



**HAL**  
open science

# Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères

Vanessa Proust

► **To cite this version:**

Vanessa Proust. Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères. Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT235 . tel-01809042

**HAL Id: tel-01809042**

**<https://theses.hal.science/tel-01809042>**

Submitted on 6 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques  
Balard

Et de l'unité de recherche UMR 5635

Spécialité : Chimie et physico-chimie des matériaux

Présentée par **Vanessa Proust**

**Élaboration de nanocomposites  
céramiques carbures/nitrures à  
partir de polymères**

Soutenue le 14/01/2016 devant le jury composé de

Mr. Samuel Bernard, HDR, Chargé de recherche CNRS, IEM (Montpellier)	Directeur de thèse
Mr. Philippe Miele, Professeur ENSCM, IEM (Montpellier)	Co-encadrant
Mr. Fabrice Rossignol, Directeur de recherche CNRS, SPCTS (Limoges)	Rapporteur
Mr. Francis Teyssandier, Directeur de recherche CNRS, PROMES (Perpignan)	Rapporteur
Mr. Hubert Mutin, Directeur de recherche CNRS, ICG (Montpellier)	Examineur
Mr. Éric Lafontaine, HDR, DGA/DS/MRIS (Paris)	Examineur
Mr. Xavier Deschanel, HDR, Ingénieur-Chercheur, CEA, ICSM (Marcoule)	Invité





---

*« Il n'y a pas de réussite facile, ni d'échecs définitifs »*

*Proust M.*



---

# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut Européen des Membranes (UMR-CNRS 5635) de l'Université Montpellier et a été soutenu financièrement par la Direction Générale de l'Armement (DGA) et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Il est le résultat de l'association de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier pour leurs aides.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse M. Philippe Miele, professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM) et directeur de l'Institut Européen des Membranes, et M. Samuel Bernard, HDR, chargé de recherche CNRS à l'Institut Européen des Membranes, pour m'avoir accueillie au sein du groupe et du laboratoire et pour la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois années de thèse. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Samuel Bernard, qui a su valoriser ma thèse et sans qui ce travail n'aurait jamais atteint une telle qualité.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury, Mr. Fabrice Rossignol, Mr. Francis Teyssandier, Mr. Xavier Deschanel, Mr. Éric Lafontaine et Mr. Hubert Mutin, qui ont accepté d'examiner et juger mon travail.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont consacré du temps, et apporté de l'aide pour les caractérisations, analyses et interprétations de mes résultats : Eddy Petit et Christel Gervais qui m'ont beaucoup aidé en RMN liquide et solide, Erwan Oliviero, Marie-France Beaufort et M. Marteau pour leur travail autour des matériaux sous implantation He, Nathalie Masquelez pour ses conseils et sa gentillesse, Didier Cot et Bertrand Rebière qui se sont rendus disponibles pour me former sur les appareils de microscopie électronique à balayage, Fabrice Barou et Léa Daenens pour leur efficacité en analyse Raman et EBSD. Je tiens à remercier Moustapha Coulibaly pour m'avoir accueilli au sein de l'ISCM, afin de travailler sur les propriétés optiques. Je remercie Nathalie Moncoffre et son équipe pour leur aide sur l'étude des matériaux absorbeurs. Merci à Sandrine Pincemin et Anne Leriche pour leur soutien et leur gentillesse. Merci également à l'équipe de l'atelier plus particulièrement Saïd pour avoir confectionné les castings en priorité malgré son emploi du temps. Merci à M. Bourasse, M. Poulin, M. Falque, M. Mansouri, M. Charmette, Umit Demirci pour leur aide. Merci à Bruno et à Mika pour leur disponibilité et leur humour. Un énorme merci à Flo, Christelle, Domi, Fabienne et Cathy pour leur douceur, leur sourire et leur gentillesse, un grand soutien au sein de l'IEM.

Je remercie à présent les coéquipiers de laboratoire qui sont devenus de véritables amis, Fabien l'écrivain de talent qui m'a soutenu jusqu'au bout malgré la distance, Caro ou Mme Calin, ma première formatrice du Chnord, kyky pour sa joie et sa bonne humeur, MON Gossip (JF) je pense que de toutes les galères et les délires (Temple/Baobalme/Bayonne/Pau/Ski...) qu'on a pu avoir je retiens trois soirées marquantes : les soirées du lundi..., les soirées quand tu trouves 20euros par terre et les soirées Too Fast Too Furious 6!, Mon Micha michou, futur éleveur d'alpaga en Russie, un ami hors pair. Anthony, mon compagnon de guerre, merci pour ces soirées WTC, et pour ton humour sous toutes ses formes qui m'a éduqué pendant ces trois ans!!!!, Antoine, l'allemand d'alsace corse, sans toi la vie manque de Schnaps et de wurst ! Matthias, mon prof de surf, je te remercie pour ta gentillesse et ta facilité de vivre, t'es au top. Benoit, la tranquillité même, merci pour ton aide surtout avec le poulpe, et merci de nous faire partager ton univers. Mélanie, une personne géniale, dommage je n'ai pas eu le temps de plus te connaître mais il y a une vie après la thèse. Un grand merci à ces stagiaires dont je ne peux plus me passer Wissem (ou wivi), mon frère caché, Damien, un varois en or, Gaël alias mon poulpe (complicité et générosité), Mélissa (merveilleuse stagiaire et jeune maman), Arthur, Lam et Svetlana, merci d'avoir apporté de la couleur à l'équipe et d'avoir partagé tous ces moments. Comment ne pas remercier la TEAM : Sergii (Mec c'est pédélasse), Mirna (mon mentor), Adiboudou (Tête), Wenli (« ne fais jamais une thèse »), Georges (The singer fashion guy), Romain, Anna, Valentin (l'homme des bois), Mari-jo (mi española), Matthias et Joeffrey (les potes de master, Énergie de Fermi), Alina (Mme Parfaite), Jenn (merci pour tes gâteaux et ton punch tueur), Joëlle, Mathilde, Damien, Herve, Marlény, Dan, Ijvan et Joann(les cools du labo). Et merci aux nouveaux doctorants DM<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>C Abhijeet, Marion, Diane, Charlotte et Salem, bon courage pour la suite.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille que je remercie du fond du cœur pour leur soutien. Merci à mes sœurs pour m'avoir supportée et merci à mes parents pour leurs encouragements. Je remercie la grande famille Jeannin (et les adoptés) entre Montpellier, Paris, Toulon et Barcelone merci pour votre soutien. Un énorme merci à ma meilleure amie, Claudia (ma branchiole) merci de ne pas m'avoir oubliée, merci pour ton soutien malgré la distance, merci d'être toi.

A Renaud, merci pour ta patience, ton écoute et ton soutien à toute épreuve...

*Merci à tous pour m'avoir permis d'arriver là où je suis aujourd'hui...*

---

# NOMENCLATURE

## Carbures et (carbo)nitrures métalliques

Ti : Titane	ZrC : Carbure de zirconium
TiC: Carbure de titane	ZrN : Nitrure de zirconium
TiCN : Carbonitrure de titane	ZrCN : Carbonitrure de zirconium
TiN : Nitrure de titane	SiC : Carbure de silicium
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> : siliciure de Titane	$\alpha/\beta$ : structure hexagonal/cubique
TiSi <sub>2</sub> : siliciure de Titane	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Nitrure de silicium
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> : Phase MAX	SiCN : Carbonitrure de silicium

## Précurseurs métalliques

Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> : dichlorure de titanocène  
Cp<sub>2</sub>TiP: Pentyl-bis(cyclopentadienyl) de titane  
Cp<sub>2</sub>TiAM : Allylméthyl-bis(cyclopentadienyl) de titane  
TDMATi : tetrakisdiméthylamine de titane  
TDEAZr : tetrakisdéthylamine de zirconium

## Polymères précéramiques

AHPCS : Allylhydridopolycarbosilane	PHPS : Perhydropolysilazane
PCS : Polycarbosilane	PMSZ : Polyméthylsilazane
HTT1800 : Poly((méthylvinyl)-co-(méthyl)-silazane	

## Polytitanocarbosilanes, polytitano(carbo)silazanes et polyzircono(carbo)silazanes

AHTiPCS-X : Allylhydridopolycarbosilane chargé en nanoparticules de Ti au rapport molaire de Si/Ti= X, X= 10, 3, 1 et 1/3  
AHTiCPCS-10 : Allylhydridopolycarbosilane chargé en nanoparticules de TiC au rapport molaire de Si/TiC= 10  
AHTiCNPCS-10 : Allylhydridopolycarbosilane chargé en nanoparticules de TiCN au rapport molaire de Si/TiCN= 10  
AHPTiCS-X: Polytitanocarbosilanes issus de la synthèse de l'AHPCS et Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (SiH/Ti=X, X=10, 5 et 1)  
PPTiCS-X: Polytitanocarbosilanes issus de la synthèse de l'AHPCS et CpPTi (SiH/Ti=X, X=13, 4 et 1)  
PAMTiCS-X: Polytitanocarbosilanes issus de la synthèse de l'AHPCS et CpAMTi (SiH/Ti=X, X=8, 5 et 1)  
PMTiSZ2.5 : Polyméthyltitanosilazane Si/Ti=2.5  
PHTiPS2.5 : Perhydropolytitanosilazane Si/Ti=2.5  
HTT1800Ti2.5 : Poly((méthylvinyl)-(méthyl))cotitanosilazane Si/Ti=2.5  
PMZrSZ2.5 : Polyméthylzirconosilazane Si/Zr=2.5  
HTT1800Zr2.5 : Poly((méthylvinyl)-(méthyl))cozirconosilazane Si/Zr=2.5

## Matériaux (nano)composites

SiC-*Ti*-X : céramique issue de la pyrolyse d'AHTiPCS-X

SiC-*Ti*C-10 : céramique issue de la pyrolyse d'AHTiCPCS-10

SiC-*Ti*CN-10: céramique issue de la pyrolyse d'AHTiCNPCS-10

SiC*Ti*X: céramique issue de la pyrolyse d'AHPTiCS-X

PSiCTiX: céramique issue de la pyrolyse de PPTiCS-X

AMSiCTiX: céramique issue de la pyrolyse de PAMTiCS-X

PMTiSZ-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de PMTiSZ-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

PHTiPS-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de PHTiPS-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

HTT1800Ti-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de HTT1800Ti-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

HTT1800Ti-10N<sub>2</sub> : céramique issue de la pyrolyse de HTT1800Ti-2.5 à 1000°C sous N<sub>2</sub>

PMZrSZ-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de PMZrSZ-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

PHZrPS-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de PHZrPS-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

HTT1800Zr-10NH<sub>3</sub> : céramique issue de la pyrolyse de HTT1800Zr-2.5 à 1000°C sous NH<sub>3</sub>

10→1000°C

12→1200°C

14→1400°C

15→1500°C

16→1600°C

---

# TABLE DES MATIERES

Introduction générale	13
-----------------------	----

## Chapitre I : Étude bibliographique

I. 1. Enjeux et intérêts des matériaux céramiques	21
I.1.1. Classification des céramiques	21
I.1.2. Structure cristallographique des carbures et nitrures métalliques	23
I.1.3. Propriétés chimiques et physiques	24
I.1.4. Effets de l'oxydation	27
I. 2. Les nanocomposites	30
I.2.1 Généralités-Définitions	30
I.2.2 La classification et les propriétés des nanocomposites	31
I.2.3 Les procédés d'élaboration des nanocomposites céramiques	32
I. 3. La voie des polymères précéramiques	34
I.3.1 La voie « polymère précéramique »	34
I.3.2 La synthèse des polymères précéramiques	35
<i>i Les polycarbosilanes</i>	36
<i>ii Les poly(carbo)silazanes</i>	37
I.3.3 La mise en forme des polymères	38
<i>i. Procédé de moulage</i>	39
<i>ii. Procédé de pressage à chaud uniaxial</i>	39
I.3.4 La conversion du polymère en céramique	40
I.3.5 Les applications	42
I. 4. Les nanocomposites par la voie des polymères précéramiques : Les systèmes Si-C-M et Si-N-M	44
I. 4.1 Approche par ajout de charges	44
<i>i. Descriptif du procédé</i>	44
<i>ii. Les systèmes Si-C-Ti</i>	45
I. 4.2 Précurseurs à « source unique »	45
<i>i. Descriptif du procédé</i>	45
<i>ii. Les polymétallo(carbo)silanes comme précurseur de Si-C-M (avec M = Ti, Zr, Hf)</i>	46
<i>iii. Les polymétallo(carbo)silazanes comme précurseur de Si-N-M (avec M = Ti, Zr, Hf)</i>	48
I. 5. L'énergie nucléaire et la problématique des matériaux	50
I.5.1 La technologie des réacteurs de quatrième génération	50
I.5.2 Matériaux de structure des gaines à combustible	53
I. 6. Les absorbeurs solaires pour les centrales solaires à concentration	58
I.6.1 Les centrales solaires à concentration	58
I.6.2 Les surfaces sélectives	59
I. 7. Conclusion bibliographique	62

## Chapitre II : Matériaux et méthodes

II. 1	Introduction	75
II. 2	Les polymères précéramiques à base de silicium	76
II. 2. 1	L'allylhydridopolycarbosilane, AHPCS	76
II. 2. 2	Les poly(carbo)silazanes	77
i.	<i>Le perhydropolysilazane</i>	77
ii.	<i>Le poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane</i>	78
iii.	<i>Le polyméthylsilazane</i>	79
II. 3	Protocole expérimental du chapitre III	80
II. 3. 1	Les particules à base de titane	80
II. 3. 2	Préparation des mélanges AHPCS-(nano)particules	80
II. 4	Protocoles expérimentaux du chapitre IV	82
II. 4. 1.	Les matériaux : les précurseurs de titane	82
i.	<i>Le dichlorure de titanocène</i>	82
ii.	<i>Synthèse des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane</i>	83
II. 4. 2.	Synthèses des polytitanocarbosilanes	85
i.	<i>Synthèse du polytitanocarbosilane à partir du dichlorure de titanocène</i>	85
ii.	<i>Synthèse du polytitanocarbosilane à partir des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane</i>	86
II. 5	Protocoles expérimentaux du chapitre V	87
II. 5. 1.	Les tétrakisdialkylamino métalliques	87
II. 5. 2.	Synthèse du polyméthylsilazane PMSZ	88
II. 5. 3.	Synthèse des poly(métallo)carbosilazanes	88
II. 5. 4.	Protocole de cryo-ammonolyse	89
II. 6	Procédés et Appareillages	90
II. 6. 1.	Élaboration de pièces	90
II. 6. 2.	Fours de traitement thermique	91
II. 6. 3.	La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	91
II. 6. 4.	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	93
II. 6. 5.	L'analyse thermogravimétrique (ATG)	93
II. 6. 6.	La diffraction des rayons X (DRX)	94
II. 6. 7.	La microscopie électronique à balayage et l'énergie dispersive par rayons X (MEB-EDX)	94
II. 6. 8.	La microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR)	95
II. 6. 9.	Les tests mécaniques par microindentation	95
II. 6. 10.	La diffraction d'électrons rétrodiffusés	96
II. 6. 11.	La spectrométrie Raman	97
II. 6. 12.	Les mesures de densité par pycnomètre au gaz	97
II. 6. 13.	L'implantation d'ions Hélium	98
II. 6. 14.	Les mesures photométriques par UV-Visible et Infrarouge	98

# Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti

## par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

III.1.	Introduction	103
III.2.	De l'Allylhydridopolycarbosilane au carbure de silicium	105
III.2.1.	L'allylhydridopolycarbosilane, précurseur du carbure de silicium (SiC)	105
<i>i</i>	<i>Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie IR-TF</i>	105
<i>ii</i>	<i>Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie RMN</i>	106
III.2.2.	Conversion de l'AHPCS en SiC	113
III.2.3.	Élaboration d'objets massifs SiC	119
III.3.	Élaboration des (nano)composites Si-C-Ti	121
III.3.1.	La pyrolyse de polymère contrôlée par des charges actives et passives	121
III.3.2.	Incorporation de nanoparticules comme charges actives et passives à l'AHPCS :	
	<i>Effet de la composition et de la concentration des NPs sur le comportement thermique de l'AHPCS et structure des matériaux finaux</i>	122
III.3.3.	De l'AHTiPCS-X aux (nano)composites de type SiC-Ti-X (X = 1→10)	125
<i>i</i>	<i>Étude de la décomposition thermique de l'AHTiPCS-X (X = 10 et 1) jusqu'à 1000°C</i>	125
<i>ii</i>	<i>Élaboration et caractérisation des pièces SiC-Ti-X (X=1/3→10)</i>	130
III.3.4.	Caractérisation des (nano)composites par microscopie électronique à balayage	133
<i>i</i>	<i>Analyses par microscopie électronique à balayage et énergie dispersive des rayons X</i>	133
<i>ii</i>	<i>Caractérisation des composites par diffraction des électrons rétrodiffusés EBSD</i>	135
III.3.5	Évolution microstructurale des pièces SiC-Ti-X (X=1/3→10) entre 1000 et 1400°C	138
<i>i</i>	<i>Évolution microstructurale suivie par diffraction des rayons X</i>	138
<i>ii</i>	<i>Évolution microstructurale suivie par spectroscopie Raman</i>	140
III.3.6.	Caractérisations complémentaires des (nano)composites	141
<i>i</i>	<i>Microindentation</i>	141
<i>ii</i>	<i>Implantation d'bélium et analyse par microscopie électronique à transmission</i>	142
<i>iii</i>	<i>L'implantation d'ions</i>	143
III.4.	Conclusion	154

# Chapitre IV : Les (nano)composites du système Si-C-Ti dérivés de polytitanocarbosilanes

IV.1.	Introduction	163
IV.2.	Elaboration des (nano)composites Si-C-Ti à partir de polytitanocarbosilanes obtenus en une étape	164
IV.2.1.	Synthèse des polytitanocarbosilanes : Réaction entre le dichlorure de titanocène et l'AHPCS	164
IV.2.2.	Conversion des polytitanocarbosilanes en céramiques	167
IV.2.3.	Caractérisation des céramiques et évolution structurale à haute température par diffraction des rayons X	168
IV.3.	Elaboration des (nano)composites Si-C-Ti à partir de polytitanocarbosilanes obtenus en deux étapes	170
IV.3.1	Réaction du dichlorure de titanocène et des réactifs de Grignard	170
IV.3.2	Caractérisation des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane par IR-TF	171
IV.3.3	Synthèses et caractérisations des polytitanocarbosilanes PPTiCS-X et PAMTiCS-X	173
i	Caractérisation des polytitanocarbosilanes par spectroscopie IR-TF	173
ii	Caractérisation des polytitanocarbosilanes par RMN solide	175
IV.3.4	Conversion des polytitanocarbosilanes en céramique	179
i	Comportement thermique des polytitanocarbosilanes	179
ii	Analyse IR-TF des intermédiaires réactionnels isolés jusqu'à 1000°C	181
IV.3.5	Étude en température des matériaux de 1000 à 1600°C	182
IV.3.6	Élaboration de monolithes	185
i.	Implantation d'ions bélium (Collaboration avec Pprime, Dr. Marie-France Beaufort)	187
ii.	Propriétés optiques (Collaboration avec ICSM, Dr. Xavier Deschanel)	191
IV.4.	Conclusion	196

# Chapitre V : Nanocomposites (carbo)nitrures

## Si-N-M-(C) (M=Ti, Zr)

V. 1	Introduction	203
V. 2	Nanocomposites Si-N-Ti-(C)	205
V.2.1	Synthèse et caractérisation des polytitanocarbosilazanes	205
i.	<i>Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par spectroscopie IR-TF</i>	205
ii.	<i>Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par RMN solide</i>	207
V.2.2	Comportement à la pyrolyse des polytitanocarbosilazanes sous azote et ammoniac jusqu'à 1000°C	213
V.2.3	Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C sous azote	216
i.	<i>Évolution structurale des matériaux issus d'une pyrolyse sous ammoniac</i>	216
ii.	<i>Évolution structurale des matériaux issue d'une pyrolyse sous azote</i>	219
V. 3	Nanocomposites Si-N-Zr-(C)	223
V.3.1	Le système Si-N-Zr à partir de polyzirconocarbosilazanes	223
V.3.2	Modification chimique de PHTT1800 par le tétrakisdéthylamino de zirconium (TDEAZr)	224
i.	<i>Caractérisation par spectroscopie IR-TF</i>	224
ii.	<i>Caractérisation par RMN solide</i>	225
V.3.3	Comportement à la pyrolyse des polyzirconocarbosilazanes sous ammoniac jusqu'à 1000°C	228
V.3.4	Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C sous azote	229
V. 4	Etude spectrale des nanocomposites Si-N-Ti	233
V.4.1	Elaboration de pièces denses nanocomposites de type TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	234
V.4.2	Étude des propriétés optiques de la surface de PMTiSZC-14NH <sub>3</sub>	236
V. 5	Conclusion	238
Conclusion générale et perspectives		243
Annexe		253
Productions scientifiques		259



---

# INTRODUCTION GENERALE



Au niveau mondial, la croissance constante de la consommation d'énergie et l'épuisement des ressources non renouvelables tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, sont au cœur de la problématique du développement durable et de la gestion de l'environnement. Il existe des énergies nouvelles fournies par le soleil, le vent, les marées, la chaleur de la terre ou la croissance des végétaux, ces énergies renouvelables peu polluantes sont pour le moment freinées par des aspects économiques et cette alternative présente un potentiel largement sous exploité. Il est pourtant capital de répondre aux besoins croissants en énergie. Le nucléaire est la première source d'énergie primaire consommée; ce secteur présente un certain nombre d'avantages du point de vue économique. Cependant la problématique de la sûreté croissante et la mauvaise utilisation du potentiel énergétique des centrales nucléaires actuelles amènent à de nombreuses questions. Deux axes d'amélioration se dessinent vers le développement de systèmes de nouvelle génération et vers le développement de nouvelles sources d'énergies pour la production d'électricité.

