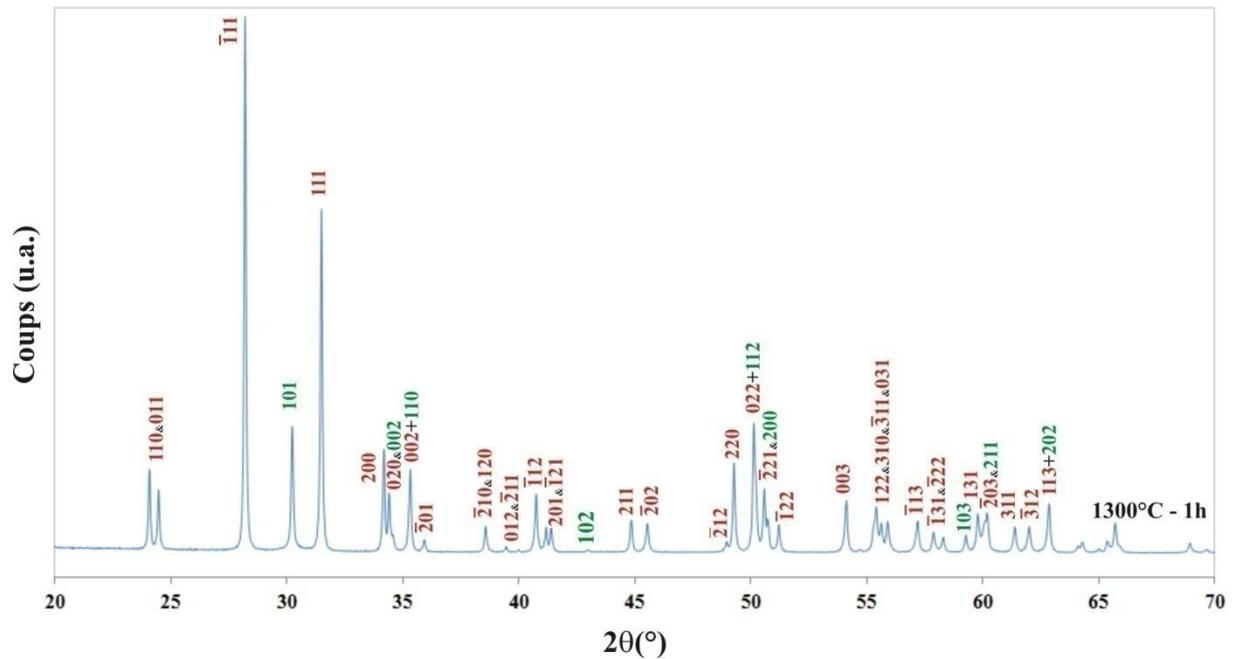


Figure 5.48 : Diagramme de DRX de la poudre de Zr-FUM ayant subi un traitement thermique de 1300°C pendant 1 heure (indexation : vert = zirconite tétragonale, orange = zirconite monoclinique)

Cependant, la différence majeure entre les deux échantillons analysés réside dans la proportion de chacune de ces deux phases. La poudre de zirconite obtenue à partir du précurseur Zr-FUM montre en effet des proportions inverses à celles observées précédemment. La phase majoritaire est cette fois la zirconite monoclinique ($87,03 \pm 0,42 \%$), la phase tétragonale étant nettement minoritaire ($12,97 \pm 0,14 \%$).

Les observations par MET confirment ces résultats, les régions où les cristallites de faible taille de zirconite tétragonale sont noyées dans une matrice de carbone amorphe étant beaucoup plus rarement observées (Figure 5.49).

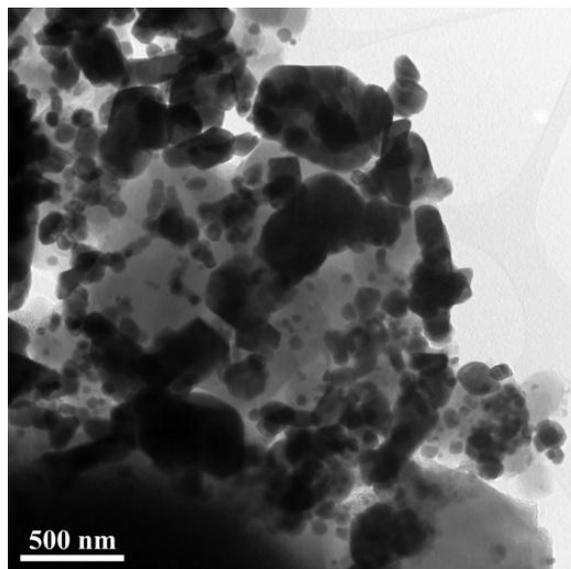


Figure 5.49 : Observation par MET du produit obtenu après traitement à 1300°C du Zr-FUM

Ce type de région a été caractérisé chimiquement. Pour cela des cartographies élémentaires ont été obtenues en mode STEM avec le microscope JEOL 2100F (Figure 5.50). L'image de la région analysée a tout d'abord été recueillie en mode balayage (Figure 5.50a). Cette image révèle que les formes prismatiques caractéristiques des cristallites du précurseur sont encore observables au sein de ces régions. Il est à noter que ce précurseur est cependant déjà décomposé, car à cette température (1300°C) les raies de diffraction qui le caractérisent ont disparu (Figure 5.48) et seules les raies de la zircone sont observables.

Les cartographies du carbone (en rouge), du zirconium (en vert) et de l'oxygène (en orange) font l'objet des figures 5.50b1, c1 et d1, respectivement. Les figures 5.50b2, c2 et d2 correspondent à la superposition de chacune de ces images avec celle de la figure 5.50-a de façon à assigner précisément la localisation des éléments chimiques dans cette région complexe. La phase amorphe, reliquat du précurseur organique, est donc bien composée de carbone, ce qui confirme le résultat obtenu précédemment par diffraction des électrons (Figure 5.45b). Les particules cristallisées quant à elles contiennent uniquement du zirconium et de l'oxygène.

Le caractère monoclinique des cristallites de tailles plus importantes qui caractérisent la majorité de l'échantillon a été vérifié par des expériences de diffraction des électrons. A titre d'exemple, la figure 5.51 présente une cristallite de ce type. La reconstitution du réseau réciproque atteste sans ambiguïté du caractère monoclinique des plus grosses particules. Il est cependant à souligner que ces dernières semblent constituées de plusieurs particules ayant déjà coalescé. Ces phénomènes de coalescence qui n'étaient pas observés dans l'autre échantillon justifient que les cristallites aient perdu leur caractère automorphe.

A l'instar de l'autre échantillon, ces cristaux monocliniques possèdent de nombreux défauts et des macles (Figure 5.52a-b). Une observation en haute-résolution (Figure 5.52c) rend compte de la

présence d'une couche d'amorphe autour des particules de zirconium. Celle-ci ressemble à la couche extérieure mise en évidence autour des carbures synthétisés à 1750°C dans la première partie de cette étude (Figure 5.21, 5.23d et 5.23e). Il est alors possible que celle-ci soit engendrée par un phénomène de recondensation du monoxyde de carbone lors de la descente en température. En effet, une déstabilisation de cette couche a pu être observée sous le faisceau d'électrons qui a pu fournir l'énergie nécessaire pour évaporer celle-ci de nouveau.

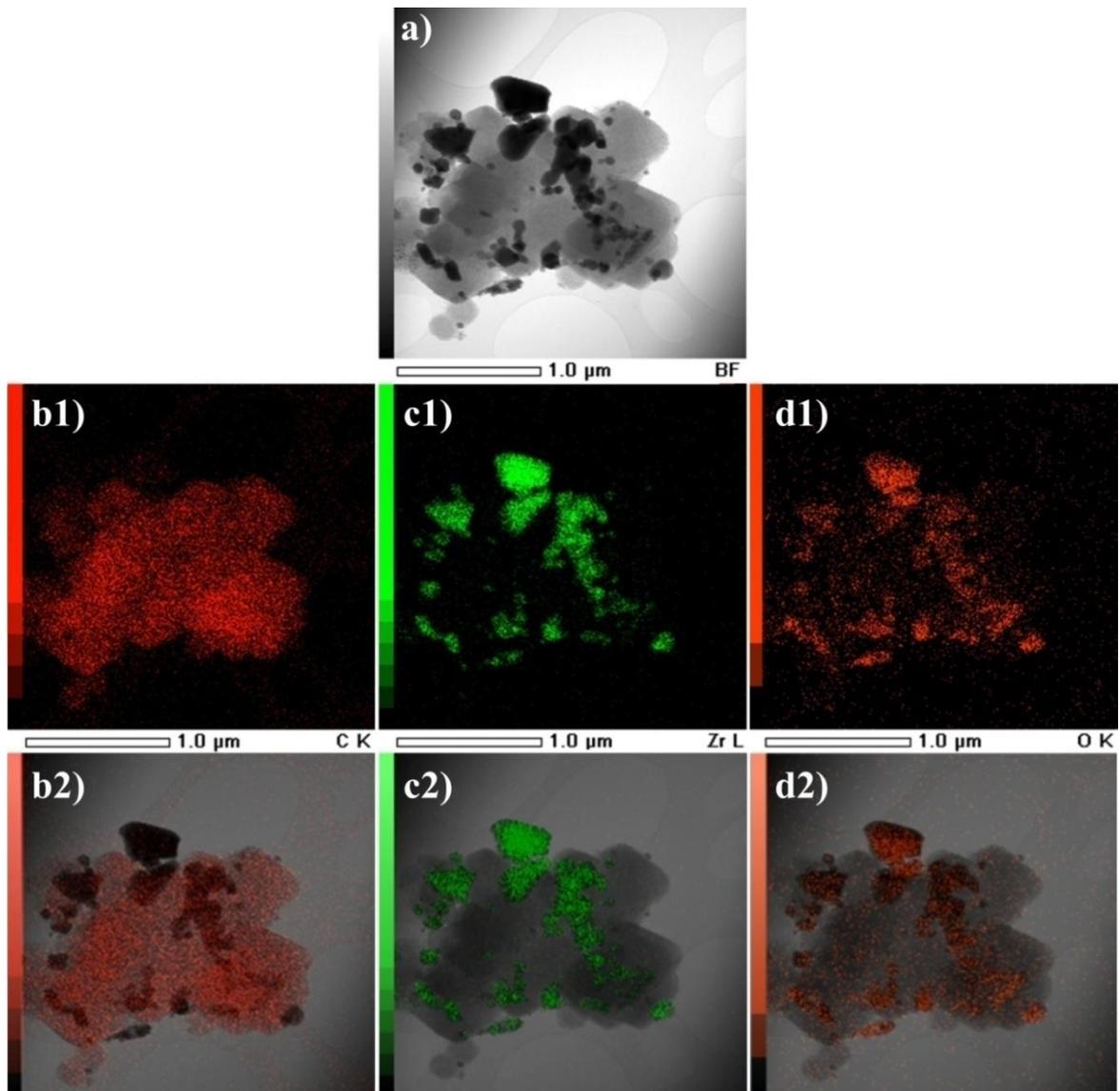


Figure 5.50 : Cartographie chimique du produit obtenu après traitement thermique à 1300°C pendant 1h de Zr-FUM
a) Zone cartographiée ;
b1 et b2) Cartographie du carbone (rouge) ;
c1 et c2) Cartographie du zirconium (vert) ;
d1 et d2) Cartographie de l'oxygène (orange).

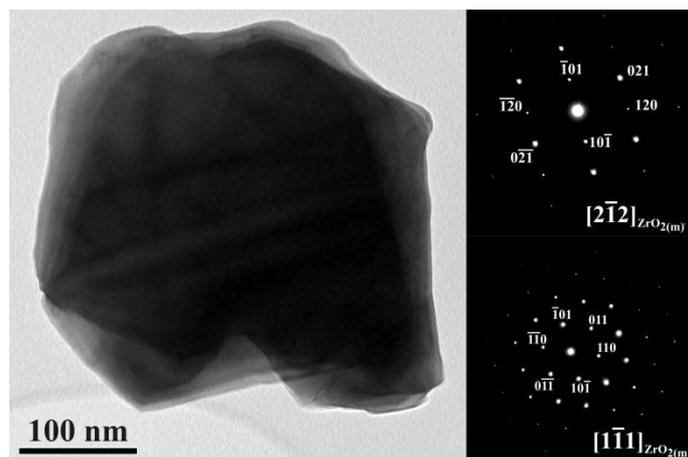


Figure 5.51 : Observation MET d'une particule de zircon monoclinique, et deux clichés de diffraction électronique associés

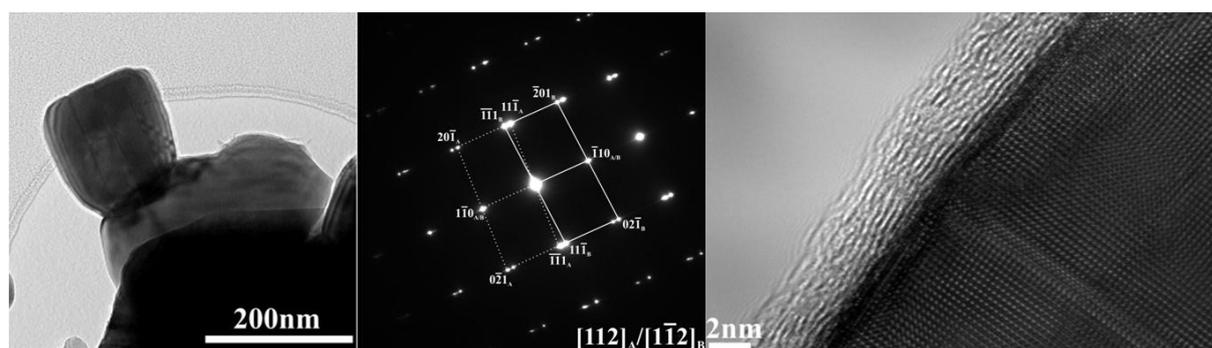


Figure 5.52 : Observation MET d'une particule de zircon obtenue après traitement thermique à 1300°C de Zr-FUM
 a) Vue générale de l'environnement de la particule
 b) Cliché de diffraction des électrons associé

III.1.2.2.3. Discussion et conclusions partielles

Quel que soit le précurseur utilisé, nous avons remarqué qu'un traitement thermique de 1300°C pendant une heure mène à l'obtention d'un mélange de zircon monoclinique et tétragonal. Il semblerait donc que l'obtention d'un carbure de zirconium à partir d'un précurseur organique de type MOF passe forcément par une étape de formation de zircon, ce que laissait déjà supposer les résultats obtenus par ATD et ATG.

La phase tétragonale est majoritaire lorsqu'on utilise le précurseur Zr-BDC, qui est le plus riche en carbone ($C/Zr = 8$, contre 4 pour le Zr-FUM). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce phénomène.

- Dans le système riche en carbone, la forme tétragonale pourrait être stabilisée par l'incorporation de carbone au sein du réseau de la zircon ^[80].
- La structure du précurseur pourrait également favoriser l'obtention d'une phase plutôt que l'autre. Notamment l'ordre à courte distance au sein du précurseur et

plus précisément la nature des polyèdres entourant le zirconium (coordinaance des cations zirconium et principales distances Zr-O). Une analyse plus fine des structures pourrait alors s'avérer informative.

- Enfin, la phase tétragonale est peut-être stabilisée par un effet de taille. Cet argument est ici à considérer de façon préférentielle car nos observations attestent que la taille de ces cristallites tétraogonales est très inférieure à celle de la zircone monoclinique et une stabilisation par effet de taille est alors très probable ^[222]. Il resterait alors à comprendre la raison pour laquelle les cristallites de zircone présentent une plus petite taille dans le système Zr-BDC. Il est possible que l'atmosphère environnante très riche en monoxyde de carbone dans ce système gêne la croissance de cet oxyde et favorise la multiplicité de la germination plutôt que la croissance des cristallites. Cette atmosphère sursaturée en CO pourrait également avoir un rôle inhibiteur de la transformation martensitique car il a été montré que le mécanisme de transformation structurale débute en surface des particules ^[223,224].