*1<sup>er</sup> Axe : Le développement de systèmes de nouvelle génération*

Inscrire le nucléaire comme énergie du futur est l'objectif du Forum International de Génération IV (GIF). Le Forum Génération IV est une collaboration internationale entre dix pays ayant pour objectif de développer des systèmes nucléaires de quatrième génération avec des critères d'économie et de développement durable. Pensés pour une mise en service à moyen terme, les réacteurs à neutrons rapides ont été privilégiés parmi ces réacteurs de quatrième génération. Ils ont pour but de réduire les déchets radioactifs d'améliorer la compétitivité et la durabilité et surtout d'améliorer le point sûreté notamment au niveau des cœurs de réacteur. La France se porte prioritairement sur le développement de deux systèmes de réacteurs à neutrons rapides RNR-Na (Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium), RNR-G (Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur gaz) et sur un système à très haute température (VHTR). Le RNR-G associe neutrons rapides et haute température, ainsi qu'un combustible d'uranium et de plutonium à forte concentration en noyaux lourds, et par conséquent une forte densité de puissance. C'est l'assemblage combustible qui joue un rôle de tout premier ordre sur l'efficacité et la sûreté du réacteur nécessitant donc **d'adapter les matériaux à ce qu'ils résistent mieux aux conditions extrêmes mises en œuvre**. Les matériaux pour le nucléaire entrant dans la constitution de **gaine dans le cœur du réacteur** doivent répondre à certains critères. La gaine de combustible constitue la première barrière de confinement des matières radioactives. Ces

matériaux de structure subissent des sollicitations thermiques, neutroniques, mécaniques et chimiques : supporter de hautes températures proche des 1000°C en fonctionnement (et parfois plus autour de 1600°C lors d'accidents) tout en garantissant le confinement de la matière fissile et des produits de fission et également tenir une conductivité thermique supérieure à  $10 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour assurer un transfert de chaleur optimal entre le combustible et le caloporteur. Ces propriétés visées devront être maintenues sous flux neutroniques rapides.

## *2<sup>ème</sup> Axe : Le développement de nouvelles sources d'énergies pour la production d'électricité*

Dans la lutte contre le réchauffement climatique, une recherche de nouvelles énergies renouvelables et le développement de procédés moins agressifs pour l'environnement est incontournable et est la clé pour réduire la consommation d'énergie primaire. Parmi les différentes sources d'énergie renouvelable, l'énergie solaire est une ressource inépuisable et non polluante, ne dégageant pas de gaz à effet de serre. L'énergie solaire peut être exploitée sous deux formes principales : la **conversion photothermique** qui consiste en une transformation directe du rayonnement solaire et la conversion photovoltaïque pour la production d'électricité. La première valorisation de cette énergie consiste à la convertir en énergie thermique. Cette technologie convertit le rayonnement solaire en énergie thermique. Lorsque le rayonnement solaire est concentré en un foyer des températures élevées peuvent être atteintes. Ce principe est développé dans les capteurs paraboliques, cylindro-paraboliques et dans les centrales permettant le réchauffement de fluides caloporteurs (variation de 250 à 800°C) pouvant réchauffer de la vapeur d'eau telle que dans les centrales solaires thermodynamiques à concentration ou CSP. L'énergie solaire thermique se présente donc comme l'une des alternatives possibles aux combustibles fossiles pour la production d'électricité.

Les dispositifs photothermiques utilisés remplissent trois fonctions :

- absorber le rayonnement solaire
- transformer de cette énergie en chaleur
- distribuer cette chaleur au fluide caloporteur

Des propriétés optiques en température sont donc attendues pour les surfaces des matériaux absorbants. En effet, le matériau idéal devrait présenter une surface sélective absorbant l'énergie solaire incidente dans l'UV visible avec une absorbance solaire de 100% et, en même temps, ne pas émettre de radiations dans l'infra-rouge soit une émissivité  $\epsilon$  de 0 %.

Ce travail de thèse financé par la Direction Générale de l'Armement (DGA) et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) s'inscrit dans le cadre d'une **étude sur l'élaboration et la caractérisation de (nano)composites céramiques de type carbure et nitrure** ainsi que sur leur **potentiel** pour des applications futures comme **matériaux de structure** de gaines à combustible des réacteurs nucléaires de génération IV et comme **récepteurs solaires** dans les centrales thermiques solaires à concentration. Dans ce contexte, une méthode chimique d'élaboration, la **voie dite des polymères précéramiques**, a été mise en œuvre pour générer ces (nano)composites sous forme d'objets massifs. Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres brièvement décrits ci-dessous.

**Le premier chapitre** présente une étude bibliographique sur les (nano)composites, leurs propriétés et les différentes méthodes mises en œuvre pour les préparer. Ensuite, la voie des polymères précéramiques est détaillée. Elle est notamment appliquée pour préparer les (nano)composites à matrice de carbure de silicium et nitrure de silicium contenant des (nano)phases à base de métaux de transition. Le chapitre se termine par une description des applications visées dans ce manuscrit, notamment le domaine du nucléaire et du solaire à concentration.

**Le deuxième chapitre** fait l'objet d'une description des matériaux, protocoles expérimentaux et méthodes de caractérisation utilisés et mis en œuvre dans cette étude.

**Le troisième chapitre** est dédié à l'élaboration de (nano)composites Si-C-Ti sous forme de pièce massive à partir d'un de polycarbosilane chargé en nanoparticules dites passives ou actives. L'étude détaillera les différentes formulations préparées et utilisées pour élaborer des structures massives par moulage couplées à un traitement thermique suivi d'une pyrolyse à haute température. Une étude sur l'évolution structurale de ces (nano)composites est présentée, notamment avant et après implantation d'hélium.

**Le quatrième chapitre** consiste à travailler la chimie de précurseurs moléculaires à base de titane pour synthétiser des polytitanocarbosilanes dit à source unique. Des caractérisations par RMN solide sont notamment menées. Ces polytitanocarbosilanes conduisent par traitements thermiques à des (nano)composites renfermant des nanocristaux de carbure de titane dans une phase amorphe ou cristallisé de carbure de silicium sans phases secondaires comme identifiées dans le chapitre III. Des objets massifs sont obtenus par compactage à chaud des polymères. Cette mise en forme permet d'étudier leur comportement après implantation d'hélium. Une étude de leurs propriétés optiques est également menée.

**Le cinquième chapitre** est consacré à l'élaboration de (nano)composites de type Si-N-M (M=Ti, Zr) à partir de différentes formulations de polymétallocarbosilazane. Les synthèses sont suivies par RMN solide et spectroscopie IR-TF et notre objectif a été d'étudier l'effet de la structure des polymères sur leur comportement à la pyrolyse et les propriétés des (nano)composites finaux. L'évolution structurale des (nano)composites est suivie par diffraction des rayons X et une analyse des propriétés optiques a permis d'évaluer le potentiel de ces matériaux comme récepteur solaire.

---

# CHAPITRE I

## ÉTAT DE L'ART



# Table des matières

<b>I. 1. Enjeux et intérêts des matériaux céramiques</b>	<b>21</b>
I.1.1. Classification des céramiques	21
I.1.2. Structure cristallographique des carbures et nitrures métalliques	23
I.1.3. Propriétés chimiques et physiques	24
I.1.4. Effets de l'oxydation	27
<b>I. 2. Les nanocomposites</b>	<b>30</b>
I.2.1 Généralités-Définitions	30
I.2.2 La classification et les propriétés des nanocomposites	31
I.2.3 Les procédés d'élaboration des nanocomposites céramiques	32
<b>I. 3. La voie des polymères précéramiques</b>	<b>34</b>
I.3.1 La voie « polymère précéramique »	34
I.3.2 La synthèse des polymères précéramiques	35
<i>i</i> Les polycarbosilanes	36
<i>ii</i> Les poly(carbo)silazanes	37
I.3.3 La mise en forme des polymères	38
<i>i</i> . Procédé de moulage	39
<i>ii</i> . Procédé de pressage à chaud uniaxial	39
I.3.4 La conversion du polymère en céramique	40
I.3.5 Les applications	42
<b>I. 4. Les nanocomposites par la voie des polymères précéramiques : Les systèmes Si-C-M et Si-N-M</b>	<b>44</b>
I. 4.1 Approche par ajout de charges	44
<i>i</i> . Descriptif du procédé	44
<i>ii</i> . Les systèmes Si-C-Ti	45
I. 4.2 Précurseurs à « source unique »	45

<i>i.</i>	<i>Descriptif du procédé</i>	45
<i>ii.</i>	<i>Les polymétallo(carbo)silanes comme précurseur de Si-C-M (avec M = Ti, Zr, Hf)</i>	46
<i>iii.</i>	<i>Les polymétallo(carbo)silazanes comme précurseur de Si-N-M (avec M = Ti, Zr, Hf)</i>	48
<b>I. 5.</b>	<b>L'énergie nucléaire et la problématique des matériaux</b>	<b>50</b>
I.5.1	La technologie des réacteurs de quatrième génération	50
I.5.2	Matériaux de structure des gaines à combustible	53
<b>I. 6.</b>	<b>Les absorbeurs solaires pour les centrales solaires à concentration</b>	<b>58</b>
I.6.1	Les centrales solaires à concentration	58
I.6.2	Les surfaces sélectives	59
<b>I. 7.</b>	<b>Conclusion bibliographique</b>	<b>62</b>

### I. 1. ENJEUX ET INTERETS DES MATERIAUX CERAMIQUES

Les céramiques non-oxydes telles que les carbures et (carbo)nitrures (=nitrures et carbonitrures) et leurs dérivés nanocomposites présentent un grand potentiel en tant que matériaux de structure notamment pour des applications à hautes températures du fait de leur propriétés mécaniques, thermiques et chimiques élevées. La synthèse de ces céramiques et nanocomposites par la récente voie des polymères précéramiques permet de concevoir des matériaux quasiment à façon. Ce chapitre bibliographique consacre une première partie sur la synthèse et les propriétés des carbures et (carbo)nitrures des métaux de transition comme le titane et le zirconium. Ces mêmes compositions « encapsulées » à l'échelle nanométrique dans des matrices SiC, SiCN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forment des nanocomposites. Les nanocomposites seront définis et les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux seront détaillées. Une attention particulière sera portée aux nanocomposites élaborés par deux stratégies basées sur la voie des polymères précéramiques. Cette méthode de synthèse de céramique sera détaillée et discutée et sa mise en œuvre pour élaborer des nanocomposites sera notamment décrite. La dernière partie de ce chapitre se consacrera aux applications des carbures et (carbo)nitrures à base de Ti, Zr et Si comme matériaux de structures (les gaines à combustibles des réacteurs de quatrième génération) et comme récepteur pour la conversion d'énergie solaire en électricité.

#### I.1.1. Classification des céramiques

*« Article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur »<sup>[1]</sup>*

Cette définition donnée aux céramiques rend compte du caractère réfractaire de ces matériaux et permet de les classer en fonction de leurs applications artisanales (poterie), domestiques et techniques. Elles s'obtiennent toutes sous forme massive par l'action d'une forte chaleur, combinée ou non à une pression extérieure, qui va transformer la masse de poudre initiale en un solide continu et cohérent. Les céramiques techniques traitent des applications industrielles, ainsi les propriétés physiques spécifiques tendent toujours à être optimisées. Ces céramiques réfractaires se déclinent sous formes généralement d'oxydes mais on trouve de plus en plus de céramiques de type non-oxydes comme les carbures, et les nitrures, (figure I.1).

Parmi les céramiques non-oxydes, les plus courantes sont les carbures tels que SiC, les carbures des métaux de transition TiC, ZrC, HfC ainsi que V<sub>x</sub>C, Ta<sub>x</sub>C, W<sub>x</sub>C et les nitrures tels que Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,

BN, AlN, TiN,... Dans l'ensemble, ces matériaux vont présenter une grande dureté ( $B_4C$ , TiC, SiC, ...), une faible ténacité, une très bonne résistance à la corrosion et à l'usure et une conductivité thermique élevée. La plupart de ces propriétés s'expliquent par la nature de leur liaison chimique, essentiellement covalente.

Céramiques Techniques	Vitrocéramiques	
	Oxydes	$Al_2O_3$ , $UO_2$ , $ZrO_2$
	Carbures	TiC, SiC, $B_4C$
	(Oxy)nitrures	SIALON, $Si_3N_4$
	Bromures	$TiB_2$ , $ZrB_2$
	Composites	

Figure I.1 : Les catégories de céramiques techniques

La figure I.2 présente les propriétés thermiques et mécaniques de ces céramiques non-oxydes comparativement aux autres types de matériaux comme les métaux, et la figure I.3, propose un classement de ces matériaux en fonction de la nature de leur liaison.

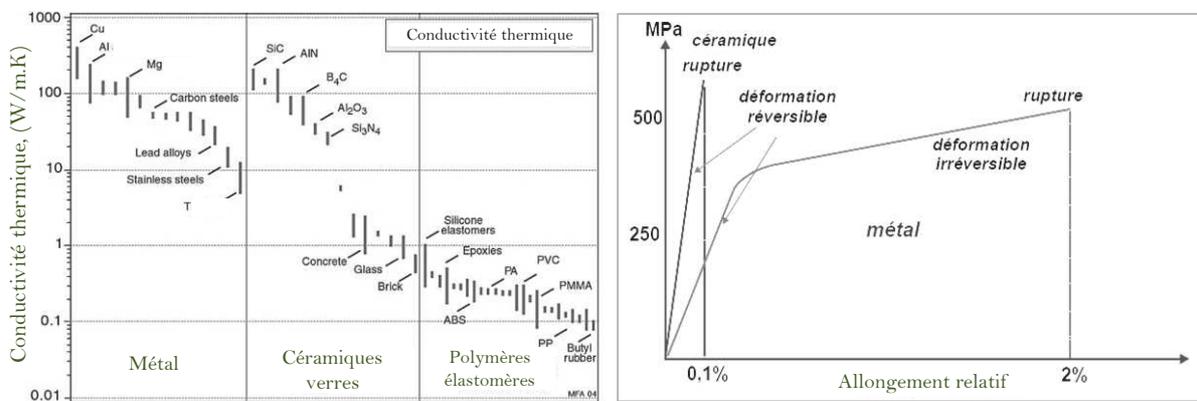


Figure I.2 : Conductivité thermique et comportement mécanique des matériaux <sup>[2,3]</sup>

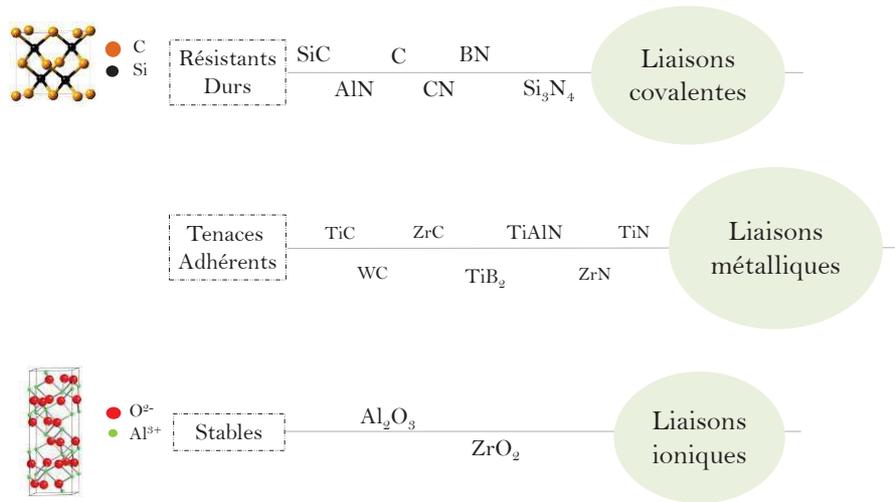


Figure I.3 : Classement des matériaux en fonction de leurs liaisons chimiques <sup>[4-7]</sup>

Parmi ces céramiques, les **carbures et (carbo)nitrures (nitrures+carbonitrures) des métaux de transition comme le titane (Ti) et le zirconium (Zr) font l'objet de notre étude**. Trois familles particulières de céramiques : Les carbures et (carbo)nitrures métalliques de type MC, MN et MCN (M = Ti, Zr).

Les carbures, nitrures et carbonitrures de titane et de zirconium présentent pour la plupart des propriétés recherchées pour les applications mises en œuvre dans la présente thèse. Elles sont décrites ci-dessous après une description de la structure cristallographique de ces composés.

### I.1.2. Structure cristallographique des carbures et nitrures métalliques

Les carbures et nitrures de titane et de zirconium présentent une structure cubique dans laquelle les atomes de métal (ici le titane, fig. I.4, tableau I.1) forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes de carbone ou d'azote occupant les sites interstitiels octaédriques. La structure cristalline est cubique à faces centrées correspondant à celle du sel de chlorure de sodium (figure I.4).

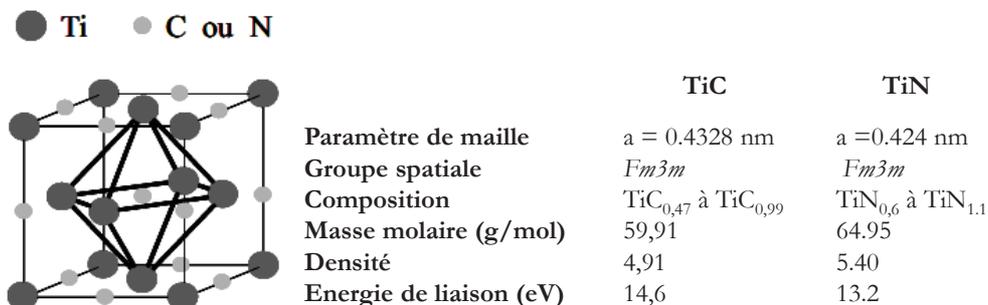


Figure I.4 : Structure cristalline des carbures et nitrures de titane <sup>[8,9]</sup>

Métal	Structure du métal pur	Rayon métallique (μm)	Structure du carbure métallique
Titane (Ti)	Hexagonale compact	147	Cubique faces centrées
Zirconium (Zr)	Hexagonale compact	160	Cubique faces centrées

Tableau I.1 : Caractéristiques des structures cristallines des carbures TiC et ZrC<sup>[9]</sup>

Le TiC et le TiN sont classés comme étant des matériaux à liaisons métalliques. Néanmoins, ils possèdent un degré de liaison covalente (liaisons Ti-C, Ti-N et Ti-Ti) résultant de l'interaction entre l'état 2p du carbone et de l'azote et l'état d du titane est plutôt covalent et métallique du fait du transfert d'électrons du métal vers le carbone ou l'azote. Dans les carbonitrides, des atomes d'azote (N) occupent la position des atomes de carbone d'origine (C) dans le réseau TiC pour former des composés complexes par exemple le système  $TiC_xN_y$  où la proportion d'atomes varie entre deux modèles idéaux  $TiC_{0.5}N_{0.5}$  et  $TiC_{0.3}N_{0.7}$ .<sup>[8-11]</sup>

### I.1.3. Propriétés chimiques et physiques

Le caractère covalent des carbures et nitrures de titane rend compte d'une dureté élevée (tableau I.2) leur permettant d'être utilisés comme outils tranchants ou vêtements de protection<sup>[9-12]</sup> alors que le caractère métallique des liaisons Ti-Ti induit une conductivité électrique et thermique assez élevée (fig.I.5) pour ces matériaux. Ces matériaux possèdent un très haut point de fusion (tableau I.3) et sont chimiquement inertes.

Carbures	Dureté Vickers (Gpa)	Module d'Young (Gpa)	Module de cisaillement (Gpa)
TiC	28-35	410-510	186
ZrC	25.9	350-440	172

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques des carbures de titane et de zirconium

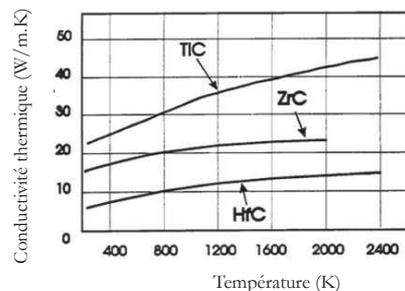


Figure I.5 : Conductivité thermique des carbures<sup>[9]</sup>

Matériaux	Volume massique (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (°C)	Chaleur spécifique à 25°C (J/mol.K)	Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)	Résistivité électrique à 20°C (μΩ.cm)
Ti	4,54	1660	25,05	21,9	43
Zr	6,51	1850	26,05	22,7	43
TiC	4,91	3067	33,8	21,0	68
ZrC	6,59	3420	37,8	20,5	43
TiN	5,40	2950	33,74	19,2	20-25
ZrN	7,32	2980	40,39	20,5	7,21

Tableau I.3 : Propriétés des carbures et nitrures de métaux de transitions <sup>[8,9]</sup>

Les composés issus du mélange de carbures et de nitrures métalliques ne sont pas beaucoup étudiés, pourtant certaines données présentent ces systèmes ternaires comme ayant des propriétés supérieures face aux systèmes binaires, comme cet exemple présenté à la figure I.6 : la dureté des matériaux est analysée par le test de Vickers.

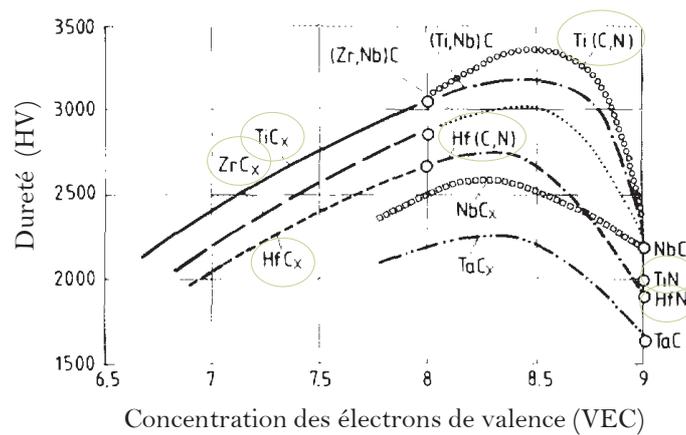


Figure I.6 : Micro dureté des carbures, carbures mixtes et carbonitrures en fonction de la concentration des électrons de valence pour des revêtements

Le matériau TiC présente une dureté d'environ 26 GPa alors que celle de TiCN atteint environ 31 GPa. La dureté des carbures et carbonitrures de zirconium varient de 19,6 GPa pour le système binaire à 31,3 GPa pour le système ternaire. <sup>[13-14]</sup>

Le cas particulier des phases MAX

Dans les années 1960, Jeitschko, Nowotny et Benesovsky<sup>[15,16]</sup> découvrirent de nouveaux systèmes ternaires basés sur les métaux de transition. Plus de 100 nouveaux carbures et nitrures ont été synthétisés. Ils portèrent le nom de phase de Hägg.<sup>[17]</sup> Il a fallu attendre les années 90 pour que des chercheurs portent à nouveau leur attention sur ces systèmes. Ce nouvel intérêt est marqué par les travaux de Barsoum et El-Raghy<sup>[18]</sup> qui synthétisaient des phases pures de  $Ti_3SiC_2$ , et le système  $Ti_4AlN_3$  de propriétés similaires.

Les phases  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1,2,3$ ) sont des structures cristallines hexagonales dont la structure ternaire se compose de carbure et/ou de nitrure (X) associé à un métal de transition (M) et d'un élément du groupe A présenté sur le tableau périodique sur la figure I.7 ci-dessous.

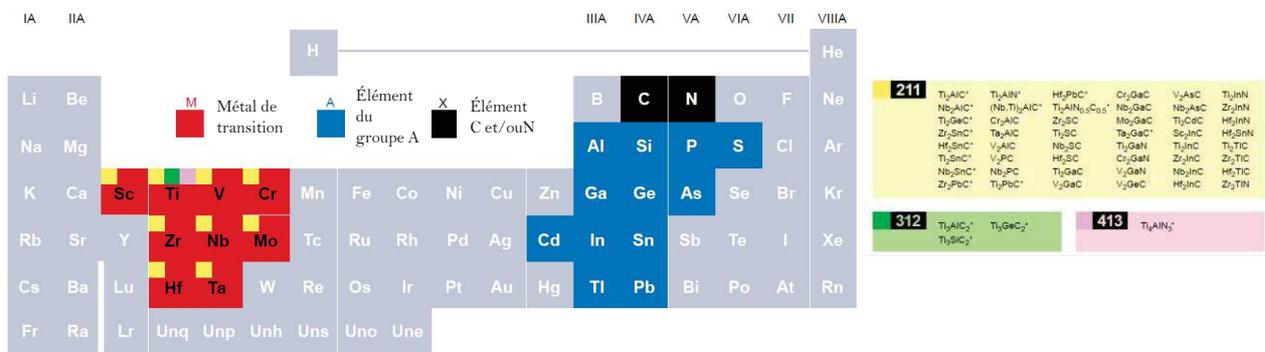


Figure I.7 : Nomenclature des phases MAX<sup>[19]</sup>

Trois structures les plus connues sont à base de carbure et de nitrure de titane et d'aluminium  $TiAlC$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$ . De nos jours plus de 50 phases MAX sont connues dont la plupart se trouvent répertoriées dans la classe 211.

Les phases MAX de formule  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2,3$ ) se divisent donc en trois classes en raison de leur stœchiométrie 211 ( $n=1$ ), 312 ( $n=2$ ), 413 ( $n=3$ ). Ces trois structures hexagonales se composent d'un octaèdre  $M_6X$  par exemple  $Ti_6C$  entrelacé par des couches d'élément A comme Si ou Ge. Elles se différencient par le nombre de couches métalliques M séparées par les couches A. Dans les phases 211, il y a deux couches, dans les phases 312 trois couches et dans les phases 413 quatre couches. Les octaèdres  $M_6X$  sont des systèmes binaires carbures et nitrures MC et MN. Le métal M occupent deux sites différents dans les phases 312 et 413, adjacents ou non à la couche A (figure I.8).<sup>[18-24]</sup>

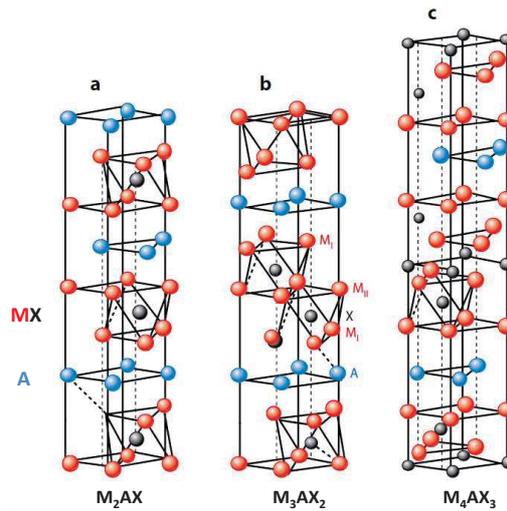


Figure I.8 : Cellules unitaires des phases MAX (a) 211, (b) 312 et (c) 413 <sup>[19]</sup>

Beaucoup de phases MAX sont des conducteurs électriques, les systèmes comme  $Ti_2AlC_2$  et  $Ti_3SiC_2$  sont même deux fois supérieurs au titane métallique ( $2.34 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) atteignant des valeurs de 30-40 W/m.K. La déformation plastique des métaux nommée dislocation se retrouve dans les phases MAX. Ce phénomène physique est dû aux Kink Bands (IKBs) ou « bandes de froissures », absent pour des matériaux cassant et présent chez les lamellaires, qui permet de rendre la déformation des phases MAX réversible. <sup>[21-24]</sup>

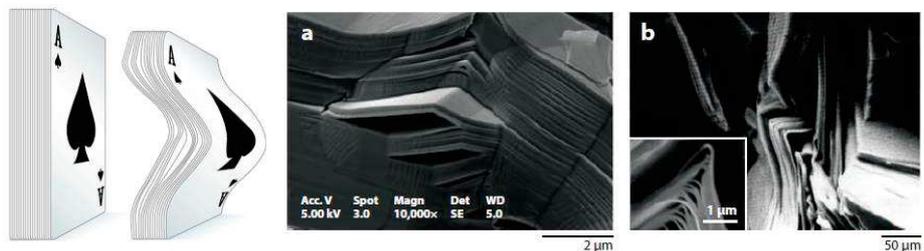


Figure I.9 : Froissures typiques et décollements d'une surface fracturée de  $Ti_3SiC_2$  <sup>[24]</sup>

#### I.1.4. Effets de l'oxydation

De nombreuses recherches mettent en évidence l'oxydation des carbures métalliques notamment de zirconium  $ZrC$ . <sup>[25-38]</sup> Ces études traitent des poudres, de monocristaux ou encore de poudres frittées pour des températures de 400 à 1500°C sous pression partielle d'oxygène de 0 à 80kPa. Les oxydes  $ZrO_2$  sont très stables à température ambiante aussi bien qu'à haute température. L'utilisation du  $ZrC$  est limitée pour des températures au-dessus de 450°C due à une oxydation importante qui débute dès 300°C avec une pression partielle d'oxygène entre 0.66 et 39.5 kPa. Shimada et *al.* <sup>[27, 32, 38]</sup> suggèrent une oxydation rapide conduisant à la formation de  $ZrC_xO_{1-x}$ , suivie par un changement de mécanisme vers 470°C entraînant la formation de zircone cubique et de

microfissures. Shimada <sup>[37,38]</sup> souligne aussi la formation de carbone libre durant l'oxydation de ces carbures. Il propose alors ce mécanisme en deux étapes :

La première étape présente la formation de l'oxyde de carbure métallique



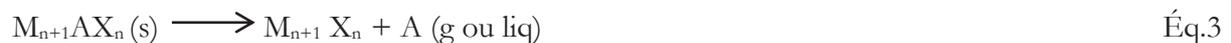
X augmente avec la quantité d'O<sub>2</sub> dissoute dans l'oxyde de carbure métallique, celui est saturé en oxygène pour  $x \approx 0,4$ , ce qui entraîne la formation de MO<sub>2</sub>:



Arun et al. <sup>[39]</sup> en 1990 présentent TiC > HfC > ZrC comme ordre de résistance à l'oxydation de ces carbures à 1000°C. Stewart et al. <sup>[40]</sup>, en 1967, découvrent les oxydes de titane formés en dessous de 400°C pour la phase anatase et au-dessus de 600°C pour la phase rutile.

Les nitrures métalliques ne présentent pas de meilleures résistances face à l'oxydation en prenant pour exemple le nitrure de titane qui s'oxyde dès 500°C. Les phases MAX quant à elles, résistent à de hautes températures pouvant atteindre les 1500°C sous atmosphère inerte <sup>[41]</sup> et les phases contenant du titane sont stables au-dessus de 2200°C. Mais dès 1000°C sous environnement oxydant les phases MAX forment des oxydes qui dépendent de leur composition chimique par exemple TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CO...

Les phases MAX se décomposent en suivant cette réaction définie par l'équation Éq.3 :



Celle-ci est définie en prenant comme exemple Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sur la figure I.10 : <sup>[23]</sup>

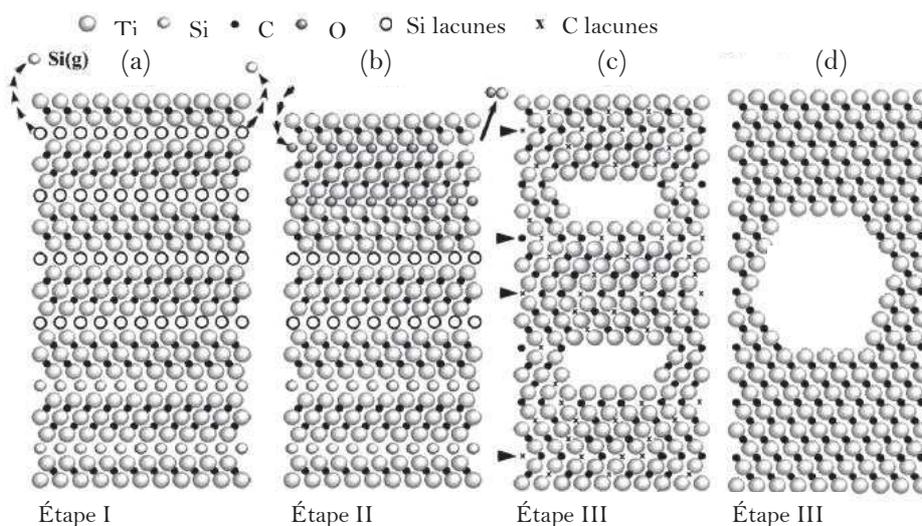


Figure I.10 : Décomposition de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à haute température sous oxygène

La décomposition thermique (figure I.10) est initiée par la perte de l'élément A ici le silicium vers 1000-1100°C. La seconde étape montre l'évaporation d'oxyde de silicium par la présence d'oxygène en quantité élevée.

La troisième étape est marquée par des réactions de redistribution du carbone impliquant la formation de  $TiC_{0.67}$ . A dessus de 1300°C, la recristallisation de  $TiC_{0.67}$  marque la dernière étape de décomposition de  $Ti_3SiC_2$  accompagnée de l'augmentation de la taille des pores.

**Les conséquences néfastes liées à l'oxydation des carbures et nitrures métalliques, essentiellement ceux à base de titane et zirconium peuvent être atténuées ou supprimées en choisissant « d'encapsuler » ces carbures et nitrures métalliques dans des matrices réfractaires résistantes à l'oxydation.** Ces matrices réfractaires comme le carbure de silicium peuvent même servir de barrière protectrice durant une oxydation passive.<sup>[42]</sup> La combinaison de deux phases, l'une étant préférentiellement nanométrique, conduit aux **nanocomposites**. Ils sont décrits dans le paragraphe suivant.

I.2.1 Généralités-Définitions

C'est en 1980, que le terme de nanocomposite est apparu, utilisé notamment dans les travaux de Roy et Komarneni <sup>[43-47]</sup> pour décrire l'hétérogénéité dans les matériaux élaborés par la voie sol-gel. Une dizaine d'années plus tard, le concept de nanocomposite est adopté par Niihara pour définir la structure des composites céramiques nanostructures. <sup>[48]</sup>

Un matériau composite est constitué de deux phases, une matrice et un renfort ou une charge (figure I.11), dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède.

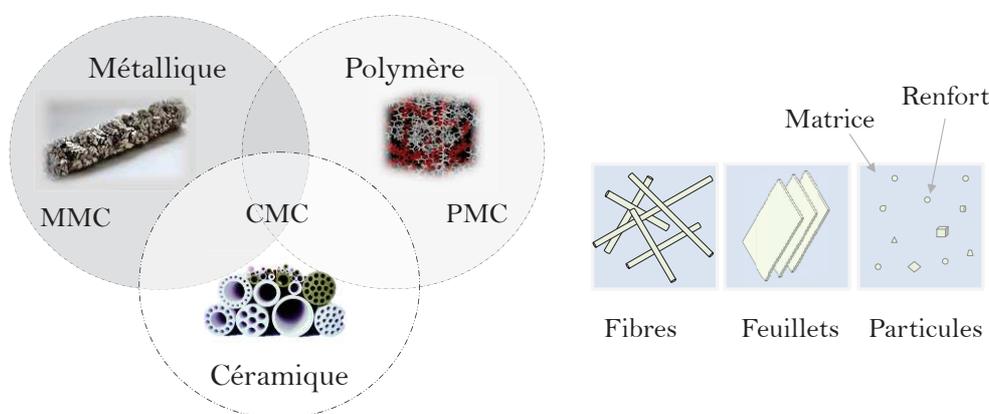


Figure I.11 : Représentations schématiques des différentes matrices et renforts

Une classification des composites peut être réalisée en fonction de la nature de la matrice :

- Les composites à matrice polymère NCMP (domaine d'utilisation : 200 à 300°C)
- Les composites à matrice métallique NCMM (domaine d'utilisation : jusqu'à 600°C)
- Les composites à matrice céramique NCMC (domaine d'utilisation : jusqu'à 1000°C)

Les nanocomposites se différencient des composites par la taille nanométrique des renforts, qu'ils soient fibreux ou encore particuliers. Les nanocomposites représentent par conséquent l'assemblage de deux phases : une charge ou renfort dont au moins une des trois dimensions est de l'ordre du nanomètre (typiquement 1 à 100 nm) et une matrice dans laquelle les nano-renforts de taille régulière sont distribués de façon homogène. Lorsque les dimensions du renfort atteignent l'échelle du nanomètre, les interactions aux interfaces des phases sont largement améliorées et cela favorise l'amélioration des propriétés finales des nanocomposites. Dans ce contexte, le nanocomposite dans lequel un matériau liant (la matrice) entoure complètement un nanomatériau de renfort (nanofibres, nanoparticules, nanocristaux...) est celui qui peut être

considéré comme un véritable composite. Les nanocomposites ont ainsi émergé comme une alternative de choix pour s'affranchir notamment des inconvénients liés aux composites (avec renforts micrométriques, i.e., fibres,...) et des céramiques monolithes, tout en posant un nouveau challenge lié à la préparation et au contrôle de la composition élémentaire et de la stœchiométrie de la phase nanométrique.