La formation de zircone est concomitante à celle du carbone turbostratique, qui correspond à un produit de décomposition des précurseurs. La présence de fantômes de cristallites de précurseur au sein des régions de carbone turbostratique semble indiquer que la décomposition se soit réalisée en libérant le zirconium en phase gazeuse, ainsi qu'en parallèle les autres composés organiques mis en évidence lors de l'analyse thermique. On notera également que la zircone nucléée sous la forme tétragonale au sein des amas de carbone turbostratique. Le site de nucléation préférentiel serait alors le même que celui du carbure dans le cas de la carboréduction de la zircone (Chapitre 3).

Enfin, si l'échantillon obtenu à 1300°C n'est composé que de zircone et de carbone turbostratique, les conditions expérimentales ressemblent alors beaucoup à celles déjà rencontrées lors de synthèse par réduction carbothermique.

III.1.2.3 Deuxième étape : nucléation du carbure

Les diagrammes DRX obtenus sur des poudres du précurseur Zr-BDC après traitements thermiques à 1400°C et 1500°C sont regroupés dans la figure 5.53. Comme à 1300°C, on retrouve à 1400°C les pics caractéristiques des zircons monoclinique et tétragonale, mais de nouveaux pics caractéristiques d'une phase de type carbure sont présents. Le carbure apparaît donc à une température comprise entre 1300 et 1400°C. Ces pics sont décalés vers les grands angles par rapport à ceux de la phase carbure de zirconium stœchiométrique (JCPDS n° 00-035-0784), signature d'un paramètre de maille plus faible, c'est-à-dire d'une teneur en oxygène vraisemblablement élevée. Ainsi, les nucléi de carbure semblent être des oxycarbures, ce qui est cohérent avec le fait qu'ils se soient formés par

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

réduction carbothermique de la zircone néoformée avec le carbone turbostratique (cf. Chapitre 3). A 1500°C, la zircone a presque entièrement disparu. Seule une très faible quantité de zircone tétragonale demeure (voir cercle : figure 5.53). La phase oxycarbure semble avoir déjà bien évolué en composition comme en témoignent les positions des raies de diffraction d'indice élevé - 420, 422 et 511 (cf. lignes en pointillés figure 5.53), qui se décalent fortement vers les bas angles attestant d'un enrichissement marqué en carbone.

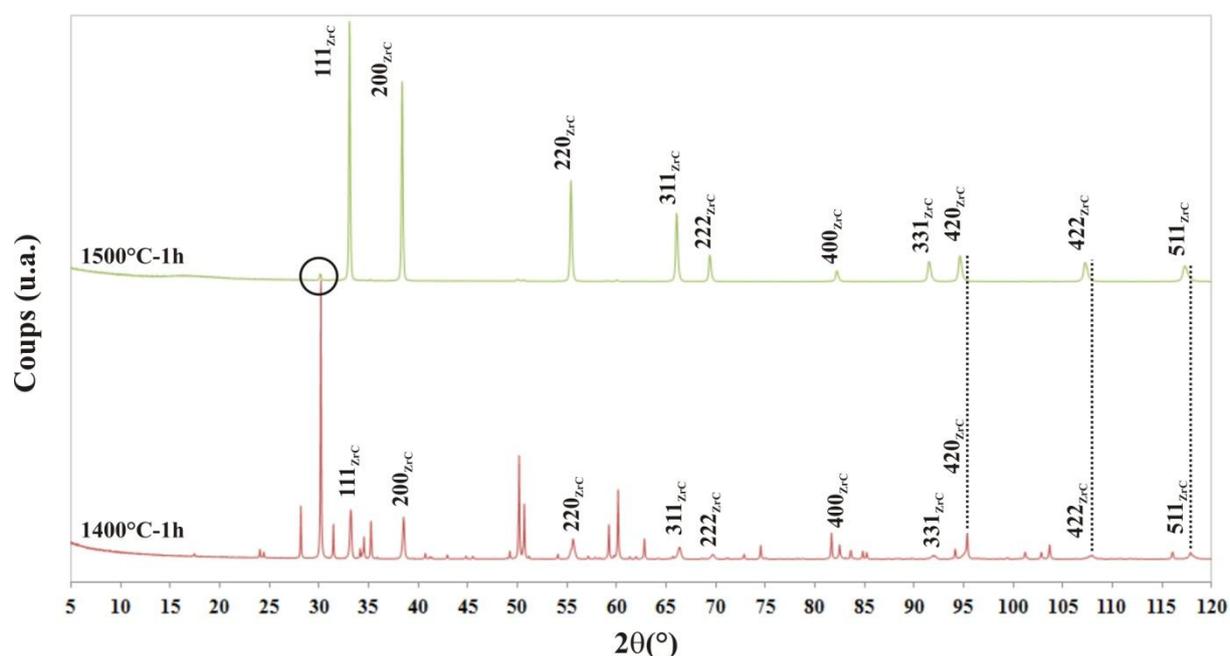


Figure 5.53 : Diagrammes DRX des poudres obtenues après traitement thermique de Zr-BDC à 1400°C pendant 1h (rouge) et 1500°C pendant 1h (vert)

Les diagrammes DRX obtenus à partir des poudres du précurseur Zr-FUM synthétisées dans les mêmes conditions que précédemment sont représentés figure 5.54. A 1400°C, les deux polymorphes de la zircone observés à 1300°C sont encore présents en quantité importante. La phase oxycarbure est également présente. Comme dans le cas de Zr-BDC les raies de cette phase sont assez fortement décalées vers les grands angles par rapport au carbure stœchiométrique.

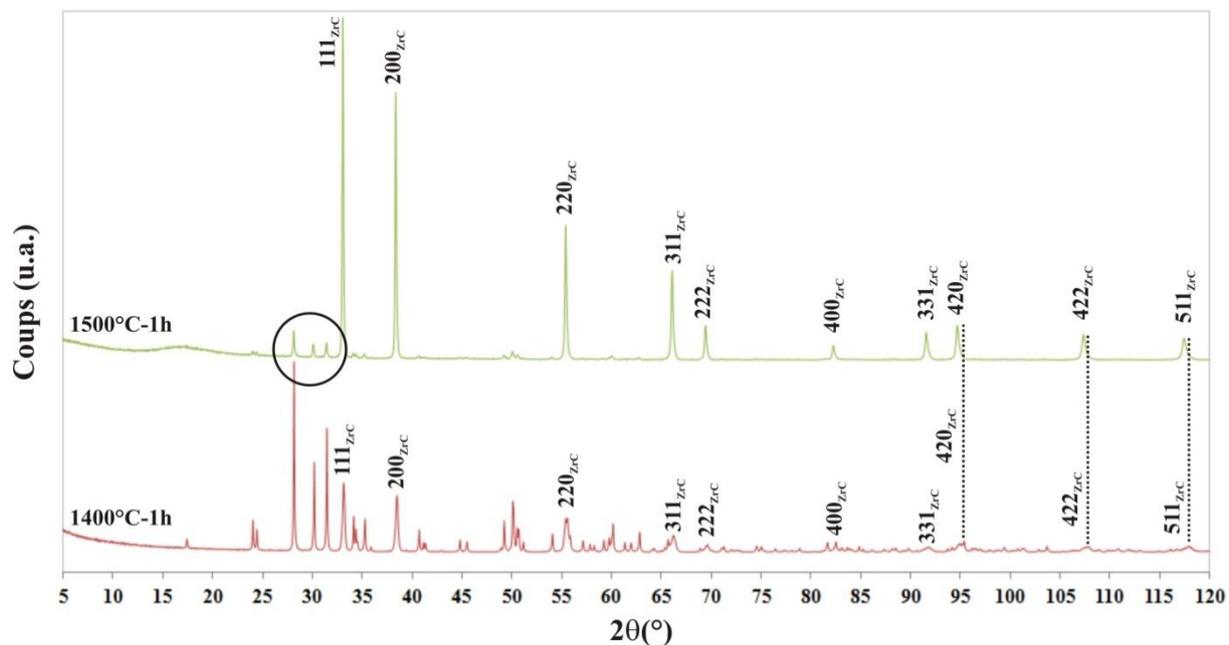
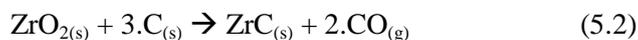


Figure 5.54 : Diagrammes DRX des poudres obtenues après traitement thermique de Zr-FUM à 1400°C pendant 1h (rouge) et 1500°C pendant 1h (vert)

A 1500°C, contrairement au produit obtenu à partir du précurseur Zr-BDC, il reste de la zircone monoclinique et tétragonale (voir cercle : figure 5.54). La phase oxycarbure évolue également vers une composition plus proche de celle du carbure stœchiométrique, les pics se décalant eux aussi vers les faibles angles (voir lignes en pointillés : figure 5.54).

Le précurseur Zr-BDC, avec un rapport C/Zr = 8, semble posséder une quantité de carbone suffisante pour réduire toute la zircone dès 1500°C, alors que le Zr-FUM, avec un rapport de seulement C/Zr = 4, pourrait ne pas entièrement réduire la zircone. Logiquement, les proportions nécessaires pour l'obtention du carbure stœchiométrique sont telles que :



soit un rapport C/Zr = 3. Mais il faut cependant garder à l'esprit que de nombreux composés s'échappent lors de la montée en température, comme nous l'avons vu précédemment à l'aide de l'étude préliminaire par ATG/DSC. Le rapport C/Zr s'en trouve donc modifié et dans le cas du précurseur de Zr-FUM, le rapport réel après le départ des organiques semble trop faible (< 3) pour que la réaction atteigne une transformation totale de la zircone en carbure. Ceci expliquerait la présence d'une quantité non négligeable de zircone à 1500°C. Ce résultat sera à confirmer lors de l'étude de la maturation du carbure qui suivra.

III.1.2.4 Troisième étape : maturation du carbure

III.1.2.4.1. Maturation du carbure obtenu avec Zr-BDC

Les diagrammes DRX obtenus sur les poudres de Zr-BDC ayant subi des traitements thermiques à 1600, 1700 et 1800°C pendant 1 heure sont répertoriés figure 5.55. Pour toutes ces températures, seule la phase oxycarbure est présente, toute la zircone ayant été consommée.

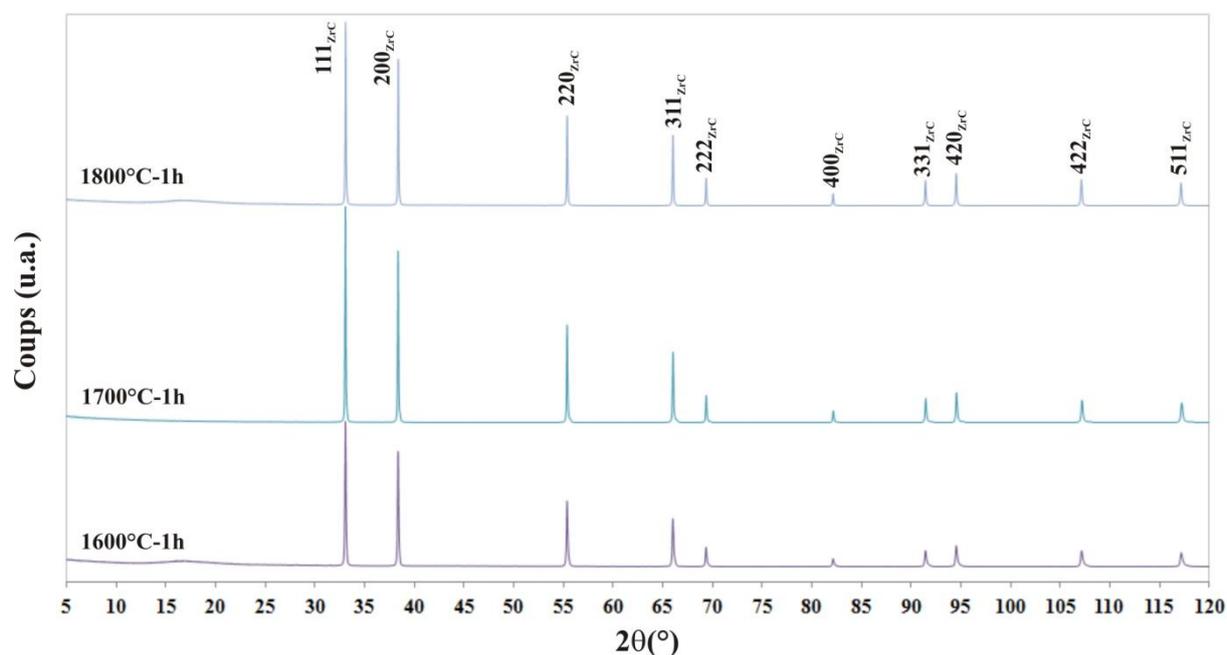


Figure 5.55 : Diagrammes de DRX des poudres obtenues après traitement thermique de Zr-BDC à 1600°C pendant 1h (violet), 1700°C pendant 1h (bleu) et 1800°C pendant 1h (bleu pâle)

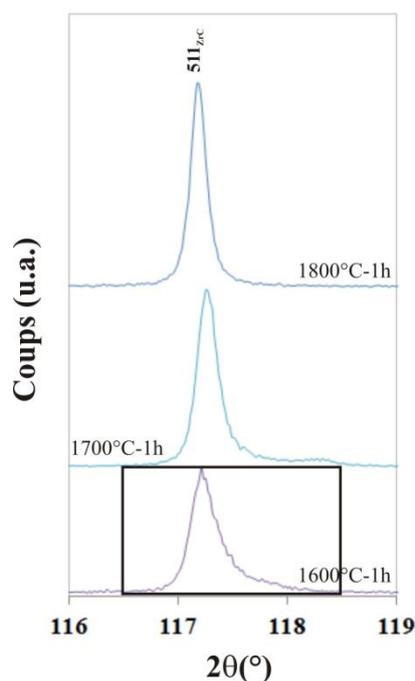


Figure 5.56 : Pic 511 de la phase carbure obtenu avec Zr-BDC

Le pic (511) de la phase oxycarbure est celui pour lequel les modifications de profil de raie sont les plus marquées. Un zoom de celui-ci est représenté figure 5.56. La raie de diffraction 511 de l'échantillon ayant subi un traitement thermique d'une heure à 1600°C présente une très forte dissymétrie tandis que les raies des deux autres échantillons recuits à 1700°C et 1800°C présentent un profil plus gaussien. Une analyse plus fine du profil de raie à 1600°C (Figure 5.57) montre que la dissymétrie exprime la somme de deux raies de diffraction pouvant correspondre à la présence de deux familles de carbures dont les paramètres de maille sont sensiblement différents.

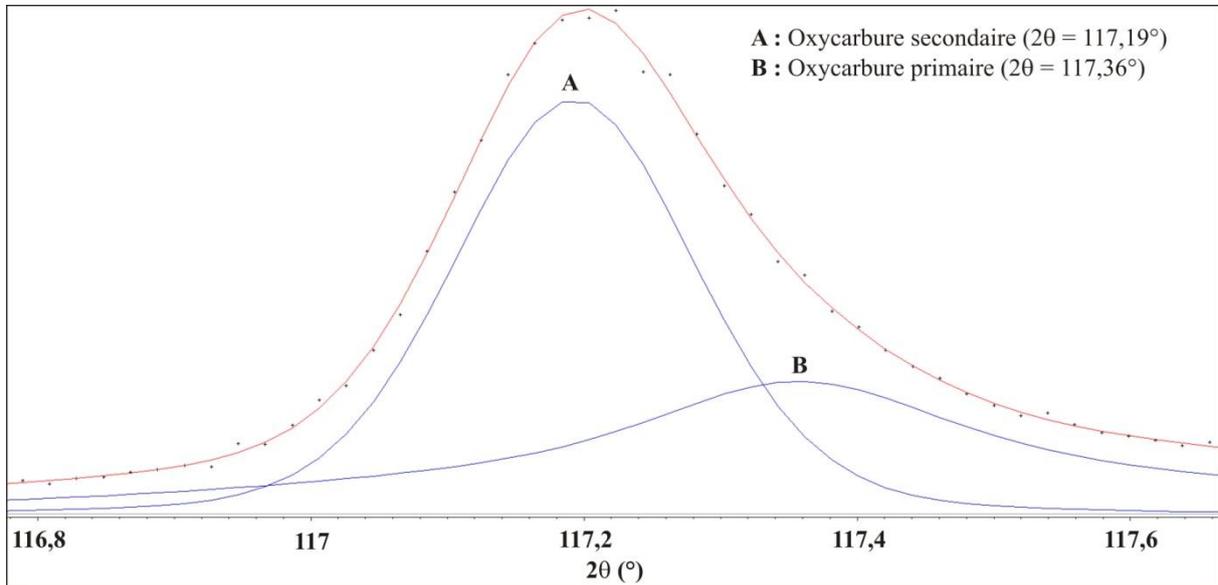


Figure 5.57 : Contribution de deux phases oxycarbures dans le pic (511) de la phase oxycarbure obtenue avec Zr-BDC à 1600°C (sans la contribution du pic de l'alumine)

L'oxycarbure primaire, plus riche en oxygène, forme une raie de diffraction centrée sur la position $2\theta \sim 117,36^\circ$ ($a = 4,691 \text{ \AA}$) tandis que le carbure secondaire plus riche en carbone présente une valeur $2\theta \sim 117,19^\circ$ ($a = 4,695 \text{ \AA}$). Nous avons déjà précédemment signalé que la valeur du paramètre de maille du carbure secondaire du système Zr-BDC était proche de celle du carbure stœchiométrique. Elle correspond par ailleurs très exactement à celle mesurée par Kosolapova *et al.*, et reprise par Constant *et al.* qui ont établi les pourcentages ZrO-ZrC dans une série d'oxycarbures en fonction de l'évolution des paramètres de maille des oxycarbures [79,155]. En se référant à leur courbe d'étalonnage (Figure 5.58) nous en déduisons les compositions $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,06}$ pour l'oxycarbure primaire et $\text{ZrC}_{0,97}\text{O}_{0,03}$ pour l'oxycarbure secondaire. Ces compositions chimiques de même que les valeurs des paramètres de mailles sont très comparables, pour les avancements les plus importants, à celles proposées dans la thèse de Mathieu Gendre [65,83].