### I.2.2 La classification et les propriétés des nanocomposites

Niihara<sup>[48]</sup> (fig. I.12) distingue les nanocomposites de type intragranulaire, intergranulaire, ou mixte (dans ces trois cas on se réfère à la distribution d'une phase nanométrique minoritaire (le renfort) vis-à-vis d'une phase majoritaire micrométrique (la matrice)), et des composites constitués de deux phases d'échelle nanométrique pour lesquels il peut y avoir ou non percolation. Enfin, la plupart du temps, on trouve des matrices amorphes enrobant des précipités nanométriques

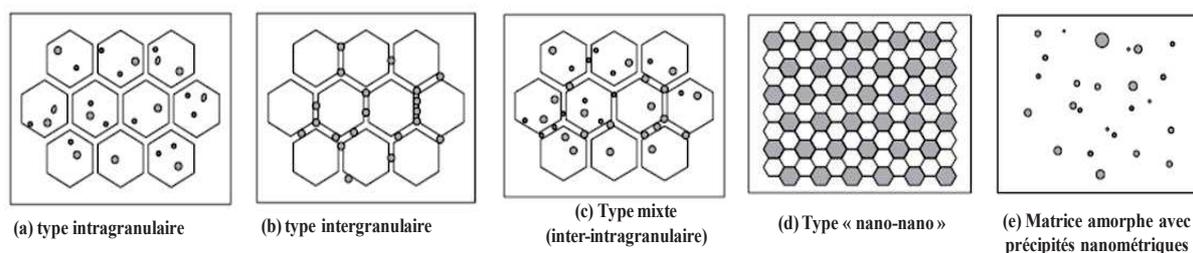


Figure I.12 : Distributions des nanorenforts <sup>[48]</sup>

La classification des nanocomposites peut aussi être fondée sur la dimensionnalité (0, 1, 2 ou 3 dimension) de la phase nanométrique, i.e., nanoparticules, nanoaiguilles, nanofibres, nanofeuillets, distribuée dans la matrice.

En raison de leur faible taille (quelques nanomètres), de la quasi-absence de défaut dans la nanocharge et du haut rapport surface/volume, les propriétés mécaniques du nanocomposite sont considérablement améliorées par rapport à son analogue composite. Par ailleurs, **la nature amorphe de la matrice permet de « noyer » la propagation des fissures lorsque le matériau est sollicité mécaniquement.** Enfin, en fonction de la nature de la nanocharge, des propriétés plus spécifiques telles que la conductivité thermique peuvent être proposées. Les propriétés de ces matériaux vont dépendre de différentes variables telles que la dimension, la taille, la forme et l'orientation des nanocharges ainsi que des interactions avec la matrice. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite à matrice polymère (fig. I.13), les propriétés électriques et optiques peuvent être améliorées grâce à l'ajout de nanoparticules. Les nanoparticules créent des chemins préférentiels au sein de la matrice. Par conséquent, du fait de leur petite taille et de leur faible

distance entre particules, le volume reste constant et la percolation à faible fraction volumique entraîne une conductivité électrique élevée.

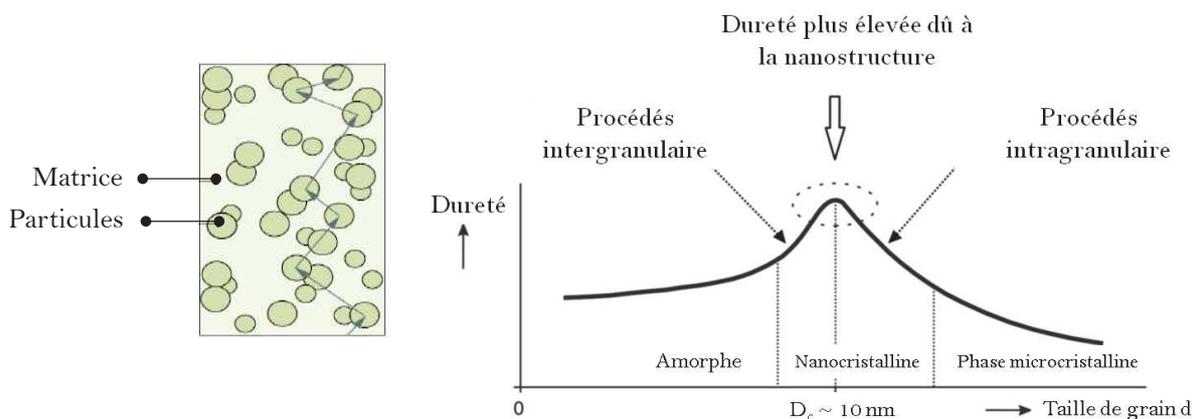


Figure I.13 : Percolation électrique et illustration schématique de la dureté d'un revêtement en fonction de la taille de grains <sup>[49,50]</sup>

Un autre exemple sur cette même figure (figure I.13) met en évidence que la nanostructure dominante composée de grains de petite taille permet une augmentation de la dureté au sein des matériaux. Sur cette courbe, pour une valeur critique  $D_c$  de taille de grain (10 nm), la valeur maximale de la dureté est atteinte.

Pour les nanocomposites à matrice céramique qui font l'objet de la présente étude, les propriétés attendues vont dépendre des propriétés des constituants des phases, de leur quantité et d'autres facteurs comme la géométrie des charges et leur dispersion et surtout du procédé d'élaboration utilisé. Le choix d'une mise en forme, la nature des charges pour des propriétés spécifiques ou encore un contrôle de la composition vont influencer le choix du procédé.

### I.2.3 Les procédés d'élaboration des nanocomposites céramiques

Une large variété de techniques a été employée.<sup>[51]</sup> Leur élaboration fait appel à différentes technologies de mise en forme en fonction de la nature des inclusions et de la matrice. Les nanorenforts sont soit incorporés (i.e., nanofils ou nanoparticules) dans la matrice à travers différents procédés ou soit formés (nanocristaux) de façon « *in-situ* » dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés (mécaniques, optiques...). Deux grandes classes de procédés sont ainsi distinguées : (i) la synthèse par mélange et (ii) la voie *in-situ* (tableau I.4).

Procédé	Système	réf
Poudres (broyage mécanique)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC *	52,53
Sol-gel	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC *,**	54,69
Pressage à chaud	SiC/CNT *	70
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou Spray pyrolyse	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT *,**	71,72
Décomposition catalytique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT *	73
Procédé solvothermal	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CNT *	74
Polymères précéramiques (PDC)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC/SiCN *,**	75-79

Tableau I.4 : Procédés d'élaboration des nanocomposites à matrice céramique \* par mélange \*\* voie *in-situ*

Dans la présente thèse, nous avons fait appel aux deux approches pour générer des nanocomposites. Quelle que soit la méthode employée, **les points clés de la préparation de ces nanocomposites concernent le contrôle de la nanostructuration et la stabilité des nanostructures dans les conditions d'usage.** Une sélection rigoureuse du procédé doit être effectuée dans la chaîne de conception-caractérisation-application des nanocomposites. Dans le tableau I.4, la voie « polymère précéramique » ou *Polymer-Derived Ceramics* (PDCs en anglais) est une méthode de choix pour la fabrication de nanocomposites céramiques de type non-oxyde. Il s'agit d'une approche chimique qui permet une élaboration à des températures inférieures à celles des procédés conventionnels et qui ne nécessite pas d'agents de frittage dans le cas de l'élaboration de pièces. La voie « polymère précéramique » a donc été mise en œuvre dans le présent travail pour élaborer des (nano)composites<sup>1</sup> dans lesquels des carbures et (carbo)nitrures métalliques (Ti, Zr) sont dispersés dans des matrices SiC, SiCN ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette méthode est décrite dans le paragraphe suivant.

<sup>1</sup> Il faut préciser que dans les chapitres II à V, c'est le terme « (nano)composite » que nous emploierons à la place de « nanocomposite » car pour certaines composites, le matériau formé s'apparente plutôt à un composite. Ainsi le terme « (nano)composite » englobe à la fois les composites et nanocomposites

I. 3. LA VOIE DES POLYMERES PRECERAMIQUES

Depuis les années 1960, les céramiques à base de silicium telles que SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiCN ont été élaborées à partir de polymères à base de silicium. Dans les années 1960, Ainger et Herbert<sup>[80]</sup>, Chantrell et Popper<sup>[81]</sup> reportaient des céramiques non-oxydes à partir de précurseurs moléculaires. Dix ans plus tard, Verbeek et son équipe<sup>[82-84]</sup> présentaient pour la première fois, une transformation de polymère de polysilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes en fibres céramiques de petit diamètre pour des applications à haute température. La voie PDCs a connu des progrès significatifs grâce à Fritz et Raabe<sup>[85]</sup> ainsi que Yajima et *al.*<sup>[86,87]</sup> qui réalisèrent la synthèse des matériaux céramiques SiC par la thermolyse de polycarbosilanes (figure I.14).

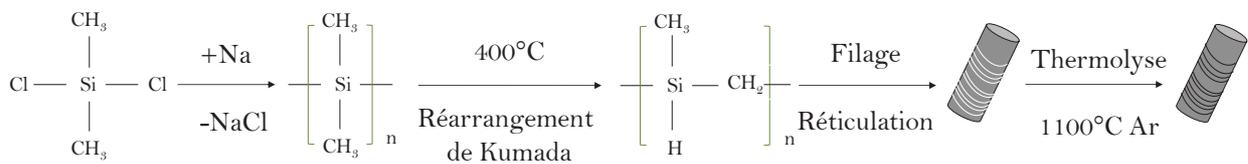


Figure I.14 : Procédé Yajima<sup>[86,87]</sup>

La voie « polymère précéramique » est un procédé chimique qui permet donc la production à partir de polymères précéramiques de structures de formes différentes et contrôlées. Elle permet la préparation de céramiques non oxydes destinées principalement à des applications à haute température ou en environnement agressif.

I.3.1 La voie « polymère précéramique »

Cette méthode non-conventionnelle d'élaboration de matériaux se fait en quatre étapes (figure I.15), de la synthèse à la mise en forme du polymère jusqu'à sa transformation en céramique.<sup>[88, 89]</sup>

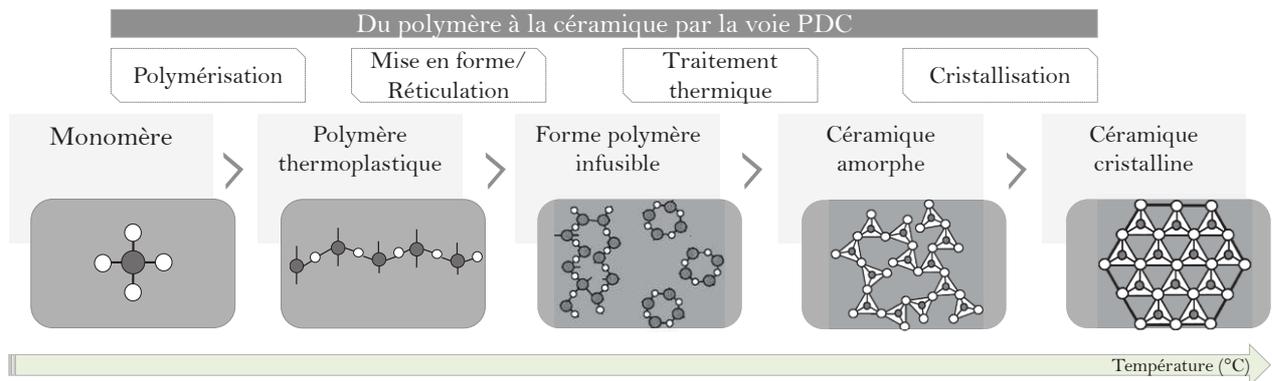


Figure I.15 : Conversion d'un polymère en céramique par la voie des polymères précéramiques

Le polymère obtenu à partir de précurseurs moléculaires commerciaux ou synthétisés, solide ou liquide, peut posséder des propriétés rhéologiques adaptées à une mise en forme. L'étape de mise

en forme peut être accompagnée ou suivie d'une réticulation du polymère à des températures faibles pour qu'il puisse subir sans dépolymérisation des traitements ultérieurs à plus hautes températures. Lors de la dernière étape, le polymère se converti en céramique par pyrolyse soit sous forme amorphe, soit cristallisée à plus haute température

### I.3.2 La synthèse des polymères précéramiques

La première étape consiste à synthétiser un précurseur moléculaire puis à effectuer sa polycondensation. Un des intérêts de la technique réside dans la possibilité d'ajuster la composition et la structure des polymères, et ainsi leur viscosité, permettant leur mise en forme à l'état fondu ou en solution. La synthèse de polymère se présente donc comme une étape clé où un contrôle de la microstructure entraîne la composition de la céramique finale. Ainsi les propriétés des matériaux peuvent être modifiées dans un premier temps par la structure du polymère précéramique en modifiant la nature des groupements de la chaîne (X) et latéraux (R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>) liés au silicium dans le cas d'un polymère organosilicié (fig I.16). [79, 90]

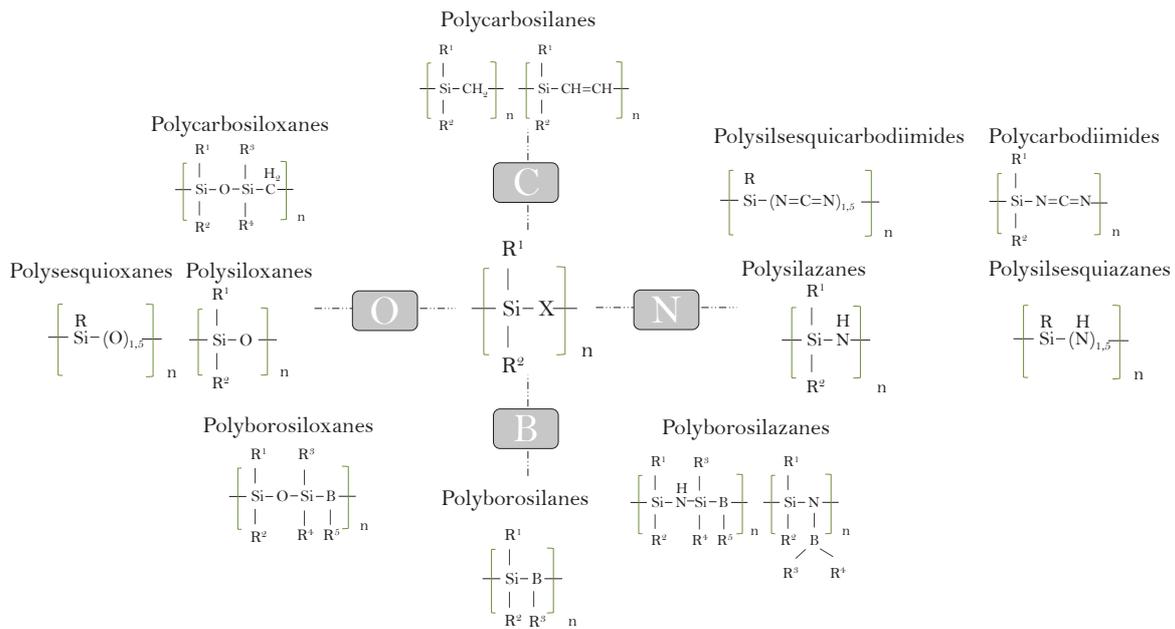


Figure I.16 : Principales classes de polymères autour du système Si-O-C-N-B, sources de céramiques

Ces polymères se convertissent en céramiques de types : SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiCO, SiCN. Les groupes latéraux vont permettre de modifier le rapport Si : C influençant ainsi la viscosité, la solubilité ou encore le rendement céramique des polymères. [91]

Les polymères précéramiques à base de silicium sont synthétisés la plupart du temps à partir de monomères chlorés de types chlorosilanes R<sub>x</sub>SiCl<sub>4-x</sub>, précurseurs de faible coût, disponibles et

chimiquement maîtrisables. La figure I.17 présente diverses synthèses de ces polymères à partir de chlorosilanes.<sup>[79]</sup>

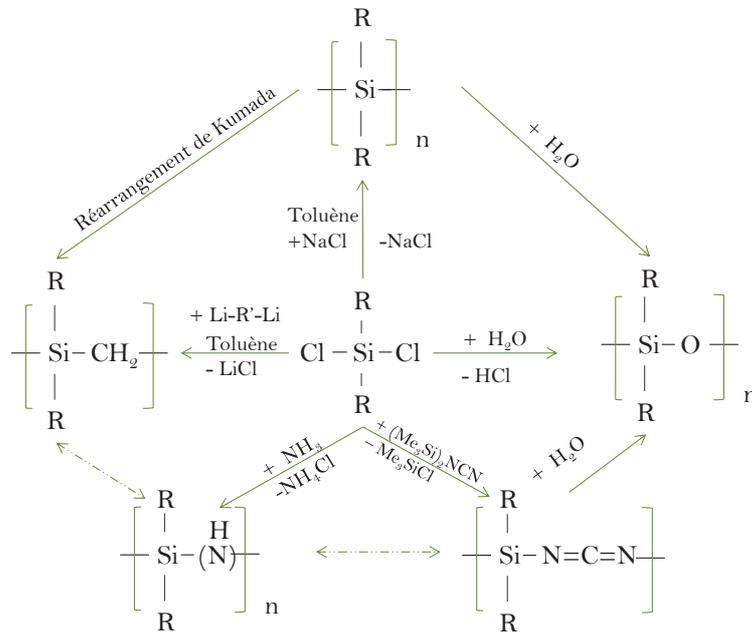


Figure I.17 : Synthèse de polymères siliciés à partir de précurseur chlorés

Ainsi pour que les polymères précéramiques engendrent des céramiques performantes, certaines spécificités devraient être acquises :

- Une masse moléculaire élevée afin d'augmenter le rendement céramique lors de pyrolyse ;
- Une solubilité possible et des propriétés viscoélastiques pour la mise en forme ;
- Une structure qui peut être réticulée grâce à des fonctions réactives garantissant un caractère thermodurcissable et de faibles défauts lors des traitements thermiques ;
- Une teneur faible en groupements organiques afin d'obtenir un rendement céramique élevé.