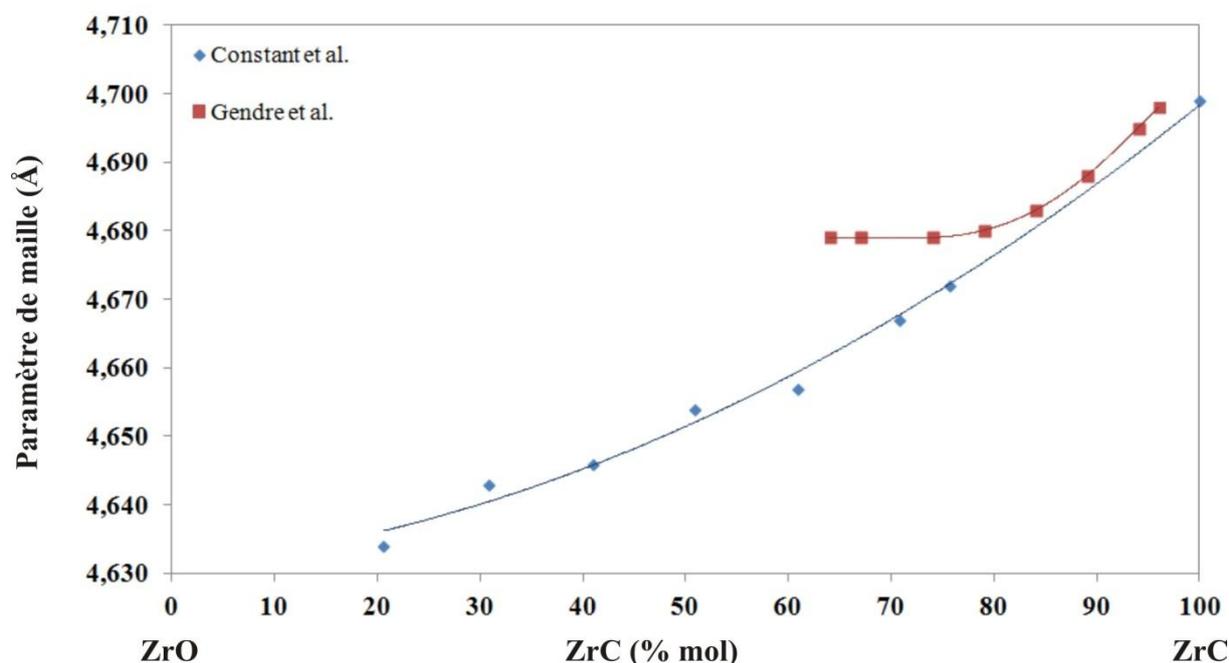


Figure 5.58 : Courbes étalon du paramètre de maille des oxycarbures de zirconium en fonction de la composition chimique (d'après Constant et al.^[155] et Gendre et al.^[83])

A 1700°C, la dissymétrie des raies est moindre mais perdure quelque peu, ce qui explique que la raie de diffraction présente une largeur à mi-hauteur assez forte. Enfin à 1800°C la raie de diffraction parfaitement gaussienne atteste d'une composition uniforme du carbure final. La largeur à mi-hauteur est cette fois ci plus faible qu'à 1700°C, reflétant une composition chimique plus resserrée. Il est à noter qu'entre 1700 et 1800°C le pic (511) est décalé vers les faibles angles, signature de l'augmentation du paramètre de maille et donc de l'évolution de la stœchiométrie vers celle du carbure stœchiométrique.

Cette évolution du profil de raie rappelle les résultats obtenus avec le système TiO₂-C (Chapitre 4) dans lequel deux générations de carbures avaient été mises en évidence. L'analyse par MET devrait permettre de préciser les mécanismes réactionnels opérant lors de la formation des carbures. Ces observations ont été menées sur l'échantillon obtenu par traitement thermique du précurseur Zr-BDC à 1700°C pendant 1 heure car l'élargissement de la raie de diffraction laisse supposer que les deux types de carbure puissent être présents dans cet échantillon et ce sous une forme plus évoluée qu'à 1600°C.

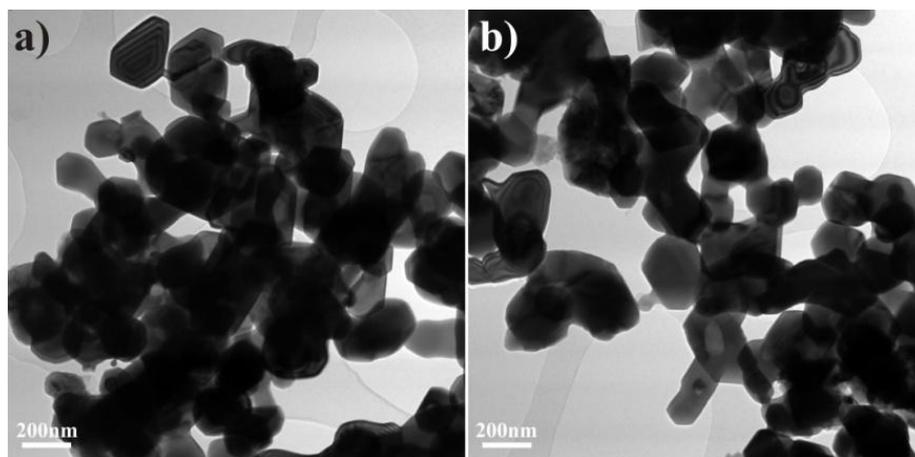


Figure 5.59 : Vue générale des carbures obtenus avec le précurseur de Zr-BDC traité 1h à 1700°C

Des vues générales attestent d'une granulométrie légèrement hétérogène, avec des tailles de particules comprises entre une centaine et quelques centaines de nanomètres (Figure 5.59). Les cristallites les plus petites (100-200 nm) sont automorphes. Elles sont peu abondantes dans l'échantillon, la majorité des cristaux étant typiquement xénomorphes et présentant des tailles supérieures à 400 nm.

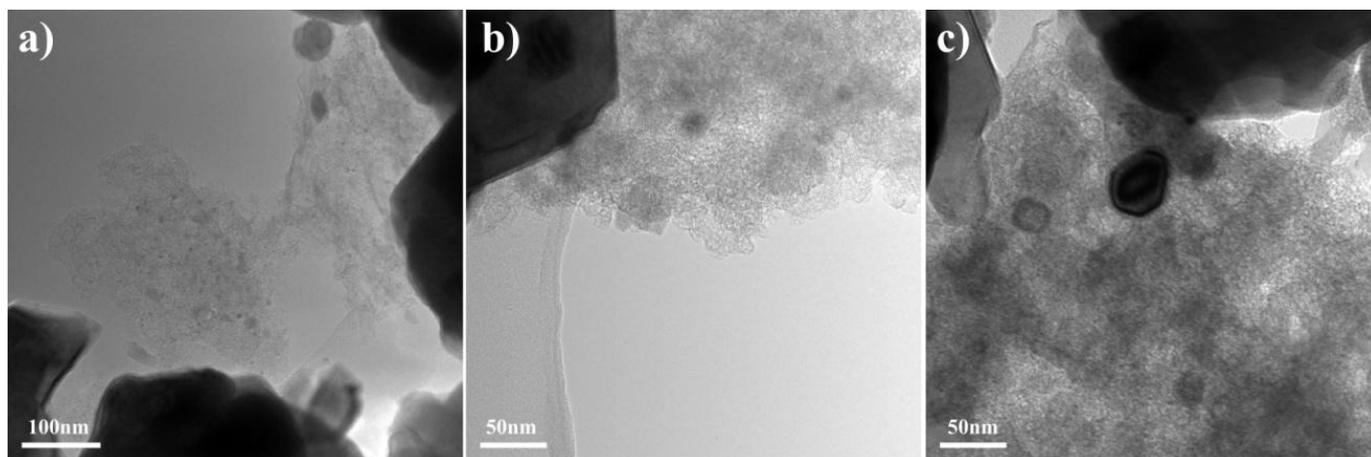


Figure 5.60 : Observations MET de zones riches en carbone présentes au sein des échantillons de ZrC-BDC (1700°C-1h)

Comme il peut être observé figure 5.60, des résidus de carbone comportant des nuclei de carbure sont également présents.

La figure 5.61 représente des grappes de particules de carbures automorphes. Ces derniers ont poussé en croissance épitactique les uns sur les autres et les diverses cristallites au sein d'une grappe présentent alors la même orientation. Ces particules présentent préférentiellement des faces $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(11\bar{1})$. De plus, certaines d'entre elles possèdent un « vide » en leur cœur (cf. flèches et Figure 5.62). Les morphologies de ces carbures rappellent celles mises en évidence dans le système $\text{TiO}_2\text{-C}$ (Chapitre 4). Ces petites particules de carbure primaire automorphe apparaissent dès 1400°C et sont rarement observés à 1700°C.

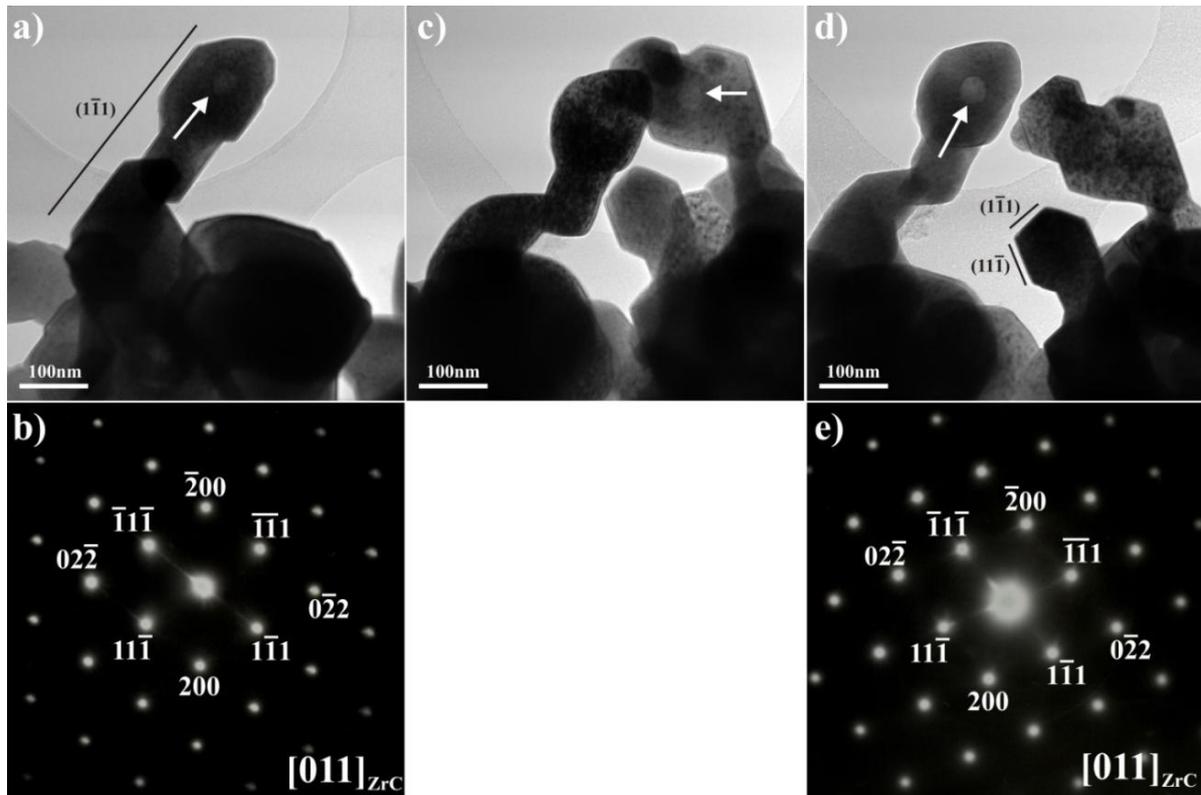


Figure 5.61 : Observations MET de grappes de carbures primaires automorphes sous différentes orientations
 a) Sous axe de zone $[011]$ de la particule dont la face est indexée ;
 b) Orientation intermédiaire entre a) et c) ;
 c) Sous axe de zone $[011]$ de la petite particule dont les faces sont indexées.

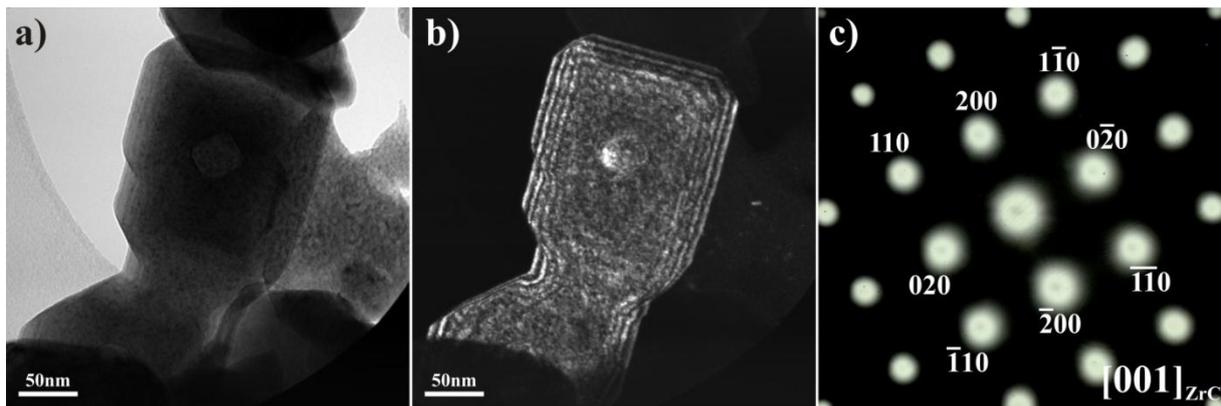


Figure 5.62 : Observation MET d'une particule de carbure possédant un vide en son centre
 a) Champ clair ;
 b) Champ sombre ;
 c) Cliché de diffraction électronique associé.

Comme dans le système $\text{TiO}_2\text{-C}$, ces oxycarbures primaires présentent un aspect moucheté qui atteste d'une hétérogénéité compositionnelle et/ou de microcontrainte. Ce caractère moucheté est mis en évidence par l'imagerie en champ sombre en faisceau faible ($g_{(080)}$) qui fait l'objet de la figure 5.62. Le diagramme de diffraction en axe de zone montre des taches très larges et astériées laissant supposer l'existence d'un processus de séparation de phase. Ce résultat explique bien la raison pour laquelle les raies de diffraction des oxycarbures primaires sont larges (Figure 5.63). Une telle hétérogénéité

résulterait alors d'une séparation de phases entre deux oxycarbures présentant des ratios C/O différents. Ainsi, les oxycarbures primaires qui n'auraient pas recristallisé sous la forme d'oxycarbures secondaires subiraient également le mécanisme de séparation de phase et le caractère moucheté du contraste pourrait être lié à des microcontraintes entre nanodomains de composition différente au sein d'un même cristal. La plus grande partie de l'échantillon est caractérisée par la présence de cristaux xénomorphes de taille plus importante. Ces cristaux présentent typiquement de fortes densités de dislocations (Figure 5.63) et correspondent aux oxycarbures secondaires déjà mis en évidence dans le système TiO₂-C. Ces défauts peuvent se regrouper pour former des murs de dislocations (Figure 5.64a). La mise en paroi de ces dislocations génère la coexistence de sous-grains et de sous-joints de grains comme en atteste les images de contraste présentées figure 5.64b et 5.62c.

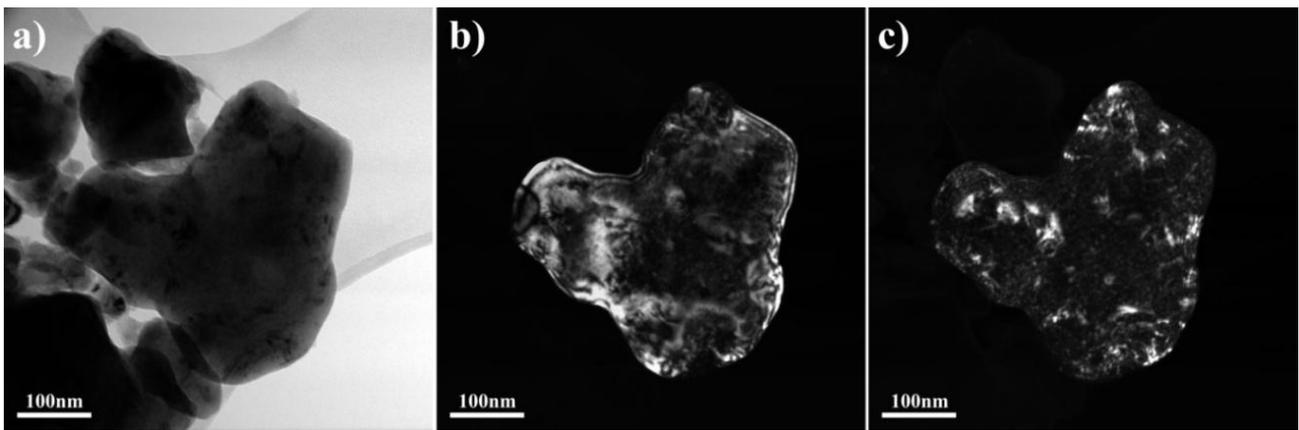


Figure 5.63 : Observation par MET d'un cristal de carbure xénomorphe
a) Champ clair
b) et c) Champ sombre

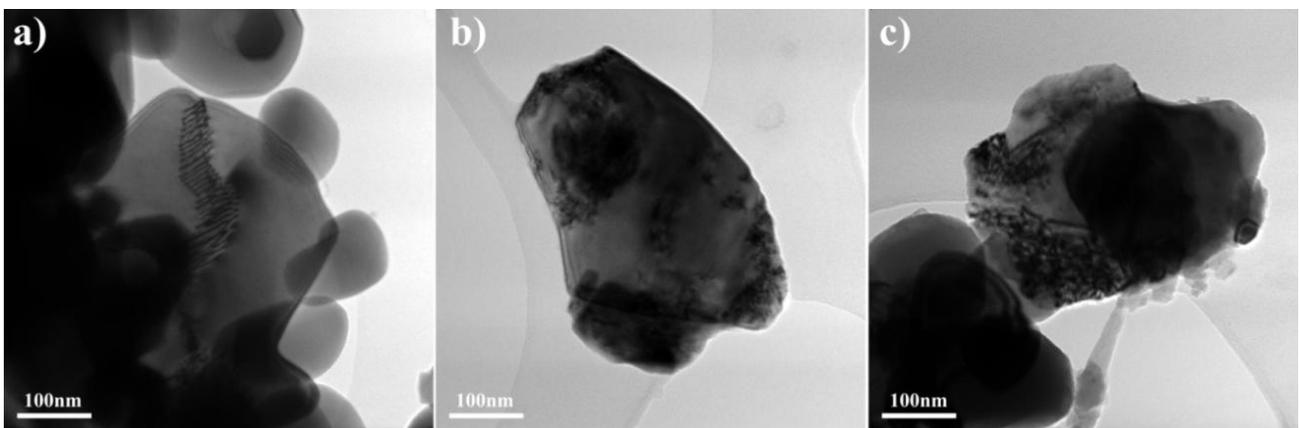


Figure 5.64 : Observation par MET d'une particule de carbure xénomorphe montrant la formation d'un système de sous-grains et de sous-joints de grains :
a) Mur de dislocations séparant deux sous-grains ;
b) et c) Images de contraste d'amplitude montrant l'un des sous-grains de la cristallite en position de Bragg.

Il est à souligner que contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction de carboréduction de la zircone au contact du noir de fumée (Chapitre 3) aucune cristallite d'oxycarbure, primaire ou secondaire, ne présente de couche externe amorphe. Enfin, tout comme dans le système $\text{TiO}_2\text{-C}$ certaines cristallites en forme de *haricot* sont observées (Figure 5.65). Elles présentent également un vide interne macroscopique (identique à celle observée dans les carbures de titane) qui atteste qu'elles résultent de la coalescence de plusieurs cristallites d'oxycarbure primaires automorphes.

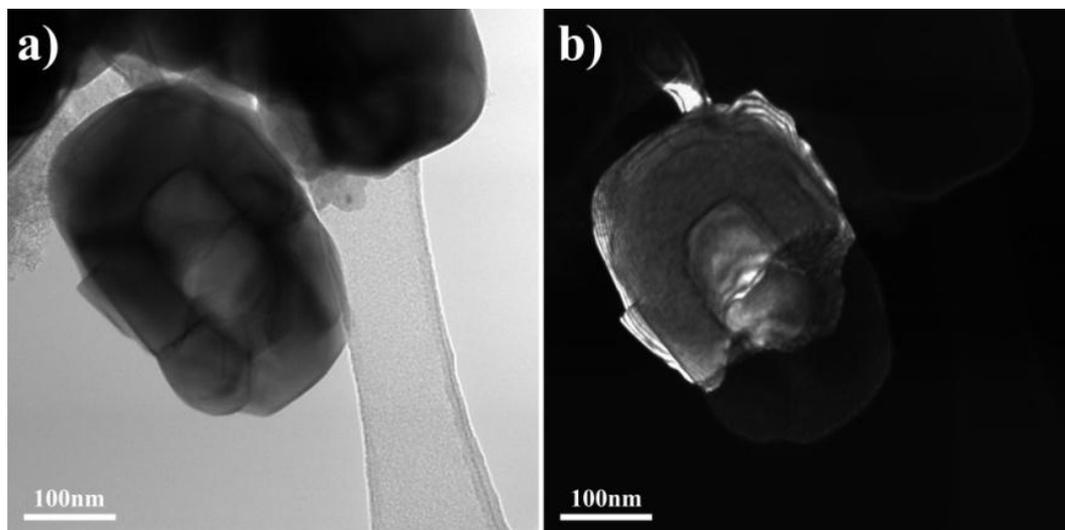


Figure 5.65 : Observation MET d'une particule de taille importante comportant une porosité macroscopique interne :
a) Elle est en fait formée par coalescence de particules élémentaires de tailles plus petites ;
b) Cette particule est formée de deux sous-grains désorientés reliés par un mur de dislocations.

III.1.2.4.2. Maturation du carbure obtenu avec Zr-FUM

Les diagrammes de DRX obtenus sur les poudres de Zr-FUM ayant subi des traitements thermiques d'une heure à différentes températures (1600, 1700, 1800°C) sont représentés figure 5.66.

Dans le système chimique ZrC-FUM la faible teneur en carbone de l'échantillon étant le facteur limitant la transformation en carbure, la zircone reste présente même dans le cas de traitements thermiques sévères à 1800°C. Il est donc intéressant de voir si la zircone résiduelle réagit a posteriori avec le carbure qui a été formé au préalable. Pour cette raison, un premier recuit prolongé de 8 heures à 1700°C, puis un second recuit pendant 7 heures à la même température (15 heures au total) ont été réalisés pour comprendre la nature des équilibres chimiques entre zircone et oxycarbure. Un zoom sur les diagrammes DRX obtenus sur l'ensemble des échantillons et portant sur une plage angulaire de $27^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ est représenté figure 5.67 afin de visualiser les proportions des deux variétés allotropiques de la zircone.

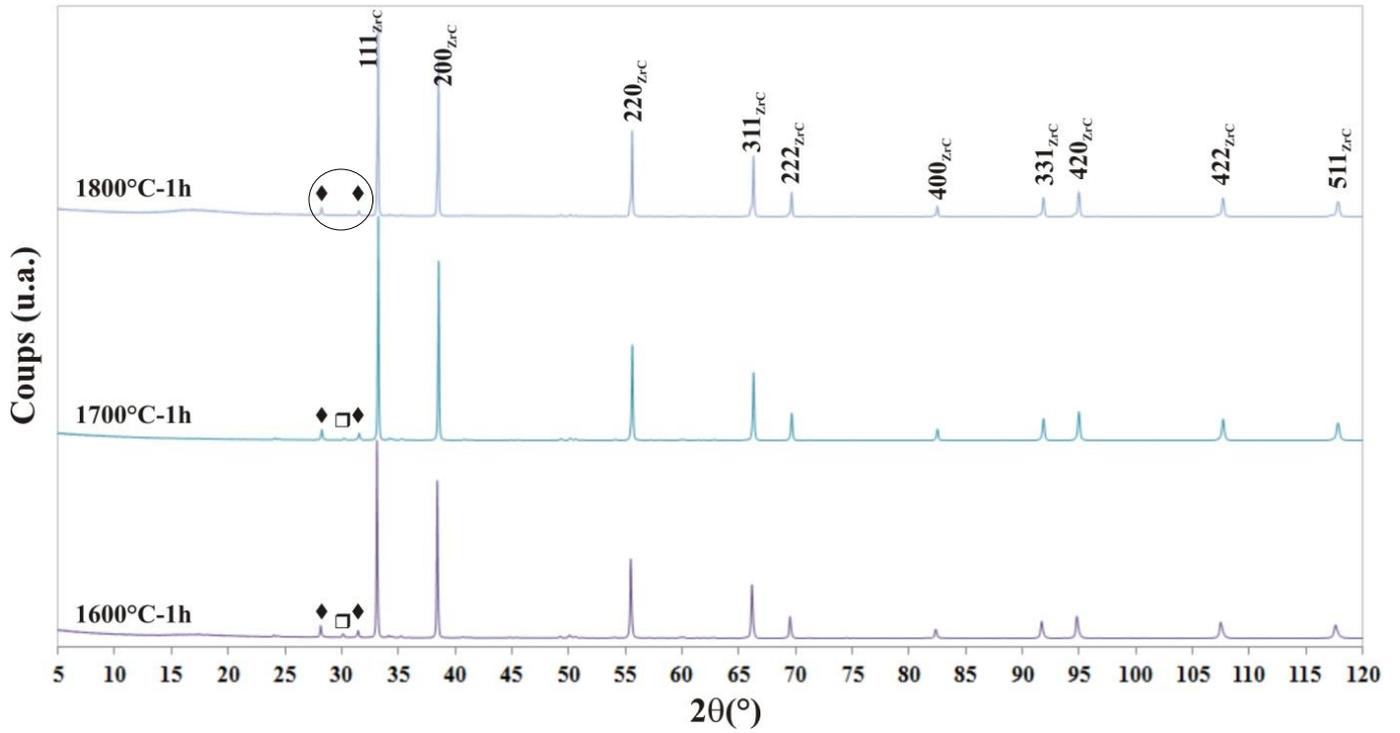


Figure 5.66 : Diagrammes de DRX des poudres obtenues après traitement thermique de Zr-FUM à 1600°C pendant 1h (violet), 1700°C pendant 1h (bleu) et 1800°C pendant 1h (bleu pâle)
 (□ : zirconne tétragonale, ◆ : zirconne monoclinique)

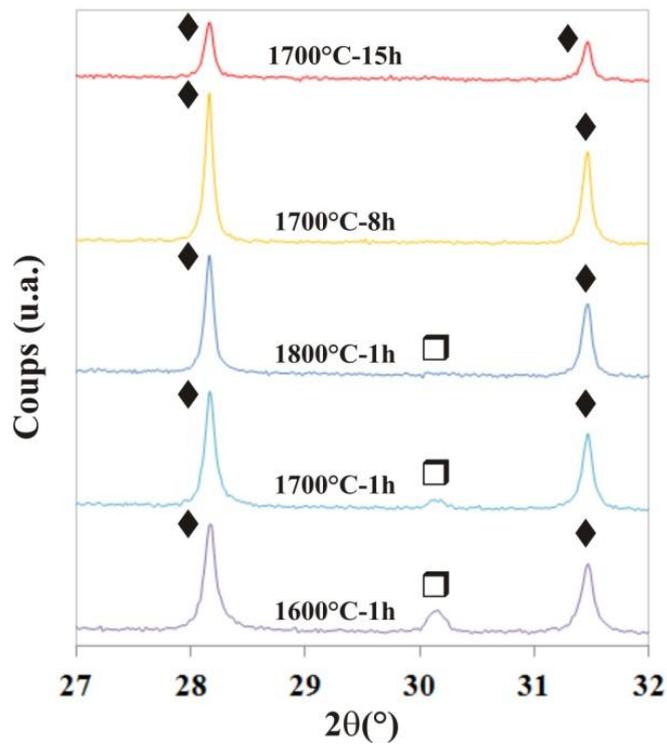


Figure 5.67 : Zoom sur la plage angulaire 27-32°, avec les traitements thermiques supplémentaires
 (□ : zirconne tétragonale, ◆ : zirconne monoclinique)

Chapitre 5 : Synthèse de ZrC à partir de MOF

Entre 1600°C-1h et 1700°C-8h la phase tétragonale disparaît progressivement. En parallèle, la proportion de phase monoclinique semble croître au profit de la phase tétragonale (transformation allotropique liée au recuit) et présente un maxima à 1700°C-8h. Cependant, lors du recuit ultérieur de 7h, la zircone monoclinique semble consommée comme en atteste la diminution d'intensité des raies de diffraction (échantillon recuit 15h à 1700°C : Figure 5.67).

Parallèlement, la raie de diffraction (511) de l'oxycarbure présente une évolution très singulière (Figure 5.68). En effet, comme pour le système Zr-BDC (Figure 5.56) cette raie présente pour un traitement de 1600°C-1h une très forte dissymétrie. Ici encore, cette raie exprime la somme de deux raies de diffraction pouvant correspondre à la présence de deux familles d'oxycarbures (voir figure 5.69) dont les paramètres de maille sont sensiblement différents.

L'oxycarbure primaire présente une raie de diffraction centrée sur la position $2\theta \sim 117,59^\circ$ correspondant à un paramètre de maille $a = 4,685 \text{ \AA}$. Cette remarque indique que le carbure primaire est ici significativement plus riche en oxygène que l'oxycarbure primaire obtenu à partir de Zr-BDC ($2\theta \sim 117,36^\circ$ et $a = 4,691 \text{ \AA}$). D'après la courbe d'étalonnage (Figure 5.58) reliant le paramètre de maille à la composition chimique des oxycarbures, celles des oxycarbures primaires des systèmes Zr-BDC et Zr-FUM sont respectivement $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,06}$ et $\text{ZrC}_{0,88}\text{O}_{0,12}$.