L'objectif est de rassembler le maximum de propriétés dans un seul polymère en faisant des compromis sur la composition ou la forme souhaitée. Les polymères précéramiques tels que les polycarbosilanes, et poly(carbo)silazanes à l'origine des céramiques SiC, SiCN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont privilégiés dans cette étude afin de réaliser des matrices « encapsulatrices ».

#### *i Les polycarbosilanes*

Les polycarbosilanes ou polysilanes représentent une des plus intéressantes classes des polymères précéramiques qui fait l'objet d'études toujours plus poussées, optimisant la synthèse des polymères par des études portées sur l'élaboration de précurseurs de carbure de silicium. Ces céramiques sont sollicitées dans de nombreux domaines d'applications telles que les fibres SiC Nicalon<sup>TM</sup> ou

Tyranno™ issues des travaux de Verbeek et Yajima.<sup>[82,83,86,87]</sup> Comme vu précédemment figure I.14, la première et la plus célèbre approche pour synthétiser la céramique SiC via le polymère PCS est le procédé Yajima mais d'autres voies de synthèses par polycondensations de chlorosilane, par des réactions d'hydrosilylation ou encore polymérisation par ouverture de cycle... sont des alternatives intéressantes pour concevoir d'autres polymères.<sup>[90]</sup>

Dans cette classe de matériau le PCS pyrolysé sous atmosphère inerte conduit donc à la formation de SiC présentant un excès de carbone, tandis que le polyméthylsilane ou PMS, conduit à un excès de silicium.<sup>[92-95]</sup> L'excès de ces deux éléments inhibe les propriétés thermomécaniques en diminuant leur stabilité face à l'oxydation en température. De ce fait, les recherches se sont tournées vers l'élaboration d'une autre céramique stœchiométrique Si:C 1:1, dans un premier temps par pyrolyse de copolymère puis par l'utilisation d'un précurseur seul initié par Interrante et *al.*<sup>[96,97]</sup> Cependant la stœchiométrie n'est pas le seul critère pour l'élaboration d'une céramique performante. Une faible viscosité, une solubilité dans les solvants et un rendement céramique élevé font partie des caractéristiques attendues pour les polymères et les céramiques.

Dans cette présente thèse, nous avons travaillé avec l'allyhydridopolycarbosilane ou AHPCS. Une étude bibliographique est présentée au chapitre II et ses propriétés au chapitre III. Ce polymère est issu d'une modification d'un hydridopolysilane HPCS, dont un faible pourcentage (5-10%) d'atomes d'hydrogène des sites Si-H a été substitué par des groupements allyles. Ces groupements allyles jouent un rôle clé lors de l'étape de réticulation et permettant une augmentation du rendement céramique. L'AHPCS est à l'origine d'une céramique SiC amorphe à 1000°C et de structure cubique dès 1200°C.

### ii Les poly(carbo)silazanes

Les poly(carbo)silazanes sont des polymères dont les principaux constituants sont des atomes de silicium et d'azote alternés, utilisés afin de préparer des céramiques SiN ou SiCN sous forme de revêtements ou monolithes avec une excellente résistance face à l'oxydation, une dureté élevée et une stabilité thermique élevée face à la corrosion et aux UV.<sup>[98]</sup> Ces polymères peuvent être composés d'atomes d'hydrogène comme groupe secondaire tel que le perhydropolysilazane, ou contenir l'élément carbone. La figure I.18 présente trois exemples de poly(carbo)silazanes.

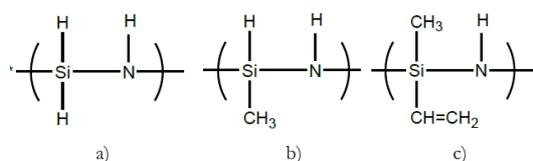


Figure I.18 : a) Perhydropolysilazane, b) Polyméthyl(hydro)silazane et c) Polyvinyl(méthyl)silazane

De manière générale, les poly(carbo)silazanes sont synthétisés par des réactions d'ammonolyses ou d'amminolyses sur des chlorosilanes comme schématisés sur la figure I.19 ci-dessous. [99,100]

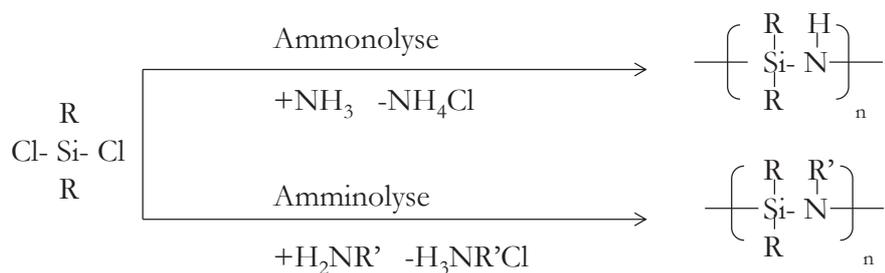


Figure I.19 : Synthèse de poly(organo)silazane à partir d'un chlorosilane

De nombreuses recherches ont permis de mettre en évidence l'importance de modifier les groupements sur les atomes de silicium et d'azote afin d'obtenir une réticulation efficace. L'influence de la structure chimique des poly(carbo)silazanes sur le rendement céramique après pyrolyse a été étudiée par Lücke et *al.* [101]. Ces travaux ont montré que les polymères non ramifiés présentaient un rendement très faible en raison de l'évaporation d'oligomères ( $T^\circ < 300^\circ\text{C}$ ), tandis que pour ceux ramifiés, le rendement en céramique variait entre 50 et 77% et augmentait avec le taux de groupements vinyles. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à la chimie de trois poly(carbo)silazanes, le perhydropolysilazane PHPS, le polyméthylsilazane PMSZ et un troisième, un copolymère l'HTT1800, présentant des fonctions vinyles et méthyles. L'influence de la nature de ces polymères sera étudiée dans le chapitre V.

### I.3.3 La mise en forme des polymères

Les propriétés telles que la solubilité, l'infusibilité, le degré de réticulation et le comportement rhéologique du polymère vont influencer cette étape de mise en forme. On adopte la chimie des polymères au procédé de mise en forme mis en œuvre. En principe, les polymères précéramiques peuvent être traités ou mis en forme à l'aide de techniques conventionnelles telles que la pyrolyse infiltration (PIP), l'injection, le moulage, l'enrobage de solvant, l'extrusion, ou le transfert de résine de moulage (RTM). Dans le cas de polymères liquides solubles ou fusibles, des fibres, des revêtements, des films pourront être obtenus à partir de procédés liquides comme le spray ou « dry ou melt –spinning ». Des polymères réticulés et plastiques à chaud permettront de préparer des objets massifs par pressage à chaud. Une fois formés, les objets fabriqués à partir de ces polymères peuvent ensuite être convertis en composants céramique par chauffage à des températures élevées. La figure I.20 ci-dessous reporte des exemples de techniques de mise en forme afin d'obtenir divers matériaux céramiques aux applications variées.

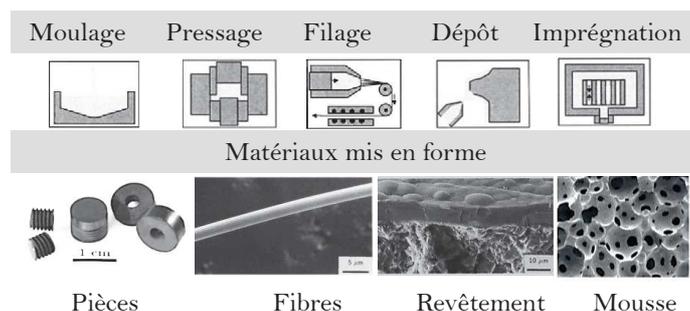


Figure I.20 : Différentes techniques de mise en forme aux applications variées [79,102-105]

Parmi ces méthodes, deux d'entre elles ont été mises en œuvre pendant cette thèse pour confectionner des matériaux sous forme de pièces. Il s'agit des procédés de moulage ou dit de *casting* et de pressage ou compactage à chaud utilisés pendant ou après l'étape de réticulation des polymères.

*i. Procédé de moulage*

Par le biais de ce procédé, il est possible d'élaborer des pièces céramiques à partir de polymères liquides. [106] Le principe consiste à confectionner un moule dans la géométrie désirée (figure I.21), à couler le polymère liquide dans ce moule étanche, à réticuler thermiquement le polymère pour obtenir une pièce solide qui sera alors démoulée. Une pyrolyse à haute température sous atmosphère inerte est alors réalisée.



Figure I.21 : Moule Teflon pour la préparation de pièce dense à partir de polymères liquides

*ii. Procédé de pressage à chaud uniaxial*

A la différence du premier procédé de mise en forme, celui-ci requiert une étape de réticulation partielle du polymère préalablement au pressage. Celle-ci doit rigidifier le réseau polymère en le laissant déformable plastiquement (figure I.22). La réticulation va dans un premier temps être suivie par une étape de broyage avant le pressage à l'aide de tamis. En effet la taille des grains peut avoir une influence sur la qualité et les propriétés finales, il est efficace dans un système pseudo-ductile.

[107]

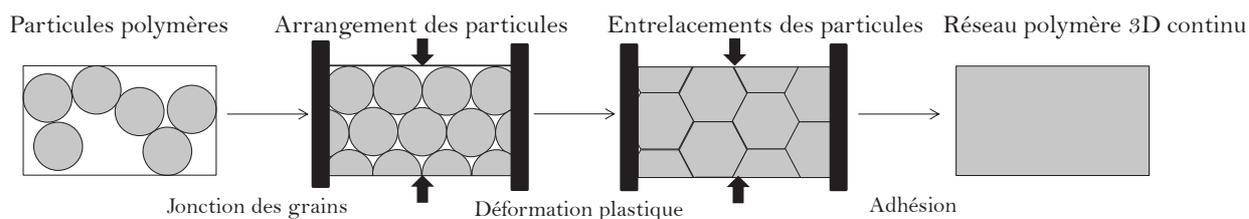


Figure I.22 : Schéma illustrant la densification d'une poudre sous pressage

En pressant, sur un seul axe de force, les grains vont s'arranger de manière à se consolider en garantissant une structure légèrement poreuse laissant s'échapper les gaz de pyrolyse et inhibant la formation de fissures. Ainsi la température et la pression sont des facteurs importants à étudier de manière à consolider les grains sans entrainer des fissures. Ils vont donc influencer les propriétés du monolithe comme la densité.

### I.3.4 La conversion du polymère en céramique

L'étape de réticulation pourrait être qualifiée comme une étape de pré-pyrolyse. Les chaînes du polymère vont former des liaisons supplémentaires par traitement thermique qui peut être associé à un effet chimique à travers l'utilisation d'atmosphères réactives comme l'ammoniac<sup>[108]</sup>. Elle peut se faire aussi sous rayonnement UV ou électronique.<sup>[109]</sup> Cette étape joue un rôle clé permettant d'augmenter le rendement céramique en limitant la décomposition du polymère en espèces volatiles. Après le procédé de mise en forme, cette étape fondamentale qui s'effectue autour de 150-250°C a pour but de rendre le polymère infusible conduisant à des composés avec des poids moléculaires élevés et une faible quantité d'oligomères de faibles poids moléculaires.

La dernière étape est une pyrolyse ou traitement chimique et/ou thermique qui permet le départ des groupes labiles et la conversion de l'objet en céramique à haute température. Le réseau du polymère obtenu lors de la réticulation est converti soit en céramique amorphe soit cristalline en jouant sur la température.

Le mécanisme de conversion en céramique est complexe. De nombreuses réactions comme des réarrangements structuraux et des réactions radicalaires conduisent aux clivages des liaisons chimiques. Les espèces organiques vont être libérées ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) laissant place à un réseau inorganique.<sup>[79,88,102]</sup> La figure I.23 qui suit présente une courbe de perte de masse (ATG) typique d'un polycarbosilane, associée avec la transformation de ce dernier en carbure de silicium à travers des réactions chimiques libérant différentes espèces organiques telles que des hydrocarbures et de l'hydrogène<sup>[102, 111]</sup>.

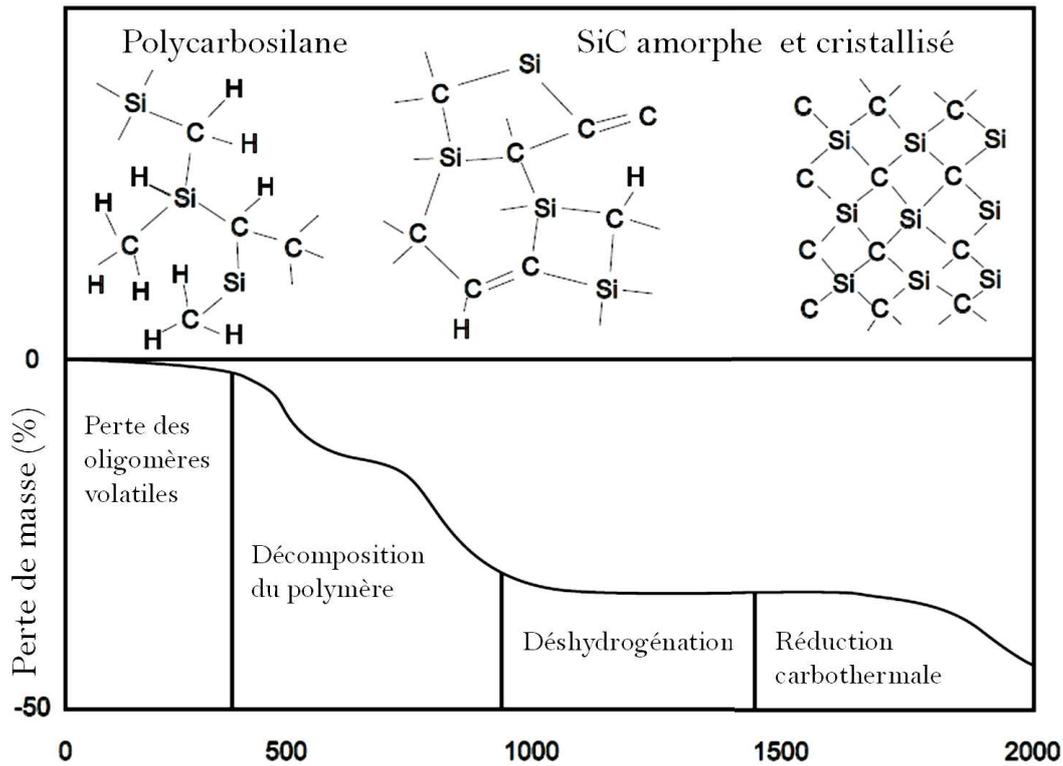


Figure I.23 : Exemple typique de décomposition thermique et de transformation structurale d'un polymère précéramique (polycarbosilane) <sup>[111]</sup>

Durant cette étape de pyrolyse (fig I.23), le volume massique du composé passant de l'état polymère à céramique va doubler, voire tripler, passant de 1 à 3 g.cm<sup>-3</sup> pour SiC <sup>[79,102, 111]</sup>. Dès 800°C, la perte de masse se stabilise et le polymère est converti en une céramique amorphe. On en déduit alors un rendement céramique (100%-perte de masse (%)). Ce réseau amorphe est constitué du mélange de liaisons covalentes Si-C, et C-C et d'autres liaisons avec d'autres atomes utilisés pour modifier la structure du polymère précéramique comme du titane Ti, du zirconium Zr ou encore de l'aluminium (Al). A hautes températures, cette structure amorphe va évoluer en fonction des réarrangements structuraux vers des séparations de phases et une cristallisation de phases en fonction de la composition de base du polymère. On distingue alors les structures monophasiques (nitrure de bore (BN), nitrure d'aluminium (AlN)) des structures « multiphasiques ». Par exemple dans le cas du SiC (produit à partir du PCS), les propriétés se détériorent en raison de phénomènes de séparation de phases (SiC et carbone) et à l'évolution de produits gazeux secondaires au-dessus de 1200°C. <sup>[103,104,112,113]</sup> Mais certaines céramiques « multiphasiques » peuvent maintenir leurs propriétés pour des températures allant jusqu'à 1480°C, c'est le cas pour les carbonitrides de silicium (SiCN). La nature et la composition des phases cristallines vont dépendre de la température, de la vitesse de chauffe mais aussi de l'atmosphère utilisée. Les céramiques ont une

origine moléculaire et une variété assez large de polymères précéramiques existe comme le montre le tableau I.5. [88,114]

	Polymère	Température (°C) /atmosphère	Céramique	Rendement céramique
[-Si-Si-]	Méthylsilane	950/Ar	SiC	0,85
	Méthylvinylsilane	1000/Ar	SiC	0,83
[-Si-O-]	Méthylsiloxane	1000/He	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	0,85
	Méthylborosiloxane	1000/NH <sub>3</sub>	SiBO <sub>1,3</sub> N <sub>14</sub>	0,62
[-Si-C-]	Silaéthylène	1200/N <sub>2</sub>	SiC	0,87
	Titanocarbosilane	1300/N <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Ti <sub>z</sub>	0,75
[-Si-N-]	Hydridosilazane	1200/N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,74
	Hydridométhylsilazane	1000/Ar	Si <sub>1,7</sub> CN <sub>1,5</sub>	0,72
	Méthylsilazane	800/NH <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,85
	Vinylsilazane	1200/N <sub>2</sub>	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /C	0,85
	Vinylsilazane	1000/N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,85
	Cyclométhylsilazane	1000/Ar	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	0,88
[-Si-N-B-]	Borosilazane	1000/Ar	BN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,90
	Borosilazane	1650/Ar	SiBN <sub>3</sub> C	0,70
	Borosiliciumimide	1250/N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> B <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	0,72

Tableau I.5 : Structure des polymères précéramiques et les produits de pyrolyse

De manière générale, une pyrolyse sous air (non présentée dans le tableau ci-dessus) conduit à la formation de matrice de silice. L'ammoniac est une atmosphère dite réactive réagissant sur le composé pour modifier la structure finale. L'azote (à basse température) comme l'argon sont considérés comme inertes.

Gary et *al.*<sup>[115]</sup> ont démontré que les poly(carbo)silanes et les polysilazanes sous atmosphère d'ammoniac conduisent à des matériaux pauvres en carbone et riches en phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### I.3.5 Les applications

Les céramiques les plus reportées obtenues à partir de polymères précéramiques sont des systèmes binaires Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, BN, et AlN, SiCN, des systèmes ternaires SiCO et BCN ainsi que des systèmes quaternaires, SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN et SiAlCO. Ces matériaux offrent un panel d'applications grâce à leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que leur aptitude à être mise en forme. Ces applications touchent différents domaines tels que le transport, l'énergie, le biomédical ou encore les nano- et microsystèmes électromécaniques. Les fibres céramiques sont utilisées souvent comme composants des composites céramiques pour renforcer le matériau. Des

améliorations considérables ont permis une meilleure stabilité des fibres à hautes températures, une diminution des contaminations durant le procédé d'élaboration et de nouvelles recherches s'orientent vers des applications comme la purification des eaux usées ou l'activité catalytique. Les composites à matrice céramique à base de carbure de silicium sont des matériaux orientés pour des applications à hautes performances. Les composés à grand volume de porosité (70%) avec des pores hiérarchisés sont utilisés comme procédés membranaires à haute perméabilité et sélectivité pour la séparation de gaz, la protection thermique ou comme renfort aux composites à matrices métalliques. <sup>[116]</sup> Enfin, le grand intérêt des revêtements est la possibilité de recouvrir de grande surface et d'apporter de nouvelles propriétés pour des applications comme supports catalytiques ou dans le domaine médical et optique. Ils peuvent être transparents, permanents et protéger les matériaux de l'oxydation ou de la corrosion. La figure I.24 présente quelques applications des céramiques.