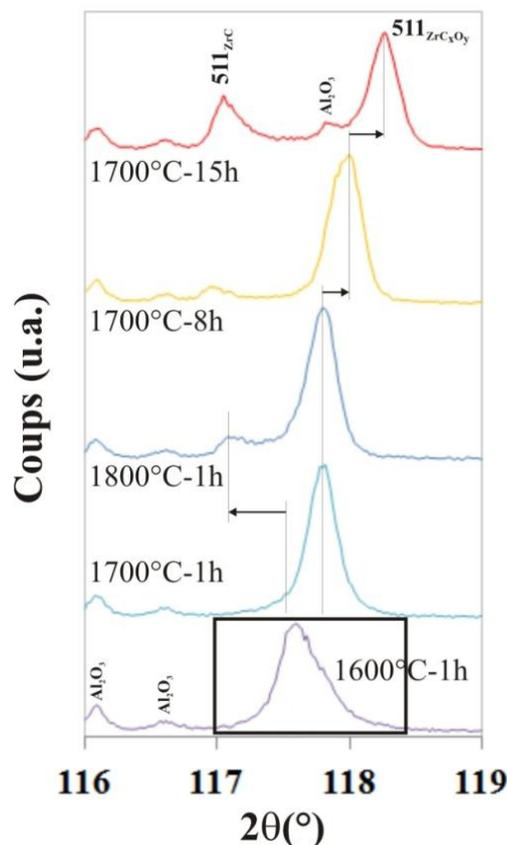


Figure 5.68 : Pic (511) de la phase oxycarbure obtenue avec Zr-FUM

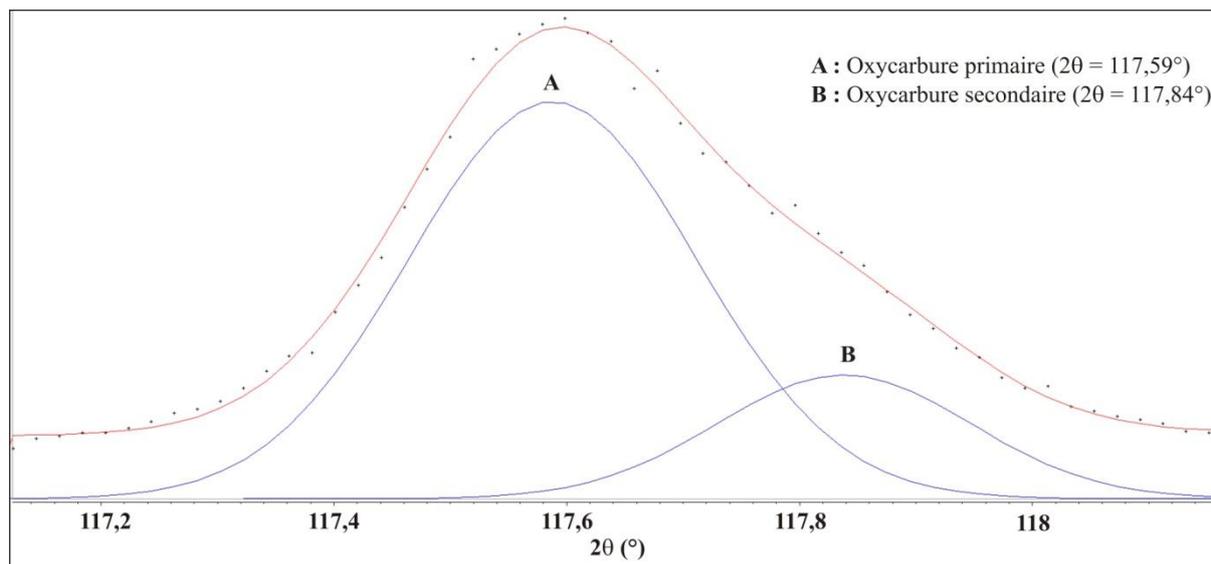


Figure 5.69 : Contribution de deux phases oxycarbures dans le pic (511) de la phase oxycarbure obtenue avec Zr-FUM à 1600°C (sans la contribution du pic de l'alumine)

Par ailleurs et ici encore de façon assez singulière, l'oxycarbure secondaire est plus riche en oxygène que l'oxycarbure primaire. Ce résultat surprenant s'oppose aux résultats obtenus avec le système Zr-BDC pour lequel le carbure secondaire était fort logiquement plus riche en carbone que le carbure primaire. L'oxycarbure secondaire du système Zr-FUM forme une raie de diffraction centrée sur la position $2\theta \sim 117,84^\circ$ correspondant à un paramètre de maille $a = 4,679 \text{ \AA}$, très différent de celui du carbure secondaire du système Zr-BDC ($a = 4,695 \text{ \AA}$) avec des compositions respectives de $\text{ZrC}_{0,83}\text{O}_{0,17}$ et $\text{ZrC}_{0,97}\text{O}_{0,03}$ d'après la courbe paramètre de maille – composition (Figure 5.58).

A 1700°C , l'oxycarbure primaire a disparu, la raie de diffraction présentant un profil relativement gaussien et centrée sur la position de l'oxycarbure secondaire. A partir de 1800°C une nouvelle raie de diffraction apparaît. Elle correspond à la position d'une raie (511) d'un oxycarbure de composition quasi stœchiométrique ($a = 4,694 \text{ \AA}$) pour une composition estimée à $\text{ZrC}_{0,96}\text{O}_{0,04}$ (Figure 5.58). Un tel comportement peut laisser supposer l'occurrence d'une démixtion de l'oxycarbure secondaire. Après un recuit de 8h à 1700°C on observe nettement que la raie principale de l'oxycarbure riche en oxygène se déplace vers des valeurs élevées de 2θ ($2\theta = 117,99^\circ$ et $a = 4,665 \text{ \AA}$), ce qui suggère un enrichissement en oxygène de celui-ci ($\text{ZrC}_{0,68}\text{O}_{0,32}$: Figure 5.58). A l'opposé la raie de l'oxycarbure riche en carbone se déplace vers des valeurs de 2θ encore plus faibles ($2\theta = 116,97^\circ$ et $a = 4,693 \text{ \AA}$), ce qui signifie que cet oxycarbure tend vers une composition stœchiométrique ($\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$: Figure 5.58). Après un nouveau recuit de 7 heures (15 heures au total) à 1700°C , l'intensité de la raie de l'oxycarbure riche en carbone croît, tandis que la raie de l'oxycarbure riche en oxygène décroît tout en se déplaçant encore vers des valeurs élevées de 2θ , signe d'un enrichissement ultime en oxygène ($\text{ZrC}_{0,65}\text{O}_{0,35}$: Figure 5.58).

Ces expériences montrent que l'oxycarbure secondaire qui apparaît à 1600°C subit à posteriori une séparation de phase afin de permettre l'expression d'un carbure stœchiométrique. Il est intéressant de noter que ce type d'expérience pourrait être mis à profit pour mieux cerner les limites de solubilité de l'oxygène dans les oxycarbures. L'évolution des paramètres de maille des oxycarbures lors de la séparation de phase est représentée figure 5.70 en fonction de la perte de masse mesurée après chaque synthèse. Cette évolution se décompose en deux tendances. Le paramètre de l'oxycarbure riche en carbone évolue de façon « standard » en augmentant jusqu'à une valeur proche du paramètre du carbure stœchiométrique ($a = 4,693 \text{ \AA}$, ie $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$) tandis que celui de l'oxycarbure riche en oxygène diminue fortement ($a = 4,665 \text{ \AA}$, ie $\text{ZrC}_{0,68}\text{O}_{0,32}$). Cette séparation de phase de la phase oxycarbure semble apparaître à partir du moment où le système ne contient plus de carbone, c'est-à-dire à partir de 1700°C. La seule source de carbone nécessaire à la consommation de la zircone résiduelle se trouve dans l'oxycarbure formé, qui entraîne la formation d'un oxycarbure enrichi en carbone et d'un autre enrichi en oxygène. Ce type de réaction selon laquelle le produit formé réagit à l'état solide avec l'un des réactants peut être considéré comme une réaction de type peritectoïde.

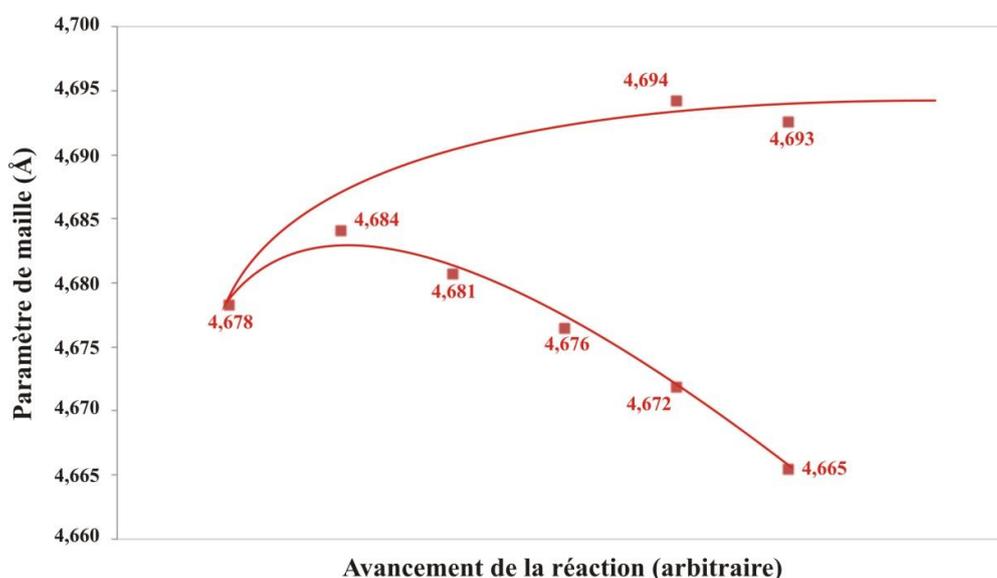


Figure 5.70 : Evolution du paramètre de maille des oxycarbures mettant en évidence un phénomène de démixtion dans le système Zr-FUM

Signalons enfin que les autres phases présentes au sein de l'échantillon ne pourraient remettre en cause les interprétations des diagrammes de diffraction que nous venons de proposer. En effet, la présence de la zircone dans cette région du diagramme ne présente que des raies de très faible intensité, 205 ($2\theta = 117,85^\circ$) et 530 ($2\theta = 118,03^\circ$), et leur influence ne peut être significative. De la même façon les diagrammes faisant l'objet de la figure 5.68 comportent l'étalon d'alumine afin de positionner les différents diagrammes de façon précise les uns par rapport aux autres. Ici encore, l'influence du pic (410) ($2\theta = 117,75^\circ$) de l'alumine, visible sur le recuit de 15h à 1700°C, ne remet pas en cause le déplacement significatif des raies de diffraction (511) du carbure observé au cours de la séparation de phase.

La poudre d'oxycarbure obtenue à 1700°C pendant 1 heure a fait l'objet d'observations au MET. Une vue générale est présentée figure 5.71a, dans laquelle les particules ont une répartition de taille similaire à celle observée pour l'oxycarbure obtenu avec le Zr-BDC, à savoir une taille comprise entre 100 et 400 nm. Des particules plus petites (< 100 nm, cf. cercle figure 5.71a, et figure 5.71b) sont localement observées. Celles-ci sont très automorphes, exprimant toutes des faces parallèles aux plans $(11\bar{1})$ et (200) de la maille cristalline de l'oxycarbure. Ces observations sont en tous points semblables à celles obtenues sur le précurseur de Zr-BDC. Notamment les particules plus petites et automorphes qui coalescent pour former des chapelets de particules en croissance orientée sont très caractéristiques et correspondent à l'oxycarbure primaire. En outre, les cristallites de taille plus importante peuvent être associées à la présence de l'oxycarbure secondaire ici riche en oxygène. Il est à noter que ces oxycarbures sont exempts de dislocations (Figure 5.71a). En contrepartie et contrairement au système ZrC-BDC, cet échantillon ne contient plus de carbone à 1700°C.

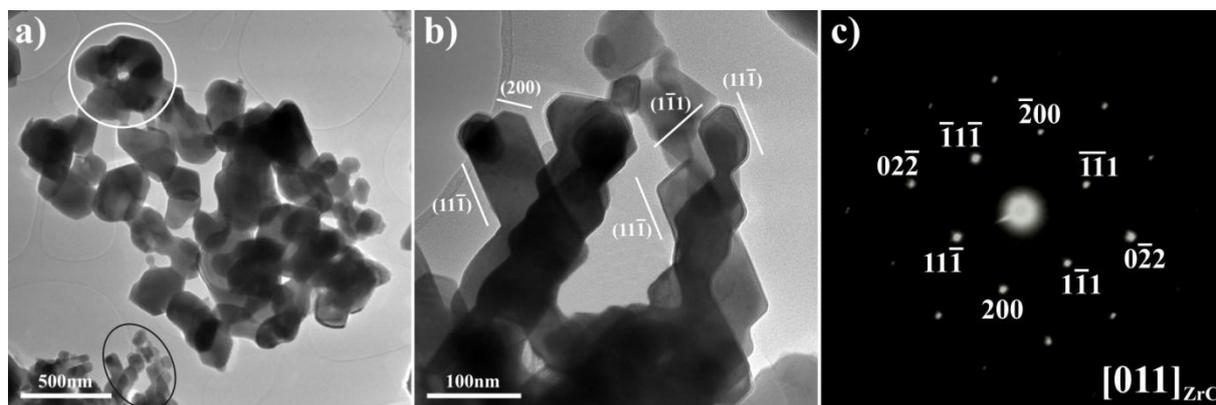


Figure 5.71 : Observations MET du produit obtenu avec Zr-FUM traité à 1700°C pendant 1h
a) Vue générale montrant une distribution de taille des cristaux d'oxycarbures.
b) Grandissement de la zone encerclée en noir dans a)
c) Cliché de diffraction électronique associé à une particule orientée dans b)
d) agrandissement de la région encerclée en blanc en a) montrant la formation de particules creuses par coalescence de carbures primaires

Des particules d'oxycarbure de différentes tailles (Figure 5.72a: 70 nm, Figure 5.72c : 120 nm) ont également pu être isolées et leurs diagrammes de diffraction indexés.

Celles-ci possèdent toutes une couche de carbone amorphe externe d'épaisseur constante (3-5 nm) quelle que soit la taille de la particule considérée. La présence récurrente de cette couche amorphe autour des cristaux de carbure rappelle les résultats obtenus lors de la carboréduction de la zirconne par le noir de fumée (Chapitre 3).

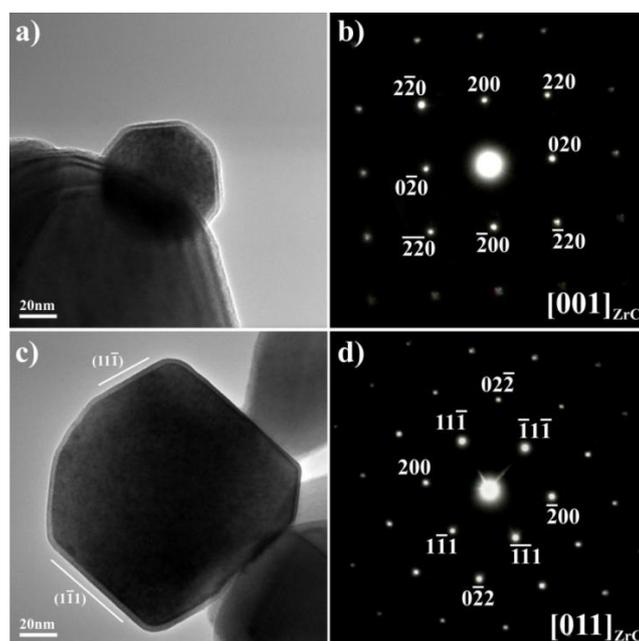


Figure 5.72 : Observations MET de particules de carbure "isolées" et leurs clichés de diffraction des électrons associés

III.1.2.4.3. Discussion – maturation des oxycarbures

Comme il a été signalé précédemment, il existe de grandes similitudes entre d'un côté le système ZrC-BDC et TiO₂-C et de l'autre le système ZrC-FUM et ZrO₂-C. La cinétique de la réaction pourrait alors expliquer la différence des mécanismes réactionnels mis en jeu dans ces deux cas. Les variables à prendre en compte afin de comprendre ces similitudes sont le taux de carbone dans le cas des MOF, la température de traitement étant la même, et la température pour les mélanges oxyde/carbone, le taux de carbone étant le même.

Comme il a été remarqué dans la littérature ainsi que dans nos différentes études, le principal paramètre dans la réduction carbothermique est la pression partielle de CO. Le précurseur Zr-BDC contenant plus de carbone, il est susceptible de relâcher plus de CO dans le système lors du traitement thermique. Ainsi, la nucléation pourrait avoir lieu plus tôt dans ce système et la cinétique de réaction pourrait être plus rapide avec ce précurseur qu'avec Zr-FUM.

L'étude de la transformation des deux précurseurs (ZrC-BDC et ZrC-FUM) en carbure se résume dans les deux cas à un phénomène de réduction de zircone au contact d'un carbone amorphe. Les résultats obtenus lors de cette étude sont intéressants car ils montrent que les mécanismes réactionnels de la carboréduction ne dépendent pas de la structure de l'oxyde, comme il avait été suggéré dans les chapitres dédiés à la réduction carbothermique des oxydes (ZrO₂-C et TiO₂-C), mais qu'ils pourraient également être influencés de façon notable par la cinétique qui découle des conditions expérimentales. Une étude détaillée des réactions mises en jeu lors de la formation des carbures à partir de ces deux précurseurs pourrait alors être intéressante à mener pour mieux définir la contribution de chacun de ces deux effets.

III.2. Conclusion sommaire de l'étude comparative

Le précurseur Zr-BDC forme dans un premier temps un mélange de zircone dans lequel la phase tétragonale est majoritaire. La distribution de taille est hétérogène, avec des petites particules de zircone tétragonale ayant une taille inférieure à 100 nm et des particules plus grosses, entre 100 et 500 nm. Cette zircone réagit ensuite, pour disparaître entièrement vers 1500°C, avec le carbone amorphe pour former des particules d'oxycarbures qui nucléent de façon hétérogène au sein du carbone. Ces particules croissent et deux populations sont représentées :

- Des particules automorphes qui coalescent sous forme de grappes : ce sont les oxycarbures primaires de composition moyenne $ZrC_{0,94}O_{0,06}$. Ils présentent un contraste moucheté vraisemblablement lié à une démixtion.
- Des particules xénomorphes caractérisées par une densité de dislocations importante : ce sont des oxycarbures secondaires ($ZrC_{0,97}O_{0,03}$). L'homogénéisation de la composition chimique de ces oxycarbures serait, comme pour les oxycarbures de titane, assistée par la mobilité de ces dislocations.

Ces deux générations d'oxycarbure évoluent alors en une phase unique, dont le paramètre de maille tend vers celui du carbure de zirconium stœchiométrique. Contrairement à ce qui a été observé lors de la synthèse du carbure par traitement d'un mélange zircone/carbone, ce paramètre de maille augmente de façon importante dès le début de la réaction pour atteindre un palier.

Le précurseur Zr-FUM forme lui aussi un mélange de zircone, mais dans lequel la phase monoclinique est majoritaire. Le système chimique est ici clairement déficitaire en carbone. Le phénomène de nucléation/croissance est similaire à celui observé avec le précurseur Zr-BDC, seule la maturation diffère. L'oxycarbure primaire qui se forme est plus riche en oxygène que dans l'autre système ($ZrC_{0,88}O_{0,12}$). Plus étonnement, l'oxycarbure secondaire qui devrait marquer une étape supplémentaire dans la maturation de l'oxycarbure, est paradoxalement plus riche en oxygène que l'oxycarbure primaire. A ce stade, l'absence de carbone dans le système réactionnel pousse cet oxycarbure à démixer tout en réagissant avec la zircone résiduelle, comme en atteste la diminution progressive de l'intensité des raies de diffraction de cette phase lorsque les traitements de recuit sont prolongés (Figure 5.67). La zircone va alors aller « chercher » le carbone nécessaire à sa réduction dans la phase oxycarbure, alors seule source de carbone du système, selon la réaction péritectoïde :



Il en résulte la formation d'une phase majoritaire $ZrC_xO_{y(s)}$ dont le paramètre de maille diminue (enrichissement en oxygène) et une phase minoritaire $ZrC_xO_{y(s)}$ dont le paramètre se rapproche de celui du carbure stœchiométrique.

IV. Conclusions

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à la synthèse de carbure de zirconium à partir de composés de type MOF (Metal-Organic Framework).

Après avoir synthétisé différents précurseurs, caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission, les trois composés possédant les rapports C/Zr les plus élevés (Zr-BDC : C/Zr = 8, Zr-NDC : C/Zr = 12 et Zr-BPDC : C/Zr = 14) ont fait l'objet d'une première série de traitements thermiques.

- *Comparaison des oxycarbures obtenus par la voie MOF avec ceux obtenus par carboréduction*

Un traitement à 1750°C pendant deux heures mène à la formation d'oxycarbures automorphes présentant une taille comprise entre 150 et 500 nm et ce quel que soit le précurseur de départ. Ces oxycarbures ont donc une taille similaire à celle observée dans le cas de la réduction carbothermique de la zircone (Chapitre 3). Outre la taille des particules formées, d'autres similitudes avec le système ZrO₂-C ressortent de cette étude. En effet, les oxycarbures obtenus à partir des MOF sont synthétisés après déstabilisation complète des précurseurs en un mélange de zircone monoclinique, tétragonale et de carbone amorphe. Ainsi ces systèmes sont assimilables *in fine* à une réduction carbothermique d'une phase zircone par du carbone, comme c'était déjà le cas lors de l'utilisation d'un mélange de poudre de zircone et de noir de fumée (Chapitre 3).

En conséquence, les points communs suivants sont mis en évidence :

- Le site de nucléation de la phase oxycarbure se situe dans les deux cas dans les zones carbonées, c'est-à-dire là où la pression partielle en monoxyde de carbone CO_(g) est la plus importante. Dans le cas des MOFs, il s'agit de carbone amorphe formé lors de la décomposition du précurseur organique, alors que dans le cas du mélange zircone/carbone il s'agit de noir de fumée ayant commencé à réagir avec la zircone.
- Comme dans le cas de la réduction carbothermique classique, les oxycarbures obtenus à partir des MOF présentent généralement une couche externe carbonée. Cependant :
 - Dans le cas des oxycarbures formés à partir des MOF, la couche externe est généralement plus riche en carbone comme en atteste la présence de carbone turbostratique dont l'épaisseur est fonction du rapport C/Zr du système. Cette couche atteste de l'excès de carbone de certains de ces systèmes chimiques (Zr-BPDC et Zr-NDC), mais elle est également la conséquence que les oxycarbures formés à partir des MOF semblent riches en oxygène comme en attestent les faibles valeurs des paramètres de maille des oxycarbures mesurées par DRX.

- On relève en outre la présence récurrente de zirconium au sein de cette couche de carbone turbostratique comme c'était déjà le cas au sein des couches amorphes externes entourant les carbures obtenus par réduction carbothermique classique. Il est probable que l'organisation turbostratique du carbone soit à l'origine d'un blocage du processus de ré-homogénéisation chimique de l'oxycarbure, les plans denses de carbone entourant les oxycarbures empêchant le processus d'inter-diffusion du carbone et de l'oxygène nécessaire à l'enrichissement en carbone du carbure. Une telle hypothèse expliquerait alors la faible teneur en carbone des oxycarbures dans des systèmes chimiques pourtant sursaturés en carbone (Zr-BPDC et Zr-NDC).
- Le système Zr-BDC représente un cas particulier très intéressant pour lequel la couche externe disparaît lors de la recristallisation du carbure primaire automorphe en carbure secondaire. Ce résultat est intéressant car la disparition de la couche externe est concomitante de la mise en place des dislocations dans les carbures secondaires. La ré-homogénéisation chimique serait ici activée par la migration de dislocations au sein des cristallites d'oxycarbure comme c'était déjà le cas dans les oxycarbures de titane obtenus par réduction carbothermique de l'anatase par le noir de fumée (Chapitre 4).
- Il est à noter que les oxycarbures obtenus à partir du précurseur Zr-FUM sous-stœchiométrique en carbone présentent également une couche externe, mais de dimension réduite. Cette couche de carbone, qui s'observe également parfois autour des cristallites de zircone résiduelle (Figure 50) pourrait être liée à un phénomène de re-condensation se produisant lors du refroidissement de l'échantillon.

➤ *Comparaison des mécanismes réactionnels mis en jeu dans un système réactionnel sursaturé en carbone (Zr-BDC) et un système réactionnel déficitaire en carbone (Zr-FUM).*

L'étude comparative de la cristallisation d'un carbure de zirconium à partir d'un précurseur saturé (Zr-BDC) et d'un autre déficitaire (Zr-FUM) en carbone permet de mettre en évidence les points suivants.

- Lors de la déstabilisation du précurseur, la zircone formée à partir de Zr-BDC est majoritairement tétragonale, alors que la phase monoclinique est majoritaire lors de l'utilisation de Zr-FUM. Nous suggérons que dans le système riche en carbone, la forme tétragonale pourrait être stabilisée par effet de taille, la croissance des cristallites étant

empêchée par la forte pression partielle de CO. Enfin, l'atmosphère riche en monoxyde de carbone pourrait également avoir un rôle inhibiteur de la transformation martensitique.

- Que ce soit avec l'un ou l'autre des précurseurs, deux générations d'oxycarbures sont présentes à la fin de cette seconde étape du mécanisme, après un traitement de 1600°C pendant 1 heure. Un oxycarbure primaire, de morphologie automorphe qui apparaît dès 1400°C. Les particules présentent un contraste moucheté qui laisse supposer une hétérogénéité de composition liée à un probable effet de démixtion se produisant lors du refroidissement de l'échantillon. Cet oxycarbure primaire évolue en un oxycarbure secondaire formé de cristallites xénomorphes comportant une forte densité de dislocations.
- L'évolution de l'oxycarbure secondaire est très contrastée selon que le système est sursaturé en carbone (P_{CO} élevée : cas de Zr-BDC) ou déficitaire en carbone (cas de Zr-FUM).
 - Lorsque le système est excédentaire en carbone (Zr-BDC), l'oxycarbure acquiert de nombreuses dislocations. La disparition de l'oxyde au sein du système entraîne une augmentation de l'aspect réducteur de l'atmosphère, le CO n'étant alors plus consommé. La mise en place des dislocations est vraisemblablement concomitante de l'accommodation de la déformation élastique résultant de la différence paramétrique entre la couche externe de l'oxycarbure riche en carbone et la couche interne riche en oxygène. La température élevée à laquelle le traitement est effectué favorise la mobilité des dislocations ce qui exacerbe l'inter-diffusion couplée carbone-oxygène au sein des cristallites d'oxycarbure. L'enrichissement en carbone du carbure est ainsi favorisé et l'oxycarbure obtenu possède *in fine* un paramètre de maille proche de celui du carbure stœchiométrique.
 - Lorsque le système est déficitaire en carbone (Zr-FUM), la présence de zircone résiduelle est observée de façon récurrente en fin de traitement thermique (le réactif limitant est le carbone). Du fait de la faible pression partielle de CO, l'oxycarbure secondaire qui se forme est moins riche en carbone que l'oxycarbure primaire. Ce dernier constitue alors une phase métastable qui réagit avec la zircone résiduelle lors d'une réaction de type peritectoïde pour former deux phases qui se singularisent lors du traitement thermique, un oxycarbure riche en carbone de type ZrC_xO_y qui évolue vers une composition proche de la stœchiométrie et un autre oxycarbure riche en oxygène répondant à la formulation $ZrC_{x'}O_{y'}$ (soit $x' < x$ et $y' > y$).

- *Sur le choix du système à retenir et sur les perspectives à expérimenter sur de nouveaux systèmes.*

Un oxycarbure de zirconium ne contenant que très peu de zircone résiduelle a pu être obtenu avec le précurseur Zr-BDC après un traitement thermique d'1h à 1500°C. Ces résultats laissent supposer qu'il soit possible d'obtenir des oxycarbures à plus faible température (peut être à 1400°C) si l'on allonge raisonnablement le temps de palier. Bien que nous n'ayons pas eu le temps de le vérifier dans le cadre de ce travail, les résultats obtenus suggèrent que l'intimité du mélange zirconium/carbone dans la structure des MOFs permet donc bien de diminuer la température de synthèse du carbure de zirconium. Cependant, le passage par une phase intermédiaire de type zircone implique que la température ne puisse pas être inférieure à 1300°C, température à partir de laquelle la zircone commence à réagir avec le carbone^[65,80,225].

Par ailleurs, pour pallier les problèmes d'excès de carbone et de système biphasé, il serait intéressant d'étudier un système possédant un rapport C/Zr intermédiaire, ce qui est possible en utilisant de l'acide muconique par exemple, qui mènerait alors à la formation d'un MOF possédant un rapport C/Zr de 6, en l'absence de cycle benzénique.

Une étude sous pression variable de monoxyde de carbone peut également apporter des informations essentielles sur les schémas réactionnels mis en jeu lors de la réaction. De plus, les cinétiques de réaction en fonction du rapport C/Zr, étudiées par ATG/DSC sous atmosphère réductrice, pourraient apporter des informations supplémentaires.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour but de comprendre les mécanismes réactionnels intervenant dans la synthèse dans un premier temps de carbures du groupe IV par réduction carbothermique et dans un second temps de carbure de zirconium par combustion de composés de type MOF.

Réduction carbothermique d'oxydes

La microscopie électronique en transmission nous a permis de mieux définir et comprendre les mécanismes mis en jeu dans les réactions de réduction carbothermique de l'anatase, de la zircone et de l'hafnie. Certains résultats de la littérature ont ainsi pu être affinés, affirmés ou infirmés.

La déstabilisation des balles initiales de noir de fumée suit dans les trois systèmes le même mécanisme de rupture des plans de carbone turbostratique, suite à leur consommation par du dioxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard, libérant ainsi le monoxyde de carbone nécessaire à la réaction.

La déstabilisation de la phase oxyde est différente selon que l'on considère la zircone et l'hafnie d'une part, et l'anatase d'autre part. Dans le premier cas, la structure particulière de la zircone et de l'hafnie, c'est-à-dire la succession de plans cationiques et anioniques selon les directions particulières des plans denses, entraîne un mécanisme de déstabilisation par migration de marches cristallines, ce qui consomme la particule d'oxyde en libérant du monoxyde de zirconium ou d'hafnium dans le milieu réactif, formant ainsi des particules automorphes. Dans le troisième système étudié, les particules d'anatase expriment des défauts plans désordonnés qui apparaissent dès le début de la réaction, et s'ordonnent au fur et à mesure de la réduction progressive de l'oxyde. Différentes phases sont alors exprimées lors de la réaction, sous la forme de phases de Magnéli (Ti_nO_{2n-1}), jusqu'à obtenir Ti_3O_5 qui est la forme la plus stable dans les conditions expérimentales utilisées, et la plus ordonnée. Les particules sphériques de Ti_3O_5 se décomposent de façon plus isotrope que la zircone et l'hafnie, afin de libérer du monoxyde de titane gazeux.

La réaction (par co-condensation) entre les espèces gazeuses libérées par les réactifs entraîne alors la nucléation hétérogène de particules d'oxycarbure au sein du carbone déstabilisé, là où la pression partielle locale en monoxyde de carbone est la plus élevée. Dans le cas des systèmes zircone-carbone et hafnie-carbone, ces particules présentent une structure de type core-shell, possédant un cœur cristallisé d'oxycarbure entouré par une couche amorphe carbonée. Cette couche joue un rôle de régulation des espèces chimiques entre l'atmosphère de monoxyde de carbone et la particule d'oxycarbure. Celle-ci n'est pas observée dans le système anatase-carbone.

Conclusion générale

Les résultats obtenus au cours de cette étude sur la croissance des nuclei sont en bon accord avec ceux de la littérature et notamment avec les conclusions que M. Gendre avait établies lors de sa thèse. Nous confirmons ainsi que le développement des cristallites d'oxycarbures s'effectue le plus souvent en 2 étapes successives : la croissance des cristallites d'une composition donnée jusqu'à des valeurs de degrés d'avancement de la réaction proches de $\xi = 0,8$, puis leurs maturation chimique ultérieure caractérisée par un enrichissement en carbone au delà de cet avancement lorsque le dioxyde a été entièrement consommé. Notre étude montre que c'est notamment le cas pour les systèmes zircon-carbone et anatase-carbone. Une des contributions significative de ce travail a été cependant de montrer que contrairement à ce qui était supposé jusque là, la composition chimique des oxycarbures qui se forment n'évolue pas de façon monocorde au fil de la transformation et au gré d'une solution solide, mais qu'au contraire différentes générations de carbures apparaissent lors de la transformation. Cette étude montre également que selon le système chimique étudié (Ti-C-O et Zr-C-O) le processus de maturation des oxycarbures (seconde étape de la transformation) n'implique pas les mêmes mécanismes réactionnels.