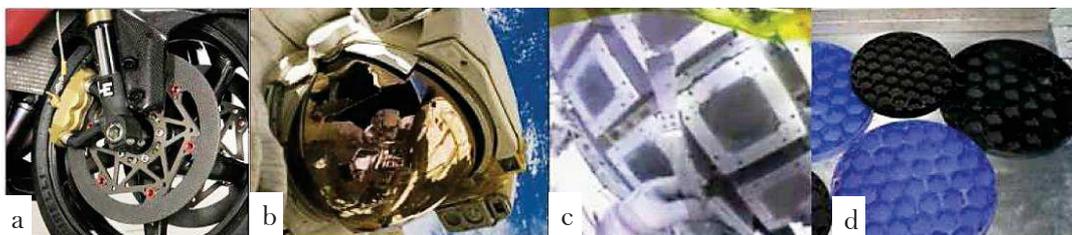


Figure I.24 : Applications spécifiques des céramiques issues de la voie des polymères précéramiques <sup>[79]</sup>

I. 4. LES NANOCOMPOSITES PAR LA VOIE DES POLYMERES PRECERAMIQUES : LES SYSTEMES SI-C-M ET SI-N-M

Les nanocomposites céramiques peuvent être élaborés à partir de polymères précéramiques en suivant deux stratégies : l'approche par l'ajout de nanocharges dans le polymère et celle de précurseurs à source unique (dite « single-source »). Dans ce paragraphe, nous allons décrire ces deux stratégies, en détaillant pour chacune des stratégies les travaux qui ont été reportés sur les systèmes Si-C-Ti et Si-N-M avec M = Ti, Zr.

I. 4.1 Approche par ajout de charges

i. Descriptif du procédé

La première approche consiste à synthétiser les nanocharges (nanoparticules) puis à les intégrer à la matrice elle-même élaborée par la suite. Cette approche développée par Greil<sup>[111]</sup> sera mise en pratique dans cette étude en utilisant des nanocharges passives et actives. La figure I.25 résume cette stratégie.

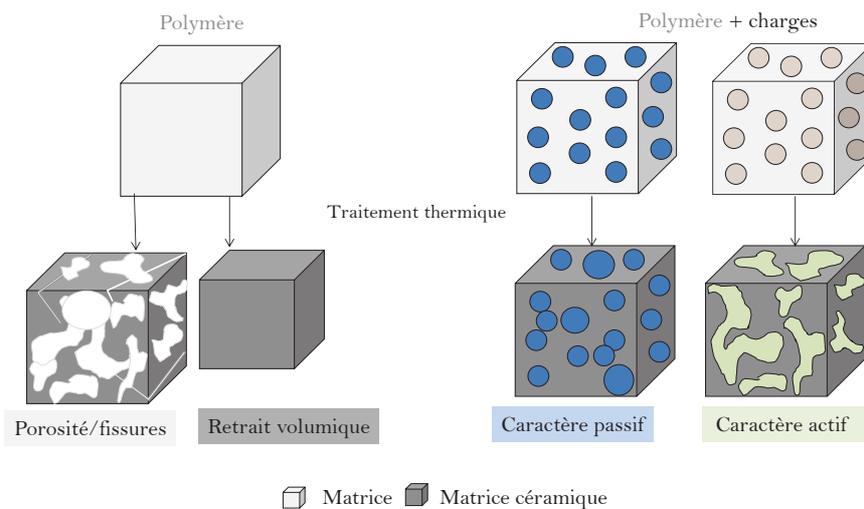


Figure I.25 : Réduction du retrait volumique et des fissures par l'ajout de charges <sup>[110, 111]</sup>

Les charges incorporées de nature passive seront neutres face à la matrice contrairement à celles de nature active qui vont réagir avec la matrice ou les produits dégagés lors des traitements thermiques. Le fait d'introduire un nouvel élément dans le précurseur polymère permet d'apporter des fonctions nouvelles à la céramique issue de ce polymère. <sup>[118, 119]</sup> L'ajout de ces nanocharges permet aussi de limiter le retrait volumique que subit le polymère lors de sa pyrolyse en céramique. Les nanocharges actives telles que le titane, le zirconium ou le bore réagissent, lors de la pyrolyse, avec les gaz de décomposition générés pendant le chauffage du polymère ou avec l'atmosphère de chauffage (moins fréquent) ou encore avec les résidus céramiques du polymère précéramique. <sup>[111]</sup>

La réaction *in situ* avec la charge active réduit la quantité de gaz générée et la pression locale du gaz, ce qui permet la fabrication d'une céramique chargée de forme presque parfaite et non fissurée. La céramique a donc une composition chimique finale modifiée dans le sens où la matrice de polymère précéramique est accompagnée par des phases secondaires métalliques comme des nitrures, carbures carbonitrures ou même siliciures et borures. De plus, par l'utilisation de ces additifs, des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques peuvent être apportées, améliorées et contrôlées. Voici un exemple de charges augmentant les propriétés mécaniques comme la ténacité pour une concentration faible en charge <10%. C'est la stratégie que nous avons mis en œuvre dans le chapitre III de ce manuscrit à travers notamment l'utilisation de nanopoudres passives de type carbure de titane (TiC) et carbonitrure de titane (TiCN) et actives de type titane (Ti). Les nanopoudres sont alors mélangées à un polycarbosilane pour élaborer des nanocomposites à base de carbure de silicium.

### *ii. Les systèmes Si-C-Ti*

Yongming et al.<sup>[120]</sup>, ont mené de nombreux travaux sur l'addition de titane dans des polycarbosilanes. Ils ont démontré que l'ajout de poudre de titane au sein de trois polymères de nature différente permettait d'élaborer des céramiques complexes composées de plusieurs phases cristallines à base de titane telles que du carbure de titane TiC, du siliciure de titane Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à 1200°C, la phase de carbure de silicium étant amorphe. La structure du polymère est l'un des premiers facteurs influençant la formation des phases cristallines. En effet l'excès de carbone permet de favoriser la croissance de la phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> au détriment des deux autres phases. Les travaux de Yang<sup>[121]</sup>, ont mis en évidence que l'excès de silicium permettait la formation de cette phase unique sans la présence de phase secondaire en augmentant aussi la température de pyrolyse. Le gaz de pyrolyse inerte contribue aussi à la nature des phases élaborées, ainsi quatre paramètres clés vont pouvoir influencer la nature de la céramique finale.

## I. 4.2 Précurseurs à « source unique »

### *i. Descriptif du procédé*

La deuxième approche (figure I.26) consiste à synthétiser un précurseur polymérique à « source unique » (par réaction entre deux précurseurs de poids moléculaires différents) qui, durant la pyrolyse, formera des inclusions nanométriques distribuées de façon homogène dans une matrice par séparation puis précipitation de phases au cours du traitement thermique. Seyfert et Ishikawa,<sup>[122, 123]</sup> ont étudié cette voie d'élaboration en réalisant des polymères métalliques par réaction des fonctions réactives des polysilazanes et polycarbosilanes avec des précurseurs métalliques afin d'inclure les métaux dans la chaîne polymère et d'élaborer des carbures et nitrures métalliques.

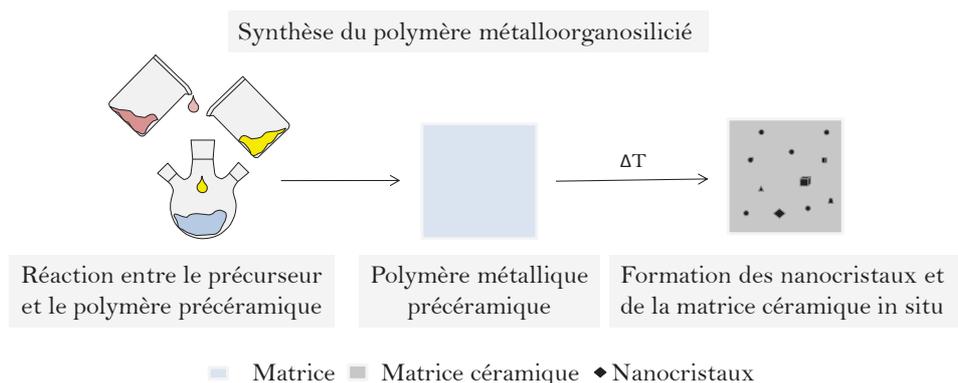


Figure I.26 : Élaboration d'un nanocomposite par la synthèse d'un précurseur polymère métallique

C'est la stratégie que nous avons mis en œuvre dans les chapitres IV et V de ce manuscrit à travers notamment l'utilisation de précurseurs de carbure de titane (TiC) et de (carbo)nitrure de titane (TiCN et TiN) qui réagiront avec des polycarbosilanes et poly(carbo)silazanes (polycarbosilazanes+polysilazanes) pour générer des polymétallo(carbo)silanes et polymétallo(carbo)silazanes (précurseurs à « source unique »).

*ii. Les polymétallo(carbo)silanes comme précurseur de Si-C-M (avec M = Ti, Zr, Hf)*

Le terme polymétallo(carbo)silane<sup>2</sup> désigne une catégorie de polymères composés de Si, C, H et parfois O ainsi que d'un métal M (Ti, Zr, Hf) alors que le terme polymétallocarbosilazane désigne une large catégorie de polymères composés de Si, H, N, C et parfois O, ainsi que d'un métal M. Les polymétallo(carbo)silanes sont la plupart du temps synthétisés par réaction d'un précurseur moléculaire à base de métaux de transition comme les métallocènes (généralement de type dichlorométallocène), les tétrachlorures métalliques avec un précurseur SiC comme les polycarbosilanes (Tableau I.6).

Polymères	Précurseurs	Produits
Polycarbosilanes	$(C_5H_5)_2MCl_2$	
	$MCl_4 / MOCl_2$	MC/SiC
	$M(CH_2C_6H_5)_4$	Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> M <sub>z</sub>
	$M(X)_4$ X=OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> /... (M =Ti, Zr, Hf)	SiC/MC/C MSi

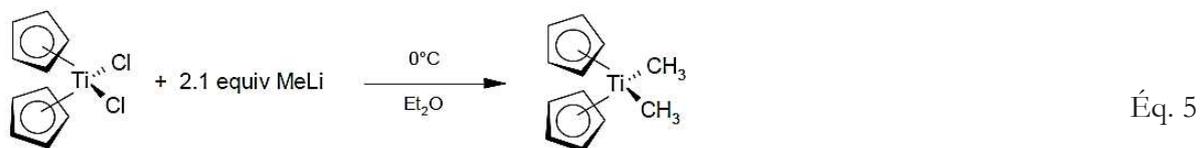
Tableau I.6 : Matériaux issus du choix d'un polycarbosilane et d'un précurseur métallique sous atmosphère contrôlée [124-136]

<sup>2</sup> Le terme « polymétallo(carbo)silanes » rassemble les polymétallosilanes et polymétallocarbosilanes

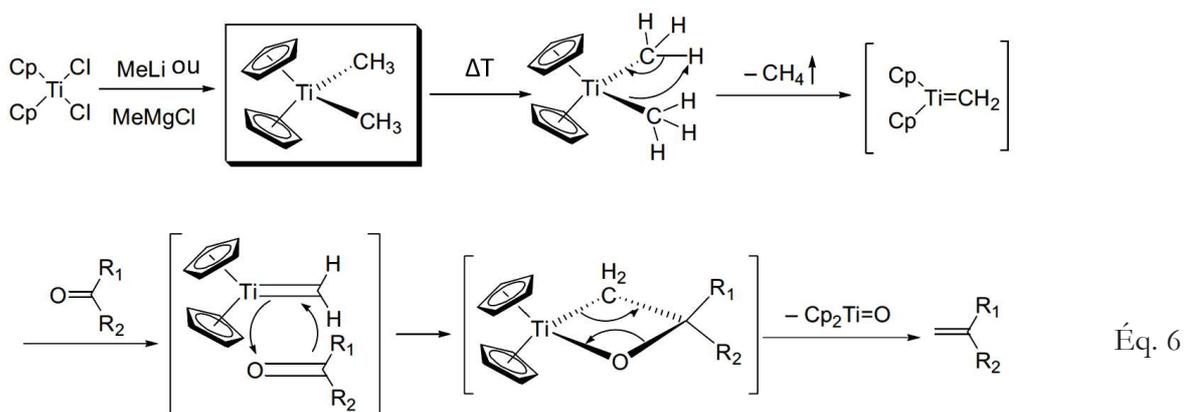
Les réactions se font de différentes manières selon la nature du précurseur métallique. Dans un premier cas, une réaction directe entre les deux précurseurs est mise en œuvre : le précurseur métallique réagit avec le polycarbosilane par le biais des groupements chlorés du précurseur métallique et des liaisons Si-H du polycarbosilane provoquant ainsi l'élimination de chlorure d'hydrogène. Les travaux d'Amoros<sup>[128]</sup> ont mis en évidence cette réaction via trois dichlorures de métallocène et un polycarbosilane, selon la réaction Éq.4. Après traitement thermique, un nanocomposite MC/SiC est élaboré.



Cette même réaction a été utilisée dans les travaux de Zhaoju,<sup>[129,130]</sup> avec un dichlorure de titanocène pour cette fois-ci générer un nanocomposite de type TiC/SiC à partir de l'AHPCS. Cependant certains résidus chlorés peuvent se retrouver dans le polymère et dans la céramique finale altérant les propriétés du nanocomposite. Des études récentes ont permis la synthèse de précurseurs polymères non oxydes contenant du zirconium et du silicium en faisant intervenir des organolithiens par métathèse, afin d'éliminer le chlore résiduel, réaction représentée par l'équation Éq.5.



Le  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  a été synthétisé pour la première fois en 1956 par Clauss et Bestian<sup>[134, 136]</sup>, à partir d'un titanocène et de 2,1 équivalent de méthyllithium dans du diéthyéther. Il s'agit de la synthèse d'un agent Petasis par métathèse d'un méthyllithium et d'un dichlorure de titanocène. Les agents de Grignard sont aussi utilisés pour la synthèse des agents Petasis.<sup>[137]</sup> En effet, ces réactifs étaient utilisés dans le but premier de réaliser des réactions d'oléfination afin de faire la méthylation d'esters et de cétones mais aussi des agents de Tebbe comme illustré par l'équation Éq.6.<sup>[138]</sup>



Dans cette optique, en détournant l'emploi premier des agents de Petasis à base de Ti ou Zr et par l'utilisation des agents de Grignard de type RMgCl ou RMgBr, l'objectif est double :

- Substituer les groupements chlorés des dichlorures de métallocène par des fonctions réactives de types alcènes, vinylo, allylo, ... afin de les faire réagir avec les fonctions réactives cette fois-ci du polycarbosilane ;
- Éliminer le chlore résiduel en formant des sous-produits solides de type MgCl<sub>2</sub> ou MgBr<sub>2</sub> facilement séparables du produit final.

D'autres paramètres ont leur importance lors de l'élaboration de tels nanocomposites : le rapport molaire entre le précurseur et le polymère précéramique ainsi que la température et, comme vu précédemment, l'atmosphère de pyrolyse. Les phases cristallines obtenues vont donc être influencées par le rapport molaire choisi dont voici un exemple dans le tableau I.7, dans le cas du système ternaire Ti-Si-C qui présente différentes compositions de phases à deux températures de 1100 et 1300 °C.

Compositions	Température (K)	Phases d'équilibre
Ti <sub>0.74</sub> Si <sub>0.26</sub> (powder)	1 373	β-Ti, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Ti <sub>0.74</sub> Si <sub>0.26</sub> (rod)	1 373	Ti <sub>3</sub> Si
Ti <sub>0.67</sub> Si <sub>0.13</sub> C <sub>0.20</sub>	1 373	β-Ti, Ti <sub>0.62</sub> Si <sub>0.35</sub> C <sub>0.03</sub> , TiC <sub>1-y</sub>
Ti <sub>0.44</sub> Si <sub>0.53</sub> C <sub>0.03</sub>	1 373	Ti <sub>0.56</sub> Si <sub>0.35</sub> C <sub>0.09</sub> , TiSi <sub>2</sub> , TiSi
Ti <sub>0.45</sub> Si <sub>0.39</sub> C <sub>0.16</sub>	1 373	Ti <sub>0.55</sub> Si <sub>0.34</sub> C <sub>0.11</sub> , TiSi <sub>2</sub> , Ti <sub>0.50</sub> Si <sub>0.17</sub> C <sub>0.33</sub>
Ti <sub>0.67</sub> Si <sub>0.29</sub> C <sub>0.04</sub>	1 373	Ti <sub>0.63</sub> Si <sub>0.35</sub> C <sub>0.02</sub> , β-Ti
Ti <sub>0.37</sub> Si <sub>0.20</sub> C <sub>0.43</sub>	1 373	TiC, SiC, Ti <sub>0.50</sub> Si <sub>0.15</sub> C <sub>0.35</sub>
Ti <sub>0.53</sub> Si <sub>0.14</sub> C <sub>0.33</sub>	1 373	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , TiC <sub>1-y</sub>
Ti <sub>0.28</sub> Si <sub>0.45</sub> C <sub>0.27</sub>	1 373	Ti <sub>0.49</sub> Si <sub>0.17</sub> C <sub>0.34</sub> , SiC, TiSi <sub>2</sub>
Ti <sub>0.52</sub> Si <sub>0.17</sub> C <sub>0.31</sub>	1 373	Ti <sub>0.57</sub> Si <sub>0.32</sub> C <sub>0.11</sub> , Ti <sub>0.51</sub> Si <sub>0.16</sub> C <sub>0.33</sub> , TiC <sub>1-y</sub>
Ti <sub>0.84</sub> Si <sub>0.07</sub> C <sub>0.09</sub>	1 373	Ti <sub>0.62</sub> Si <sub>0.35</sub> C <sub>0.03</sub> , β-Ti, TiC <sub>1-y</sub>
Ti <sub>0.52</sub> Si <sub>0.45</sub> C <sub>0.03</sub>	1 373	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> , TiSi
Ti <sub>0.57</sub> Si <sub>0.40</sub> C <sub>0.03</sub>	1 373	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>
Ti <sub>0.74</sub> Si <sub>0.26</sub>	1 523	β-Ti, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Ti <sub>0.66</sub> Si <sub>0.14</sub> C <sub>0.20</sub>	1 523	β-Ti, TiC <sub>1-y</sub> , Ti <sub>0.63</sub> Si <sub>0.34</sub> C <sub>0.03</sub>
Ti <sub>0.44</sub> Si <sub>0.53</sub> C <sub>0.04</sub>	1 523	Ti <sub>0.54</sub> Si <sub>0.35</sub> C <sub>0.10</sub> , TiSi <sub>2</sub> , TiSi
Ti <sub>0.46</sub> Si <sub>0.39</sub> C <sub>0.15</sub>	1 523	Ti <sub>0.53</sub> Si <sub>0.36</sub> C <sub>0.11</sub> , Ti <sub>0.49</sub> Si <sub>0.16</sub> C <sub>0.36</sub> , TiSi <sub>2</sub>
Ti <sub>0.67</sub> Si <sub>0.28</sub> C <sub>0.05</sub>	1 523	β-Ti, Ti <sub>0.63</sub> Si <sub>0.34</sub> C <sub>0.03</sub> , TiC <sub>1-y</sub>
Ti <sub>0.52</sub> Si <sub>0.17</sub> C <sub>0.31</sub>	1 523	Ti <sub>0.55</sub> Si <sub>0.34</sub> C <sub>0.11</sub> , Ti <sub>0.49</sub> Si <sub>0.16</sub> C <sub>0.35</sub> , TiC <sub>1-y</sub>

Tableau I.7 : Phases d'équilibre des systèmes Si-Ti et Si-Ti-C [139]

iii. Les polymétallo(carbo)silazanes comme précurseur de Si-N-M (avec M = Ti, Zr, Hf)

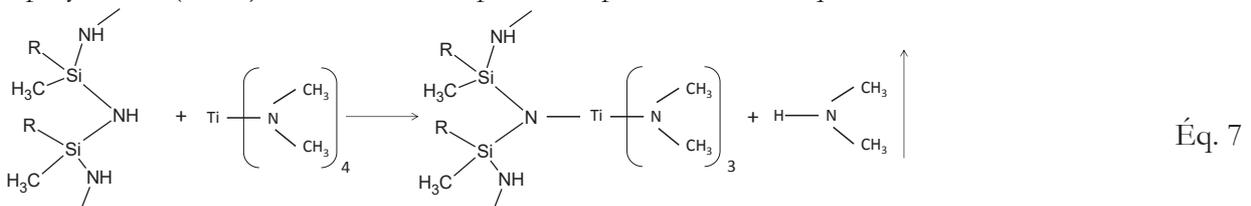
Les polymétallo(carbo)silazanes<sup>3</sup> sont également synthétisés par réaction d'un précurseur moléculaire à base de métaux de transition comme les tétrachlorures et les tetrakisdiakylamino métalliques, ou encore les alkoxydes métalliques avec un précurseur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (polysilazane ou même silazane) ou SiCN (polycarbosilazane) (tableau I.8).