- Dans le système Ti-C-O, nous mettons en évidence deux générations d'oxycarbures qui se singularisent par leur habitus, automorphe pour les carbures primaires et xénomorphes pour les carbures secondaires ainsi que par leur composition chimique. Dans ce système la maturation de l'oxycarbure correspond à une réhomogénéisation chimique assistée par des mouvements de dislocations.
- Dans le système Zr-O-C une couche externe amorphe se forme autour des oxycarbures dès la première étape. Cette dernière agit comme un régulateur des échanges carbone – oxygène pour l'oxycarbure. La seconde étape de la maturation correspond alors à la cristallisation de cette couche amorphe pour former l'oxycarbure secondaire qui croît alors en épitaxie autour du cœur d'oxycarbure primaire jusqu'à mener à un système monophasé ne contenant qu'un oxycarbure quasi-stœchiométrique.

Pour le système hafnie-carbone, seule une étape réactionnelle semble prendre place dans le système. Ce résultat est très intéressant car il semble souligner que l'oxycarbure acquière une composition chimique riche en carbone dès les premiers stades de croissance. Une étude ultérieure plus approfondie serait nécessaire, mais nos résultats suggèrent d'ores et déjà que cette caractéristique pourrait être liée au fait que la solution solide de l'oxygène dans cet oxycarbure est très limitée.

Combustion de MOF

Les résultats de cette première étude montrent qu'il est bien possible de synthétiser des oxycarbures de zirconium à partir de composés organiques de type polymère de coordination (MOF : Meta-Organic Frameworks). Nous montrons par ailleurs qu'il est possible de sélectionner la quantité de carbone introduite dans le système réactionnel en choisissant judicieusement le précurseur. Dans ce travail de thèse nous avons alors choisi de travailler plus finement à partir de Zr-FUM et Zr-BDC.

L'étude de la décomposition thermique des précurseurs montre qu'ils se transforment en zircone et carbone. Ainsi *in fine*, ce système est analogue à celui utilisant un mélange de poudre de zircone et de carbone et correspond donc à une réduction carbothermique. Comme dans les systèmes dioxyde-noir de fumée, les systèmes Zr-FUM et Zr-BDC mettent en jeu des oxycarbures primaires et secondaires. Très curieusement, les oxycarbures formés dans chacun de ces deux systèmes chimiques montrent des mécanismes de transformation et des microstructures réactionnelles très similaires à ceux déjà observés dans les réactions carbothermiques plus classiques. Ainsi, les évolutions texturales observées lors de la croissance et de la maturation des oxycarbures obtenus à partir de Zr-BDC sont très exactement celles observées dans le système Ti-C-O, l'oxycarbure secondaire se rehomogénéisant chimiquement grâce à un mécanisme de mouvement de dislocations. De la même façon, la présence d'oxycarbures primaires automorphes montrant une couche externe amorphe et qui singularise l'autre mécanisme de maturation des oxycarbures se retrouve dans le système Zr-FUM.

Ce système chimique Zr-FUM, déficitaire en carbone, a été particulièrement intéressant à étudier. Du fait de la faible pression partielle de CO, l'oxycarbure secondaire qui se forme est moins riche en carbone que l'oxycarbure primaire. Ce dernier constitue alors une phase métastable qui réagit avec la zircone résiduelle lors d'une réaction de type péritectoïde pour former deux phases qui se singularisent lors du traitement thermique, un oxycarbure riche en carbone de type ZrC_xO_y qui évolue vers une composition proche de la stœchiométrie et un autre oxycarbure riche en oxygène répondant à la formulation ZrC_xO_y . Cette conclusion est intéressante et devra être considérée avec attention lors d'études de systèmes couplés 'oxycarbure-dioxydes'.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] E. K. Storms, *The refractory carbides*; Academic Press, 1967.
- [2] L. E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*; Academic Press, 1971.
- [3] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*; Noyes Publications: Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- [4] H. Pastor, *Industrie céramique* **1977**, 709, 573.
- [5] L. Vegard, *Philosophical Magazine, Serie 6 (1901-1925)* **1916**, 32, 505.
- [6] R. L. Parker, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1924**, 59, 1.
- [7] M. Pauling, J. H. Sturdivant, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1928**, 68, 239.
- [8] J. L. Murray, H. A. Wriedt, *Journal of Phase Equilibria* **1987**, 8, 148.
- [9] F. W. Vahldiek, *Journal of the Less Common Metals* **1966**, 11, 99.
- [10] F. Dacheville, P. Y. Simons, R. Roy, *American Mineralogist* **53**, 1929.
- [11] E. F. Heald, C. W. Weiss, *American Mineralogist* **1972**, 57, 10.
- [12] Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Calphad Computer Coupling Of Phase Diagrams And Thermochemistry* **2007**, 31, 330.
- [13] A. Magnéli, B. Barfod, P. Gjertsen, *Acta Chemica Scandinavica* **1948**, 2, 861.
- [14] A. Magnéli, N. Hofman-Bang, P. Gjertsen, *Acta Chemica Scandinavica* **1948**, 2, 501.
- [15] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, A. Magnéli, H. Pestmalis, S. Åsbrink, *Acta Chemica Scandinavica* **1957**, 11, 1641.
- [16] S. Andersson, B. Collén, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, H. Pestmalis, S. Åsbrink, *Acta Chemica Scandinavica* **1957**, 11, 1653.
- [17] S. Åsbrink, A. Magnéli, *Acta Crystallographica* **1959**, 12, 575.
- [18] S. Andersson, D. H. Templeton, S. Rundqvist, E. Varde, G. Westin, *Acta Chemica Scandinavica* **1960**, 14, 1161.
- [19] Andersson, L. Jahnberg, *Arkiv För Kemi* **1963**, 21, 413.
- [20] M. Marezio, P. D. Dernier, *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, 3, 340.
- [21] L. A. Bursill, B. G. Hyde, *Progress in Solid State Chemistry* **1972**, 7, 177.
- [22] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 44, 273.
- [23] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 43, 314.
- [24] O. Terasaki, D. Watanabe, *Japanese Journal of Applied Physics* **1971**, 10, 292.
- [25] K. Becker, F. Ebert, *Zeitschrift für Physik* **1925**, 31, 268.
- [26] P. Duwez, F. Odell, *Journal of The Electrochemical Society* **1950**, 97, 299.
- [27] J. Xiang, W. Hu, S. Liu, C. Chen, Y. Zhang, P. Wang, H. Wang, F. Wen, B. Xu, D. Yu, J. He, Y. Tian, Z. Liu, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 130, 352.
- [28] A. Ouensanga, *Journal of the Less Common Metals* **1981**, 79, 237.
- [29] P. Tristant, P. Lefort, *Journal of Alloys and Compounds* **1993**, 196, 137.
- [30] A. Maitre, P. Lefort, *High Temperature Material Processes* **1997**, 1, 393.
- [31] L.-M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1999**, 17, 235.
- [32] A. Afir, M. Achour, A. Pialoux, *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, 210, 201.
- [33] A. Afir, M. Achour, N. Saoula, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 288, 124.
- [34] A. Maitre, Réactivité des mélanges oxydes-carbone dans la synthèse des carbures de titane et de zirconium: aspects cinétiques et technologiques. Thèse de doctorat, Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques: Limoges, n°1998-30, 1998.
- [35] A. Maitre, P. Lefort, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, 2311.
- [36] J. Böhm, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, 149, 217.
- [37] G. Teufer, *Acta Crystallographica* **1962**, 15, 1187.
- [38] S. Naray-Szabo, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1936**, 94, 414.

Références bibliographiques

- [39] Y. Kudoh, H. Takeda, H. Arashi, *Physics and Chemistry of Minerals* **1986**, *13*, 233.
- [40] G. Trolliard, R. Benmechta, D. Mercurio, *Acta Materialia* **2007**, *55*, 6011.
- [41] A. Fernández Guillermet, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *217*, 69.
- [42] J. T. Norton, A. L. Mowry, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* **1949**, *185*, 133.
- [43] E. Rudy, D. P. Harmon, C. E. Brukl, *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*; Air Force Materials Laboratory: Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1965.
- [44] J. D. Farr, Private communication **1962**.
- [45] A. I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds*; Springer.; 2001.
- [46] G. Hägg, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, *12*, 33.
- [47] G. V. Samsonov, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **2008**, *47*, 13.
- [48] C. Froidevaux, D. Rossier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1967**, *28*, 1197.
- [49] R. V. Sara, *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48*, 243.
- [50] O. Naomi, N. Noboru, *Journal of Nuclear Materials* **1976**, *60*, 39.
- [51] M. D. Sacks, C.-A. Wang, Z. Yang, A. Jain, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 6057.
- [52] J. T. Norton, R. K. Lewis, Advanced Metals Research Corp.: Somerville, Massachusetts, 1963; pp. N63–18389.
- [53] V. I. Zhelankin, V. S. Kutsev, B. F. Ormont, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1958**, 1237.
- [54] L. N. Grossman, *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48*, 236.
- [55] P. Stecher, F. Benesovsky, A. Neckel, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie* **1964**, *95*, 1630.
- [56] S. M. Kats, S. S. Ordan'yan, *Izvestiâ Akademii nauk Uzbekskoj SSR* **1977**, *13*, 1767.
- [57] A. N. Christensen, V. Romano, R. Hesse, A. F. Andresen, P. Fischer, *Acta Chemica Scandinavica* **1975**, *29a*, 563.
- [58] B. E. Lars Ramqvist, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1949**, 149.
- [59] V. G. Bukatov, *Neorganicheskie Materialy* **1975**, *11*, 310.
- [60] H. Bittner, H. Goretzki, *Monatshefte für Chemie* **1960**, *91*, 616.
- [61] S. I. Alyamovskii, Y. G. Zainulin, *Neorganicheskie Materialy* **1972**, *8*, 1558.
- [62] N. E. Alekseevskii, G. V. Samsonov, *Neorganicheskie Materialy* **1967**, *3*, 49.
- [63] G. V. Samsonov, A. Y. Kuchma, *Neorganicheskie Materialy* **1968**, *4*.
- [64] L. K. Askarova, V. A. Zhilyaev, *Neorganicheskie Materialy* **1994**, *39*, 710.
- [65] M. Gendre, Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium, Limoges: Limoges, n°2010-6, 2010.
- [66] H. Goretzki, *Physica Status Solidi (b)* **1967**, *20*, K141.
- [67] I. Karimov, V. T. Em, I. Khidrirov, I. S. Latergaus, *Izvestiâ Akademii nauk Uzbekskoj SSR* **1981**, 81.
- [68] B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A. W. Castleman, *Science* **1992**, *256*, 515.
- [69] S. Z. Nazarova, A. I. Gusev, *Journal of Structural Chemistry* **2001**, *42*, 470.
- [70] A. I. Gusev, A. N. Zyryanova, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **1999**, *69*, 324.
- [71] V. N. Lipatnikov, A. Kottar, L. V. Zueva, A. I. Gusev, *Inorganic Materials* **2000**, *36*, 155.
- [72] C. H. De Novion, V. Maurice, *Le Journal de Physique Colloques* **1977**, *38*, C7.
- [73] B. V. Khaenho, *Inorganic Materials* **1979**, *15*, 1535.
- [74] W. Hu, J. Xiang, Y. Zhang, S. Liu, C. Chen, P. Wang, H. Wang, F. Wen, B. Xu, J. He, D. Yu, Y. Tian, Z. Liu, *Journal of Materials Research* **2012**, *27*, 1230.
- [75] S. K. Sarkar, A. D. Miller, J. I. Mueller, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *55*, 628.
- [76] A. Ouensanga, M. Dode, *Study of the oxygen solubility in zirconium carbide at 1555°C with free carbon and in thermodynamical equilibrium conditions*; 1974.
- [77] K. Constant, R. Kieffer, P. Ettmayer, *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106*, 823.
- [78] A. H. Ouensanga, M. Dode, *Journal of Nuclear Materials* **1976**, *59*, 49.
- [79] T. Y. Kosolapova, V. B. Fedorus, A. D. Panasyuk, G. K. Kozina, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1972**, *11*, 47.
- [80] A. Maitre, P. Lefort, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 109.
- [81] A. A. Larin, V. G. Vlasov, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1974**, *13*, 761.
- [82] W. Hu, J. Xiang, S. Liu, Y. Zhang, C. Chen, P. Wang, H. Wang, F. Wen, B. Xu, J. He, D. Yu, Y. Tian, Z. Liu, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 5164.
- [83] M. Gendre, A. Maître, G. Trolliard, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 2377.
- [84] P. Barnier, F. Thévenot, *International Journal of High Technology Ceramics* **1986**, *2*, 291.
- [85] X. Zhao, D. Vanderbilt, *Physical Review B* **2002**.

- [86] R. Ruh, P. W. R. Corfield, *Journal of the American Ceramic Society* **1970**, 53, 126.
- [87] J. Jaffe, R. Bachorz, M. Gutowski, *Physical Review B* **2005**, 72.
- [88] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet, *Materials Letters* **2008**, 62, 1484.
- [89] L. Passerini, *Gazzetta Chimica Italiana* **1930**, 60, 762.
- [90] R. Suyama, H. Horiuchi, S. Kume, *Journal of the Ceramic Assoc. of Japan* **1987**, 95, 567.
- [91] N. A. Bendeliani, S. V. Popova, L. P. Vereschagin, *Geochemical International* **1967**, 4, 557.
- [92] K. S. Mazdiyasi, L. M. Brown, *Journal of the American Ceramic Society* **1970**, 53, 43.
- [93] A. I. Gusev, A. N. Zyryanova, *Physica Status Solidi (a)* **2000**, 177, 419.
- [94] C. B. Barger, R. C. Benson, A. N. Jette, T. E. Phillips, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 1040.
- [95] R. V. Sara, *Trans. AIME* **1965**, 233, 1683.
- [96] E. Rudy, *Hf-C System; Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data; Air Force Materials Laboratory: Ohio, 1965.*
- [97] E. Rudy, F. Benesovsky, *Planseeber. Pulvermet* **1960**, 8, 66.
- [98] R. V. Sara, C. E. Lowell, Wright Air Develop. Div.: Ohio, 1964.
- [99] V. I. Zhelankin, V. S. Kutsev, B. F. Ormont, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1961**, 35, 1288.
- [100] J.-X. Liu, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93, 980.
- [101] A. M. Abdelkader, D. J. Fray, *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, Accepted.
- [102] J.-L. Chermant, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques du carbure de titane., Caen: Caen, 1969.
- [103] J. J. Moore, *MRS Online Proceedings Library* **1992**, 296, null.
- [104] J. Cruz Fernandes, P. M. Amaral, L. Guerra Rosa, D. Martínez, J. Rodríguez, N. Shohoji, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1999**, 17, 437.
- [105] R. Pampuch, L. Stobierski, *Ceramics International* **1991**, 17, 69.
- [106] S. D. Dunmead, D. W. Readey, C. E. Semler, J. B. Hol, *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, 72, 2318.
- [107] A. I. Kiryashkin, Y. M. Maksimov, E. A. Nekrasov, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1982**, 17, 377.
- [108] S. C. Deevi, *Journal of Materials Science* **1991**, 26, 2662.
- [109] J. B. Holt, Z. A. Munir, *Journal of Materials Science* **1986**, 21, 251.
- [110] J. M. Lirhmann, D. Vrel, J. P. Petit, *Annales de chimie* **1995**, 20, 111.
- [111] Z. Huque, A. M. Kanury, *Combustion Science and Technology* **1993**, 89, 27.
- [112] M. S. Song, B. Huang, M. X. Zhang, J. G. Li, *Powder Technology* **2009**, 191, 34.
- [113] G. Vasudevamurthy, T. W. Knight, E. Roberts, T. M. Adams, *Journal of Nuclear Materials* **2008**, 374, 241.
- [114] A. A. Mahday, M. Sherif El-Eskandarany, H. . Ahmed, A. . Amer, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 299, 244.
- [115] T. Tsuchida, M. Kawaguchi, K. Kodaira, *Solid State Ionics* **1997**, 101–103, Part 1, 149.
- [116] B. K. Yen, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 268, 266.
- [117] K. V. Asatryan, S. . Kharatyan, *Kinetics and Catalysis* **1992**, 33 (1), 670.
- [118] H. Kobayashi, K. Shimosaka, M. Saitoh, T. Mitamura, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 2389.
- [119] Y. S. Won, V. G. Varanasi, O. Kryliouk, T. J. Anderson, L. McElwee-White, R. J. Perez, *Journal of Crystal Growth* **2007**, 307, 302.
- [120] S. Ueta, J. Aihara, A. Yasuda, H. Ishibashi, T. Takayama, K. Sawa, *Journal of Nuclear Materials* **2008**, 376, 146.
- [121] A. Kato, J. Hojo, T. Watari, *Materials Science Research* **1984**, 17.
- [122] D. D. Harbuck, C. F. Davidson, M. B. Shirts, *Journal of Metals* **1986**, 38, 47.
- [123] C.-C. Jiang, T. Goto, T. Hirai, *Preparation of Titanium Carbide Plates by Chemical Vapour Deposition; 1998.*
- [124] J. Bouix, M. Cromer, J. Dazord, H. Mourichoux, J. L. Ponthenier, J. P. Scharif, C. Vincent, H. Vincent, C. Bernard, *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires* **1987**, 24, 5.
- [125] L. Combemale, Y. Leconte, X. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 483, 468.
- [126] Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, 79, 465.

Références bibliographiques

- [127] Y. Leconte, H. Maskrot, N. Herlin-Boime, D. Porterat, C. Reynaud, A. Swiderska-Sroda, E. Grzanka, S. Gierlotka, B. Palosz, *Glass Physics and Chemistry* **2005**, *31*, 510.
- [128] R. Bachelard, *Matériaux et techniques* **1987**, *75*, 461.
- [129] F. K. Van Dijen, R. Metselaar, C. A. M. Siskens, *Sprechaal* **1984**, *117*, 627.
- [130] E. G. Acheson, *Carborundum; its history, manufacture and uses*; Philadelphia, 1893.
- [131] Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, D. Jiang, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, *44*, 81.
- [132] V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. A. Ignatov, Y. S. Ezhov, N. P. Simonenko, N. T. Kuznetsov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *56*, 661.
- [133] H. Moissan, In *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*; Bachelier: Paris, 1895; Vol. 7, pp. 290–296.
- [134] L. R. Brantley, A. O. Beckman, *Journal of the American Ceramic Society* **1930**, *52*, 3956.
- [135] G. Meerson, O. E. Krein, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1952**, *25*, 134.
- [136] V. S. Kutsev, B. F. Ormont, V. A. Epelbaum, *Doklady Akademii nauk SSSR* **1955**, *29*, 587.
- [137] G. V. Samsonov, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* **1956**, *23*, 287.
- [138] V. D. Lyubimov, S. I. Alyamovskii, G. P. Sheveikin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, *26*, 1243.
- [139] L.-M. Berger, *J. Hard Mater.* **1992**, *3*, 3.
- [140] L.-M. Berger, P. Etmayer, B. Schultrich, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1993**, *12*, 161.
- [141] L.-M. Berger, E. Langholf, *Grain size control in TiC and ZrC syntheses*; 1996.
- [142] R. Koc, *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, *17*, 1309.
- [143] G. A. Meerson, G. V. Samsonov, *Journal of applied Chemistry USSR* **1952**, *25*, 823.
- [144] V. S. Kutsev, B. F. Ormont, V. A. Epelbaum, *Doklady Akademii nauk SSSR* **1955**, *104*, 109.
- [145] J. Henney, J. W. S. Jones, *Special Ceramics* **1964**, *35*.
- [146] P. Lefort, D. Tetard, P. Tristant, *Journal of the European Ceramic Society* **1993**, *12*, 123.
- [147] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, E. Amini-Kahrizsangi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2009**, *27*, 637.
- [148] A. W. Weimer, K. J. Nilsen, G. A. Cochran, R. P. Roach, *AIChE Journal* **2004**, *39*, 493.
- [149] A. H. Compton, *Physical Review* **1923**, *21*, 483.
- [150] J. J. Thomson, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1898**, *9*, 393.
- [151] R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : instrumentation et étude de la microstructure*; Hermes - Lavoisier, 2006.
- [152] D. Shindo, H. Kenji, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*; Springer Verlag, Japan, 1998.
- [153] J.-L. Daudon, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation - Thermogravimétrie*.
- [154] E. Rudy, *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data*; 1969.
- [155] K. Constant, P. D. R. Kieffer, P. Etmayer, *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106*, 823.
- [156] K. Constant, P. D. R. Kieffer, P. Etmayer, *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106*, 973.
- [157] A. Christensen, E. A. Carter, *Physical Review B* **1998**, *58*, 8050.
- [158] L.-M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1999**, *17*, 235.
- [159] G.-G. Lee, B.-K. Kim, *Materials Transactions* **2003**, *44*, 2145.
- [160] N. J. Welham, J. S. Williams, *Metallurgical and Materials Transactions B* **1999**, *30*, 1075.
- [161] W. Sen, B. Xu, B. Yang, H. Sun, J. Song, H. Wan, Y. Dai, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2011**, *21*, 185.
- [162] A. Ouensanga, *Journal of the Less Common Metals* **1979**, *63*, 225.
- [163] G. Neumann, R. Kieffer, P. Etmayer, *Monatshefte für Chemie* **1972**, *103*, 1130.
- [164] S. Sarian, *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 3305.
- [165] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [166] A. F. Wells, *Three dimensional nets and polyhedra*; Wiley, 1977.
- [167] A. F. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*; Amer Crystallographic Assn, 1979.
- [168] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152*, 3.
- [169] R. Robson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3735.
- [170] Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55*, 217.
- [171] Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu, X. Jiang, *Materials Letters* **2009**, *63*, 78.

- [172] Z. Ni, R. I. Masel, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12394.
- [173] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127.
- [174] D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 222.
- [175] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494.
- [176] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197.
- [177] Q. Wang, J. K. Johnson, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 577.
- [178] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 1725.
- [179] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1012.
- [180] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1477.
- [181] H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qiu, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1646.
- [182] R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2542.
- [183] F. Gándara, B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snežko, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 72.
- [184] M. H. Alkordi, Y. Liu, R. W. Larsen, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12639.
- [185] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6119.
- [186] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4144.
- [187] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M. J. Rosseinsky, *Chemical Communications* **2008**, 1287.
- [188] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330.
- [189] C. Janiak, *Dalton Transactions* **2003**, 2781.
- [190] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5974.
- [191] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1373.
- [192] N. Henry, S. Costenoble, M. Lagrenée, T. Loiseau, F. Abraham, *CrystEngComm* **2010**, *13*, 251.
- [193] J. Lhoste, A. Pérez-Campos, N. Henry, T. Loiseau, P. Rabu, F. Abraham, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 9136.
- [194] I. Mihalcea, C. Volkringer, N. Henry, T. Loiseau, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 9610.
- [195] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, F. Abraham, *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14*, 1525.
- [196] C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, N. Henry, A. Beaurain, T. Loiseau, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 5324.
- [197] N. Henry, M. Lagrenée, T. Loiseau, N. Clavier, N. Dacheux, F. Abraham, *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14*, 429.
- [198] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, Y. Guyot, F. Abraham, *Polyhedron* **2013**, *50*, 321.
- [199] I. Rodrigues, I. Mihalcea, C. Volkringer, T. Loiseau, M. Visseaux, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 483.
- [200] S. J. Jasmina Cavka, *Journal of the American Chemical Society* **2008**.
- [201] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 7700.
- [202] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 9267.
- [203] M. Kim, S. M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096.
- [204] M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, M. Tilset, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9848.
- [205] W. Morris, C. J. Doonan, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6853.
- [206] J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wang, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 11656.
- [207] P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 6979.
- [208] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6632.

Références bibliographiques

- [209] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *152*, 64.
- [210] W. Zhang, H. Huang, D. Liu, Q. Yang, Y. Xiao, Q. Ma, C. Zhong, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *171*, 118.
- [211] **1990**, 127.
- [212] G. S. Kreimer, M. R. Vakhovskaya, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1965**, *4*, 454.
- [213] Y. P. Kyubarsepp, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1985**, *24*, 214.
- [214] N. Liu, X. Liu, X. Zhang, L. Zhu, *Materials Characterization* **2008**, *59*, 1440.
- [215] L. B. Nezhevenko, I. I. Spivak, P. V. Gerasimov, B. D. Gurevich, V. N. Rystsov, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1980**, *19*, 535.
- [216] J. Zackrisson, H.-O. André, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1999**, *17*, 265.
- [217] F. Frey, H. Boysen, T. Vogt, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1990**, *46*, 724.
- [218] H. Boysen, F. Frey, T. Vogt, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1991**, *47*, 881.
- [219] Y. Moriya, A. Navrotsky, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38*, 211.
- [220] R. N. Patil, E. C. Subbarao, *Acta Crystallographica Section A* **1970**, *26*, 535.
- [221] G. Trolliard, D. Mercurio, J. M. Perez-Mato, *Zeitschrift für Kristallographie* **2011**, *226*, 264.
- [222] R. C. Garvie, *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 1238.
- [223] S. Deville, G. Guénin, J. Chevalier, *Acta Materialia* **2004**, *52*, 5697.
- [224] S. Deville, G. Guénin, J. Chevalier, *Acta Materialia* **2004**, *52*, 5709.
- [225] V. D. Lyubimov, G. P. Shveikin, L. K. Askarova, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* **1975**, *12*, 1765.
- [226] G. Bouchoux, M. Sablier, *Techniques de l'Ingénieur - Spectrométrie de masse - Principe et appareillage*.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Principe de mesure par DSC

Lors de la mesure par DSC d'un échantillon, la présence d'un deuxième creuset, utilisé comme référence, permet de calculer des différences de température qui sont alors transformées en flux de chaleur. Ces flux Φ_e et Φ_r sont modélisés en première approximation par :

$$\Phi_e = \frac{T_{fe} - T_e}{R_e} \quad (\text{a.1})$$

$$\Phi_r = \frac{T_{fr} - T_r}{R_r} \quad (\text{a.2})$$

$$\Delta\Phi = \Phi_e - \Phi_r \quad (\text{a.3})$$

avec R_e et R_r les résistances thermiques de l'échantillon et de la référence

T_e et T_r les températures de l'échantillon et de la référence

T_{fe} et T_{fr} les températures de la paroi du four côté échantillon et référence

Cette approximation ne considère pas différentes contributions du flux thermique. Les capacités et résistances thermiques des supports et des capteurs ne sont par exemple pas pris en compte.

Le signal enregistré est donc la différence de flux de chaleur $\Delta\Phi$, en fonction du temps ou de la température. Mais par abus de langage, il est souvent appelé flux de chaleur et noté Φ . La courbe obtenue présente des accidents sous la forme d'un pic ou d'une bosse correspondant à des manifestations exothermiques ou endothermiques. L'enthalpie mise en jeu est directement proportionnelle à la surface du pic et ainsi la DSC permet de remonter à la mesure de l'enthalpie du phénomène entraînant une variation de flux de chaleur.

$$\Delta H = K \cdot \int_{t_i}^{t_f} \Delta T \cdot dt = K \cdot S \text{ ou } S = \frac{\Delta H}{K} \quad (\text{a.4})$$

avec K un coefficient déterminé par étalonnage, incluant géométrie, symétrie, etc.

t_i et t_f les températures initiale et finale de l'accident de la courbe considérée

Ainsi, l'analyse DSC est utilisée pour étudier :

- Lorsque $\Delta H < 0$, des phénomènes endothermiques comme les transitions de phase lors d'une montée en température (fusion), la dénaturation, la gélatinisation, la pyrolyse, la déshydratation, etc. ;

- Lorsque $\Delta H > 0$, des phénomènes exothermiques, comme les transitions de phase lors d'une descente en température (cristallisation), la polymérisation, la réticulation, la gélification, l'oxydation, la combustion, la fermentation, etc.

Afin d'obtenir des données exploitables, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage à blanc, sans matière, dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'expérience désirée. Ce 'blanc' sert alors de ligne de base instrumentale et sera soustrait au signal obtenu avec l'échantillon.

Annexe 2 : Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse

Le schéma de principe d'un spectromètre est représenté figure a.1, ce dernier étant constitué de 5 éléments principaux :

- **Le système d'introduction de l'échantillon** dont le fonctionnement dépend de la nature de l'échantillon et de la méthode d'ionisation ;
- **La source d'ions**, qui produit des ions à l'état gazeux et achemine ces ions vers l'analyseur ;
- **L'analyseur**, qui trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge, ceci par application d'un champ magnétique et/ou électrique ;
- **Le détecteur** récupère les ions séparés par l'analyseur pour produire un courant proportionnel au nombre d'ions ;
- **Un micro-ordinateur** assure le pilotage de ces éléments et le traitement des données.

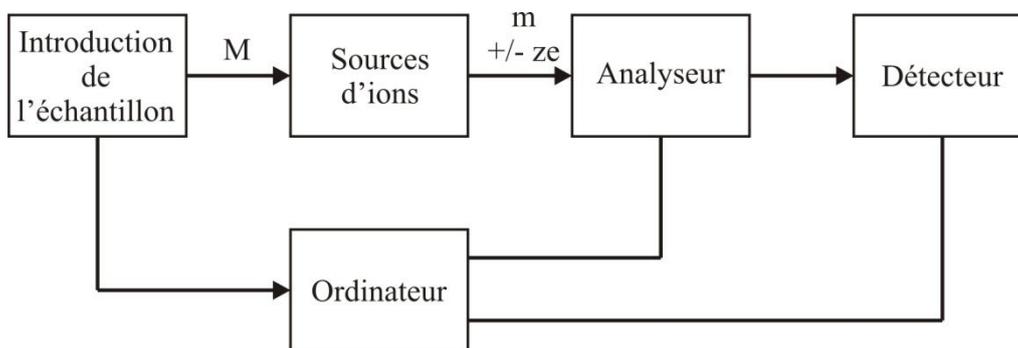


Figure a.1 : Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse (reproduit de ^[226])

Le tout est maintenu sous vide afin d'éviter une modification des trajectoires des ions, par collisions notamment, entre les différents éléments.

RESUME

Cette thèse est dédiée à l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation d'oxycarbures élaborés par différentes voies de synthèse. Elle revisite tout d'abord la littérature qui était jusque là plutôt consacrée à des approches thermochimiques et cinétiques. Ce travail original concerne une étude structurale et chimique menée principalement par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons obtenus à des degrés d'avancement variables de réactions. La première partie de cette étude est consacrée aux voies classiques de transformation carbothermique mettant en jeu des dioxydes (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) réduit en oxycarbures au contact de noir de fumée. Nous montrons que les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la déstabilisation des phases parents sont intrinsèquement liés à la structure des dioxydes et que la taille initiale des cristallites d'oxydes n'a pas d'influence sur celle des oxycarbures formés. Le site de nucléation de l'oxycarbure ainsi que les mécanismes de croissance ont également été mises en évidence et discutés. Une seconde partie du manuscrit est consacrée à une étude originale visant à synthétiser des carbures à partir de polymères de coordination (MOF pour Metal-Organic Frameworks). La transformation progressive des précurseurs en oxycarbure est étudiée en détail et nos résultats montrent que les mécanismes mis en jeu lors de cette transformation s'apparentent beaucoup à ceux mis en évidence dans le cadre des réactions carbothermiques classiques.

Mots clés : Oxycarbures du groupe IV, réduction carbothermique, microscopie électronique en transmission, MOF (Metal-Organic Frameworks), polymères de coordination

ABSTRACT

This thesis is dedicated to the study of the reactional mechanisms involved in the formation of oxycarbides by different synthesis routes. It reconsiders the literature that used to deal with thermochemical and kinetical approaches. This original work deals with a structural and chemical study mainly led by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) on samples obtained at different advancement rates. The first part of this study is about the classical carbothermal reduction transformations of dioxides (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) reduced by carbon black into oxycarbide. We highlight that the reactional mechanisms involved into the parent phases destabilization are intrinsically linked to the dioxides structure and that the initial size of oxide particles has no influence on the ones of the oxycarbides. The nucleation site of the oxycarbide and the growth mechanisms have also been highlighted and discussed. A second part of the manuscript is dedicated to an original study aiming to synthesize carbide from Metal-Organic Frameworks (MOF). The progressive transformation of the precursors into oxycarbides is very likely to the ones highlighted in the field of classical carbothermal reactions.

Keywords: group IV oxycarbides, carbothermal reduction, transmission electron microscopy, MOF (Metal-Organic Frameworks)