<sup>3</sup> Le terme « polymétallo(carbo)silazanes » rassemble les polymétallosilazanes et polymétallocarbosilazanes

Polymères	Précurseurs	Produits
	$MCl_4 + NH_{3(g)}$	
Poly(carbo)silazane	$M(X)_4$ $X = (N(CH_3)_2)_4 (N(CH_2CH_3)_2)_4 \dots$ $NH_{3(g)}$ ou Argon $(M = Ti, Zr, Hf)$	$MN/Si_3N_4$ $MNC/SiC/SiCN$ $M_{1-x}Si_xN$

Tableau I.8 : Matériaux issus du choix d'un poly(carbo)silazane et d'un précurseur métallique sous atmosphère contrôlée [140-147]

En 2001 Hering et *al.*,<sup>[141]</sup> présentaient la réaction entre le tétrachlorure de titane et bis(trimethylsilyl)carbodiimide permettant la synthèse d'un polytitanosilazane, source d'un matériau céramique de type TiCN. En faisant réagir le perhydropolysilazane et l'amidure de titane  $Ti(N(CH_3)_2)_4$ , Bechelany et *al.*<sup>[146]</sup> ont synthétisé un polytitanosilazane présentant une aptitude à la mise en forme et à l'origine d'une céramique composée de nanocristaux de nitrure de titane TiN enrobés dans une matrice amorphe de  $Si_3N_4$ . Cette croissance de cristaux purs et homogènes a contribué aux propriétés mécaniques élevées de ce matériau (dureté de 25.1 GPa). Les amidures de titane et de zirconium ont été utilisés dans cette étude pour synthétiser des polymétallo(carbo)silazanes comme présentés par la réaction Éq. 7.



Trois polymétallo(carbo)silazanes seront synthétisés à partir de ces précurseurs métalliques et des poly(carbo)silazanes : PHPS, PMSZ et HTT1800, afin d'étudier les mécanismes de synthèse et l'influence des structures sur les céramiques finales. Les deux stratégies détaillées précédemment utilisent des polymères précéramiques pour générer des nanocomposites à matrice céramique. Nous avons ainsi mis en œuvre ces deux stratégies dans notre étude afin d'élaborer des nanocomposites à matrice SiC, SiCN et  $Si_3N_4$  selon la nature du polymère précéramique utilisé. Ces matériaux sont principalement destinés à des applications à haute température ou en environnement agressif. Ils présentent par exemple les propriétés requises pour satisfaire le cahier des charges de plus en plus strict des matériaux de structure dans et hors cœur de réacteur nucléaire. Par exemple, les systèmes Si-C-Ti sont des candidats prometteurs pour entrer dans la constitution des gaines à combustibles. Les systèmes Si-C-Ti(N) et Si-N-Ti(C) pourraient être de bons composants de base des récepteurs dans les centrales thermiques solaires à concentration fonctionnant à 900-1000°C. Ces différents domaines d'application sont décrits dans la section suivante.

I. 5. L'ENERGIE NUCLEAIRE ET LA PROBLEMATIQUE DES MATERIAUX

I.5.1 La technologie des réacteurs de quatrième génération

L'énergie nucléaire, particulièrement en France, joue un rôle crucial dans la réponse à la demande énergétique à l'échelle mondiale. La technologie nucléaire a évolué à travers trois générations de systèmes, conçus en 1950 et construits dès les années 70 pour la seconde génération, dont de nombreuses centrales sont toujours en fonctionnement aujourd'hui. La troisième génération III/III<sup>+</sup> se traduit par un progrès technologique qui a permis la construction de nombreux systèmes évolutifs et avancés. La figure I.27 présente une chronologie des générations des centrales nucléaires depuis 1950. <sup>[148]</sup>

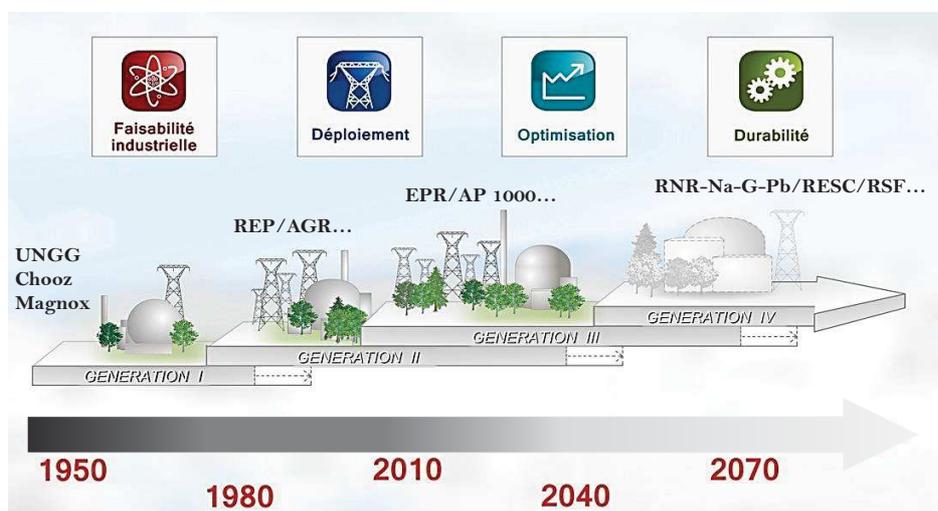


Figure I.27 : Générations des systèmes nucléaires

La première génération de réacteurs développée en France est la filière Uranium Naturel Graphite Gaz, UNGG, utilisant l'uranium comme combustible avec un gainage à base de magnésium et du dioxyde de carbone comme caloporteur. Cette filière est abandonnée au début des années 1970 car elle présente de nombreux inconvénients comme la corrosion des pièces de structure, sa taille ou encore son coût. <sup>[149]</sup>

A l'état actuel, le parc nucléaire français se compose de réacteurs à eau sous pression REP permettant d'assurer les trois quarts de la production d'électricité en France. La première mise en service du réacteur en 1977 marque le début de la deuxième génération. Ces réacteurs fonctionnent sous une pression de 155 bars suivant le principe du réchauffement d'eau en utilisant du dioxyde d'uranium comme combustible UO<sub>2</sub> enrichi en uranium 235. <sup>[150]</sup> Des améliorations depuis les années 1990 ont permis d'améliorer la puissance de ces réacteurs mais aussi d'élaborer le combustible MOx afin d'économiser l'uranium et de recycler le plutonium produit. Les pastilles

de MOx sont regroupées dans une gaine métallique en alliage de zirconium comme le Zircaloy-4. Cette gaine est transparente aux neutrons et fait l'objet de nombreuses études pour remplacer l'alliage de zirconium par de nouveaux alliages plus résistants face à la corrosion. Cette filière connaît de nets progrès et améliorations aussi bien sur le combustible que sur la nature des gaines à combustible. <sup>[151-153]</sup>

Les filières de génération III, European Pressurized water Reactor EPR, sont développées à l'échelle mondiale et présentent un meilleur coût de production, de meilleurs rendements énergétiques, + 37%, et économiques, +10%, en comparant les REP actuels utilisant le même combustible MOx. Plusieurs avancées concernant le recyclage du plutonium et des améliorations liées à l'utilisation complète du cœur du réacteur permettront d'augmenter la sûreté de ces réacteurs.

A l'échelle mondiale, le forum international génération IV (GIF) créé en 2001 a pour vocation le développement de systèmes nucléaires avancés de génération IV répondant à des attentes sociales, environnementales et économiques sur la base d'objectifs précis tels que <sup>[154-157]</sup><sup>[193-196]</sup> :

- ⇒ atteindre un développement durable de l'énergie nucléaire en optimisant l'utilisation de la ressource en uranium et en visant la sûreté nucléaire ;
- ⇒ minimiser la production des déchets les plus radioactifs ;
- ⇒ assurer une grande résistance à la prolifération nucléaire ;
- ⇒ développer les applications de l'énergie nucléaire pour d'autres usages.

Le GIF est une collaboration internationale de dix pays et de la commission européenne Euratom. Cette alliance a sélectionné six systèmes de réacteurs nucléaires présentant les potentiels les plus prometteurs pour une mise sur le marché vers 2030. Ces systèmes sélectionnés présentent un panel d'avancées technologiques autour des réacteurs, des énergies de conversion et des cycles de combustible. Ces systèmes ont pour but de répondre aux enjeux d'une production d'énergie durable plus propre et plus sûre, ainsi que de répondre à de nouveaux besoins en énergie comme la production d'hydrogène pour les transports, mais aussi à des besoins en eau potable.

Le tableau I.9 présente les principales caractéristiques de ces six systèmes de génération IV. La plupart des réacteurs fonctionnent en systèmes fermés, ce qui signifie que la matière valorisable est recyclée. C'est le cas pour le combustible de plutonium. Trois d'entre eux (RNR-Na/G/Pb) fonctionnent en spectre à neutrons rapides, et se présentent comme favorables à un développement durable de l'énergie nucléaire. La France en s'inscrivant dans la stratégie de l'Europe, définit la technologie RNR <sup>[160]</sup> (réacteurs à neutrons rapides) comme filière à privilégier ainsi que celle à neutrons thermiques (figure I.28). La technologie RNR-Na est considérée comme la filière de référence dont la France a contribué activement au développement. Les connaissances acquises, la

maîtrise de cette technologie d'un point de vue expérience et sécurité ont permis de placer cette filière de 4<sup>ème</sup> génération comme prometteuse pour répondre aux attentes techniques et opérationnelles à court et moyen terme. Les autres systèmes comportent des incertitudes en termes de technologies qui sont à ce jour des verrous à lever.

Système	Concept	Combustible	Caloporteur	Température (°C)	Cycle du combustible	Puissance (MWe)	Matériaux de gainage
<b>SFR ou RNR-Na</b> (Réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium)		Mox/UPuC	Sodium	550	Fermé	30-150, 300-1500, 1000-2000	Acier 15-15 Ti austénitique
<b>GFR ou RNR-G</b> (Réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz)		UPuC	Hélium	850	Fermé	1200	SiC fibres
<b>LFR ou RNR-Pb</b> (Réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb)		UPuN	Plomb	480-800	Fermé	20-180, 300-1200, 600-1000	Acier ferritique-martensitique ou acier inoxydable
<b>SCWR ou RESC</b> (Réacteur à neutrons thermiques refroidi à l'eau supercritique)		UO <sub>2</sub>	Eau	510-625	Ouvert/Fermé	300-700, 1000-1500	Alliages Ni
<b>VHTR ou RHTT</b> (Réacteur à neutrons thermiques à très haute température)		UC/UC <sub>2</sub>	Hélium	900-1000	Ouvert	250-300	Carbures/carbones pyrolytique/poreux
<b>MSR ou RSF</b> (Réacteur à neutrons épithermiques à sels fondus)		Sels fondus Th	Sels de fluor	700-800	Fermé	1000	Absence de gaine

Tableau I.9 : Systèmes de quatrième génération <sup>[151, 154-157, 159, 160]</sup>

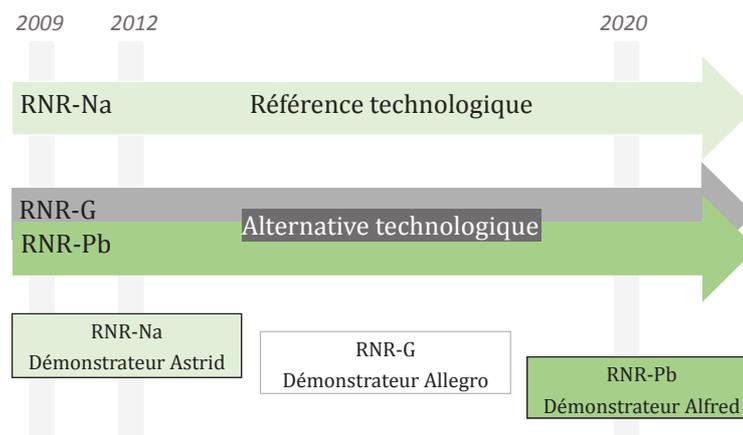


Figure I.28 : Technologies RNR retenues en Europe

La filière RNR-G attire par son utilisation de l'hélium comme caloporteur, qui permet d'éliminer la contrainte liée à l'emploi d'un métal liquide comme le sodium ou le plomb. Malgré les propriétés

optiques, neutroniques et chimiques intéressantes de ce gaz, les inconvénients de son utilisation restent importants d'un point de vue sécurité, économique mais aussi technique : faible inertie thermique du réacteur, faible capacité d'extraction conduisant à réduire la puissance du cœur, quantité plus importante en combustible... . En ce qui concerne l'utilisation du caloporteur de plomb dans les RNR-Pb, il présente une faible réactivité chimique face à l'air et à l'eau à la différence du sodium. Mais sa toxicité, ses propriétés thermiques, sa densité et sa corrosivité présentent une barrière technologique et surtout sécuritaire. La priorité des recherches en France a été donnée à deux types de réacteurs les RNR-Na et RNR-G lors du comité de l'énergie atomique du 17 mars 2005. Malgré la préférence donnée aux RNR-Na avec le démonstrateur Astrid, les RNR-G au travers de la technologie Allegro présentent des avantages grâce à une production minimum de déchets radioactifs ainsi qu'à un emploi efficace de l'uranium.

Cependant deux verrous technologiques apparaissent pour ce système refroidi au gaz :

- la maîtrise de la réactivité du combustible et l'évacuation de la puissance résiduelle spécifiquement liée à la perte de pression de l'hélium ;
- l'élaboration d'un élément combustible résistant à très haute température et au flux neutronique en gardant son intégrité.

Trouver les solutions à ces contraintes pourrait présenter le RNR-G comme une alternative au RNR-Na. L'étude sur la faisabilité d'un élément combustible et d'un système de mitigation fait l'objet du chapitre suivant présentant un cahier des charges complexes.<sup>[160]</sup>

### I.5.2 Matériaux de structure des gaines à combustible

L'amélioration des performances de la filière RNR-Na et le développement de la filière RNR-G passent par le développement de nouveaux éléments combustibles dont la conception et le choix des matériaux doivent permettre leur tenue en température, en pression, aux fluences neutroniques et à leur environnement immédiat pendant toute la durée de vie du combustible et en conditions normales et accidentelles. Par matériaux nucléaires, sont considérés dans cette partie, le combustible et sa gaine. Ces deux éléments forment l'élément combustible.

L'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> est le combustible de référence du cœur Astrid. Ce combustible ainsi que les matériaux de gainage ont démontré d'excellents comportements jusqu'à des taux de combustion très élevés. Les recherches sur le matériau de gainage contenant le combustible oxyde se sont arrêtées sur un acier qui ne présente pas de gonflement excessif sous irradiation, (doses supérieures à 150 dpa), et qui autoriserait l'atteinte de très hauts taux de combustion pour le cœur (> 150 GWj/tML). Il s'agit d'un acier ferritique ou martensitique à dispersion d'oxyde (ODS). Pour les premiers cœurs d'Astrid, le matériau sera l'acier austénitique 15-15 Ti écroui AIM1. Les matériaux

SiC/SiC et le vanadium sont également envisagés car ils offrent des marges supplémentaires en termes de tenue en température. L'élément combustible se présente comme une aiguille d'acier contenant le combustible sous forme de pastilles (figure I.29). L'aiguille peut contenir soit un combustible homogène  $(U,Pu)O_2$ , soit un combustible hétérogène composé de colonnes fertiles  $UO_2$  et de colonnes fissiles  $(U,Pu)O_2$ .

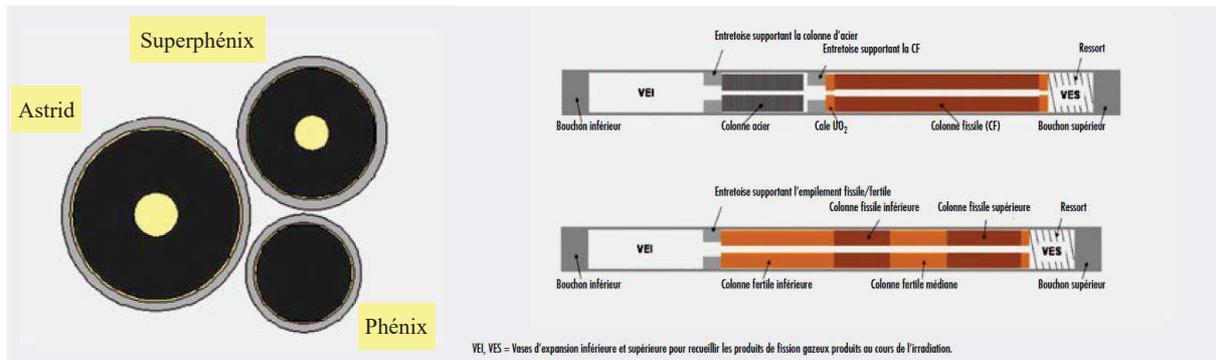


Figure I.29 : Schéma des aiguilles combustibles des systèmes RNR-Na<sup>[160]</sup>

Le diamètre des aiguilles des nouveaux concepts, par rapport aux Phénix, Superphénix ou EFR, est plus important avec des valeurs de diamètre externe autour de 9-10 mm. Le diamètre du fil hélicoïdal est réduit à 1 mm afin d'assurer à la fois leur espacement et faciliter le passage du sodium entre les aiguilles permettant d'augmenter la proportion de combustible et de réduire la quantité de sodium dans le réseau, ce qui est favorable pour les objectifs de sûreté recherchés.

L'élément combustible des RNR-G doit répondre à un cahier des charges extrêmement sévère, avec des températures de fonctionnement très élevées 850°C en sortie de cœur de l'hélium. La gaine de l'élément combustible doit opérer à des températures de l'ordre de 900 à 1100°C et garder son étanchéité en conditions accidentelles jusqu'à 1600°C. Un très faible niveau de connaissances est disponible sur le type de combustible des RNR-G en comparaison du RNR-Na. Il serait plutôt de type carbure au lieu de combustible oxyde. Un seul pays, l'Inde, a développé ce type de combustible en l'utilisant dans son RNR-Na expérimental FBTR3. Sous irradiation, il présente un gonflement important qu'il est possible de palier en jouant sur la densité de remplissage. Des taux de combustion élevés du carbure, comparables à ceux obtenus avec l'oxyde ont été démontrés en Inde, malgré un comportement en situation d'accident grave méconnu. Cependant la fabrication reste délicate à maîtriser à l'échelle industrielle. Le combustible carbure présente des critères favorables à son utilisation pour le régime de température hélium. Il présente une forte conductivité thermique qui permet de conserver des températures élevées à cœur du combustible. De plus l'hélium de faible densité nécessite un volume important dans le cœur au détriment du combustible. Ainsi la forte densité du carbure permet de compenser en partie cette pénalité. Supporter des

températures avoisinant 1000°C, tout en permettant de garantir conjointement le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du cœur sous flux de neutrons sont les exigences attendues pour les matériaux de constitution de la gaine.

Dans les réacteurs à neutrons rapides, le neutron est utilisé pour « casser » les atomes du combustible. Cette réaction, dite « de fission », produit beaucoup d'énergie, qui est convertie en électricité. Mais elle libère aussi deux à trois neutrons par atome qui, en opérant de la même façon, permettent au processus de s'auto-entretenir. Ces particules ont la propriété de pouvoir convertir l'uranium 238, un matériau dit « fertile », en plutonium 239, un matériau fissile et donc apte à produire de l'énergie (figure I.30).<sup>[161]</sup>

Limitation des déchets et économie des ressources : deux avantages qui répondent aux critères de développement durable tels qu'ils sont appréhendés par l'industrie nucléaire et le Forum international Génération IV.

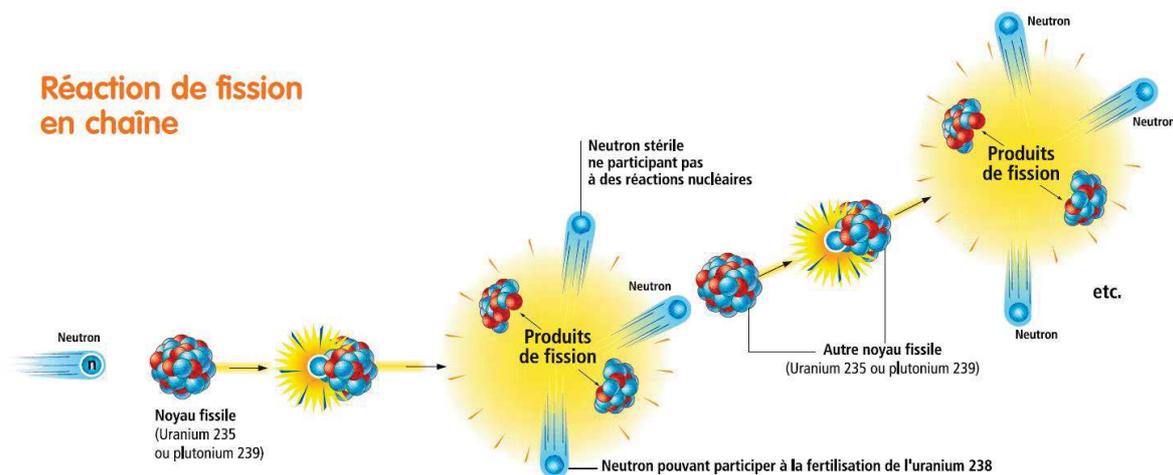


Figure I.30 : Les neutrons rapides et leurs avantages pour la conversion de l'uranium 238 en plutonium 239 <sup>[161,162]</sup>

Ces critères très restrictifs ont mené à écarter les métaux de gainage tels que le niobium, le molybdène ou le tungstène qui se sont révélés trop absorbants des neutrons. Dans un premier temps, le choix s'est tourné vers les céramiques réfractaires et à envisager les carbures tels que SiC, TiC, TiN, ZrC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.<sup>[152,153]</sup> Cependant l'inconvénient majeur des céramiques monolithiques est leur fragilité. En revanche, les composites à matrice céramique présentent des avantages qui les placent en tête des matériaux de structures des gaines à combustible. Les matériaux composites de type SiC/SiC fibré (SiC/SiC<sub>f</sub>)<sup>[152,153,162,163]</sup> utilisés par le CEA comme gaine présentent des caractéristiques mécaniques de pseudoductilité, au détriment cependant de l'étanchéité. Cette gaine se présente sous un concept classique en aiguille (figure I.31, (a)). Actuellement l'aiguille à gaine SiC/SiC<sub>f</sub> avec des pastilles carbures est le combustible de référence.<sup>[162,163]</sup> La gaine SiC/SiC<sub>f</sub>,

contrairement à une gaine métallique, se déforme très peu durant son irradiation. Le combustible carbure, qui présente un fort gonflement, va donc rattraper le jeu initial présent entre le combustible et la gaine et entrer en interaction pastille-gaine. Assez rapidement, l'interaction mécanique va dégrader la gaine. C'est pourquoi ce phénomène limite la durée de vie de l'élément combustible. Pour résoudre le problème, un brevet CEA a été proposé, le joint «buffer». <sup>[164]</sup> Il consiste à remplir le jeu avec un matériau compressible qui assure une bonne conductivité thermique dans le jeu, permet le centrage des pastilles, maintient les fragments de combustible en place et peut atténuer les effets de l'interaction pastille-gaine comme pour les gainages type « sandwich » (figure I.31, (b)).

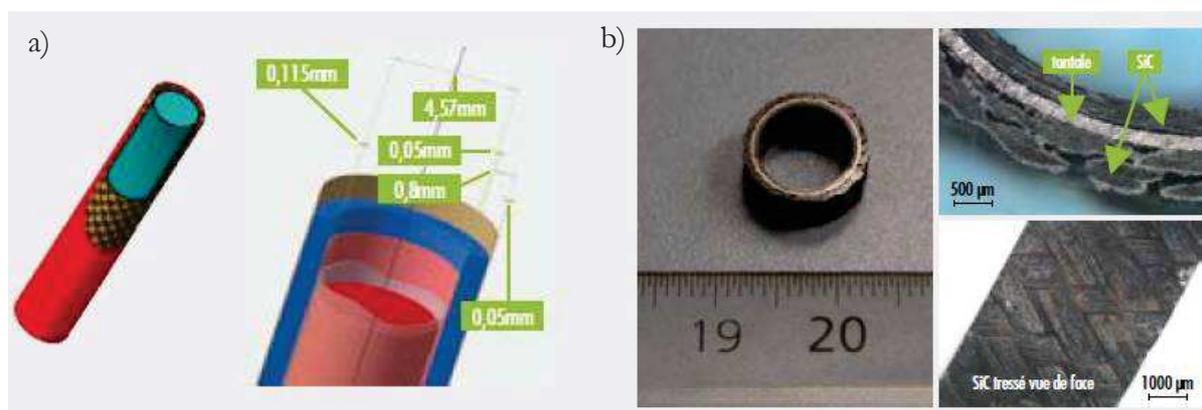


Figure I.31 : Illustration d'un élément combustible aiguille (a) et images caractéristiques d'un gainage type « sandwich » (b) <sup>[164]</sup>

Cependant, la dégradation de la conductivité thermique du SiC dès un très faible niveau d'irradiation est un problème à ne pas omettre. Cette contrainte implique un gradient thermique important, entraînant un chargement mécanique (dilatation thermique et gonflement différentiel) susceptible d'endommager le gainage.

Malheureusement, à l'heure actuelle, il n'existe pas d'alternatives à ces composites SiC/SiC capables de supporter d'importants échanges thermiques et de forts chargements mécaniques. Pourtant, du point de vue de leurs performances thermomécaniques intrinsèques (ténacité, élasticité, résistance au fluage...), les carbures métalliques tels que ZrC et TiC sont plus prometteurs que le SiC. <sup>[165-167]</sup> Ils contribueraient à minimiser les gradients de température, ce qui permettrait de diminuer les contraintes de dilatation et le gonflement tout en abaissant la température du combustible. Les composés ternaires du type phases MAX tel que  $Ti_3SiC_2$  sont aussi intéressants, car ils présentent des caractéristiques à la fois de céramiques (matériaux réfractaire et de faible densité) et de métaux (conductivité thermique, ductilité...). Ils ont l'avantage de présenter une conductivité thermique plus élevée que celle des carbures de titane. L'amélioration des propriétés de certains matériaux a été démontré par la présence de grains nanométriques se caractérisant par une taille de grain inférieure à 100nm. <sup>[168]</sup> En effet, une amélioration des propriétés thermomécaniques et de la

résistance à l'irradiation a été étudiée dans les travaux de Vassen et Yvon.<sup>[169-172]</sup> De plus, une superplasticité à haute température a été démontré par la présence des grains de faible taille inhibant la progression de fissure dans des matériaux polycristallins.<sup>[173-175]</sup> La mise en œuvre d'une nanostructuration des matériaux pourrait améliorer les propriétés mécaniques sans implantation d'ions et limiter les défauts des matériaux endommagés.

L'exposition aux produits de fission va former des neutrons de haute énergie qui vont frapper les matériaux environnant et créer une forte concentration d'hélium qui va pénétrer dans le matériau environnant pour former des bulles ou plus grave, des fissures. Dans ce contexte, les chapitres III et IV de ce manuscrit étudient l'implantation d'hélium dans les nanocomposites à matrice SiC et à nanoinclusions à base de TiC (fig. I.32) en collaboration avec l'institut P' de Poitiers (Marie-France Beaufort).

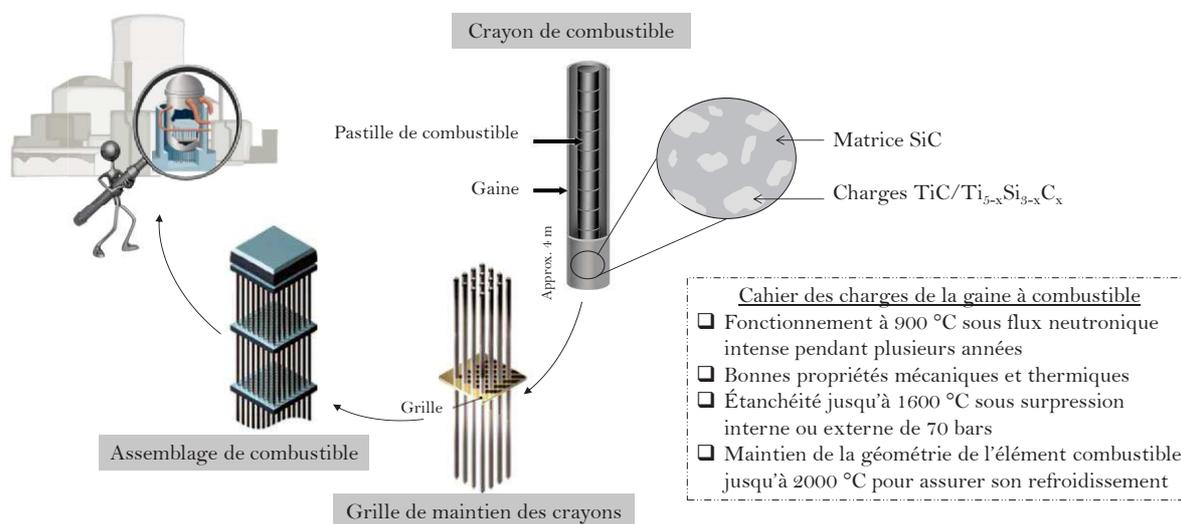


Figure I.32 : Synthèse des objectifs et cahier des charges du matériau en vue de l'application de gainage

I. 6. LES ABSORBEURS SOLAIRES POUR LES CENTRALES SOLAIRES A CONCENTRATION

I.6.1 Les centrales solaires à concentration

Les capteurs plans classiques ne peuvent pas dépasser une centaine de degrés ce qui constitue une limite au rendement de production thermique. Lorsque l'on concentre le rayonnement solaire au foyer d'un concentrateur optique, il est possible d'atteindre des températures élevées. Concentrer le rayonnement solaire peut être une solution au profit des rayonnements diffus et le seul inconvénient devient le suivi du soleil qui nécessite une motorisation du dispositif. Ce principe, connu depuis l'Antiquité, utilise des capteurs paraboliques, cylindro-paraboliques, ou des centrales dites "à tour", dont une multitude d'héliostats orientables réfléchissent l'énergie solaire sur une chaudière unique située sur une tour (figure I.33).<sup>[176]</sup> Il permet le réchauffement de fluides caloporteurs dans une gamme de températures allant de 250 à 800 °C.<sup>[177,178]</sup> Ceux-ci viennent ensuite chauffer de la vapeur d'eau, qui entraîne un turboalternateur, comme dans les centrales thermiques conventionnelles.

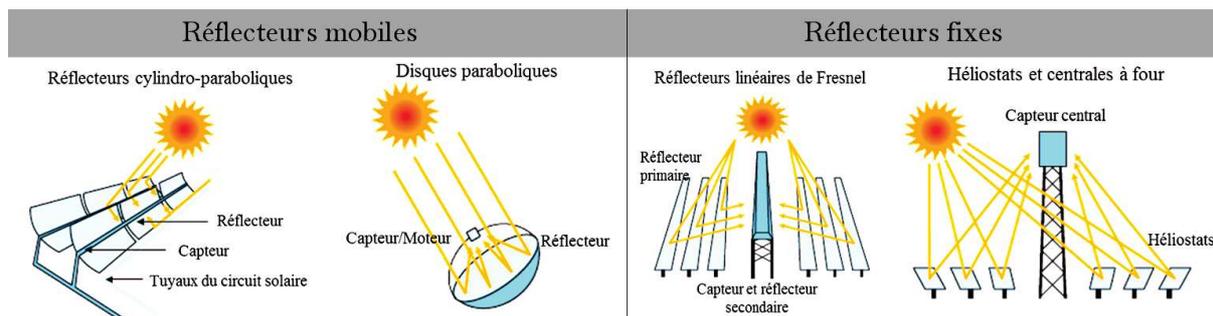


Figure I.33 : Dispositifs plans et à concentration

Les miroirs des dispositifs cylindro-paraboliques en forme d'auge concentrent les rayons solaires dans l'axe focal où se situe le tube absorbeur. Ce tube est un élément important dans lequel le fluide caloporteur va circuler à des températures élevées. Une partie de l'énergie solaire incidente absorbée est d'une part transmise au fluide et d'autre part dissipée sous forme de pertes thermiques. Depuis 15 ans, ce système fiable, efficace et en constante amélioration, fait ses preuves dans le désert californien avec 9 centrales d'une puissance totale de 354 MW, mais aussi en France et en Europe.<sup>[179]</sup> Le dispositif parabolique va réfléchir les rayons solaires sur un point de convergence, un réflecteur recouvert d'un revêtement d'argenture. Ces deux systèmes peuvent atteindre des températures entre 300 et 1000°C (puissance thermique de 30 à 300 kWth suivant la surface).<sup>[200]</sup> Dans le cas du dispositif de Fresnel, les miroirs plans linéaires peuvent pivoter en suivant le déplacement solaire pour rediriger et concentrer les rayons vers le tube absorbeur horizontal. Le

fluide caloporteur est chauffé jusqu'à 500°C, ainsi le plus grand avantage des miroirs de ce type se trouve être leur prix, plus abordable que celui des miroirs parabolique, les miroirs plans restent plus simples à fabriquer et leur résistance au vent est moindre que celle des autres types de centrales, réduisant ainsi que le coût des infrastructures. Mais, l'efficacité des centrales à miroirs de Fresnel est inférieure d'environ 30% de celle des réflecteurs paraboliques et cylindro-paraboliques.

### I.6.2 Les surfaces sélectives

Le développement de la conversion de l'énergie solaire est lié au dispositif du capteur mais surtout à la conception d'une surface sélective stable et peu coûteuse. L'absorbeur idéal d'un capteur solaire devrait absorber l'énergie solaire incidente ( $\lambda : 0.3 \text{ à } 2 \mu\text{m}$ ) avec une absorbance solaire  $\alpha_s$  de 1, et en même temps, ne pas émettre de radiations dans l'infra-rouge ( $\lambda > 2 \mu\text{m}$ ) c'est-à-dire avec une température  $T$  en kelvin par la relation  $P = \sigma S T^4$  avec  $S$  = surface émettant le rayonnement et  $\sigma =$  constante de Stefan =  $5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$  et une émissivité  $\epsilon$  de 0 à une température donnée. L'émissivité d'un matériau est un nombre sans unité.

C'est le rapport entre l'énergie rayonnée par un matériau et l'énergie rayonnée par un corps noir à la même température. Ainsi un corps noir idéal a une émissivité de 1 ( $\epsilon = 1$ ) alors que n'importe quel matériau réel a une émissivité inférieure à 1 ( $\epsilon < 1$ ). Les recherches se focalisent sur les surfaces permettant une réémission à haute température et répondant au profil (3) présenté sur la figure I.34).

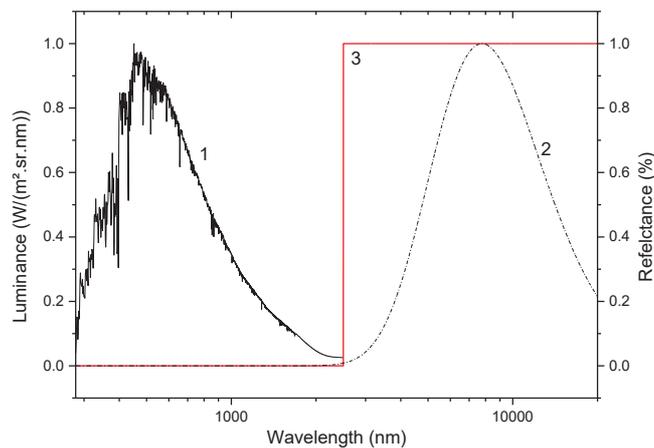


Figure I.34 : 1) Spectre solaire et thermique, 2) et 3) Courbes typiques de surface sélective et non-sélective <sup>[205]</sup>

Initialement de couleur noire (permettant absorber la totalité du spectre lumineux), les absorbeurs sont maintenant recouverts d'un revêtement sélectif pour augmenter sa capacité à absorber les rayons ( $\alpha$ ) et à en limiter la réémission ( $\epsilon$ ). La figure montre un spectre solaire normalisé celui d'un corps noir ainsi que le profil d'émissivité d'un absorbeur sélectif idéal. Les absorbeurs peuvent être

classées en six catégories (fig.I.35) pour des capteurs plans ou travaillant avec ou sans concentration du rayonnement solaire et en prenant compte des différents processus physiques. [201-208]

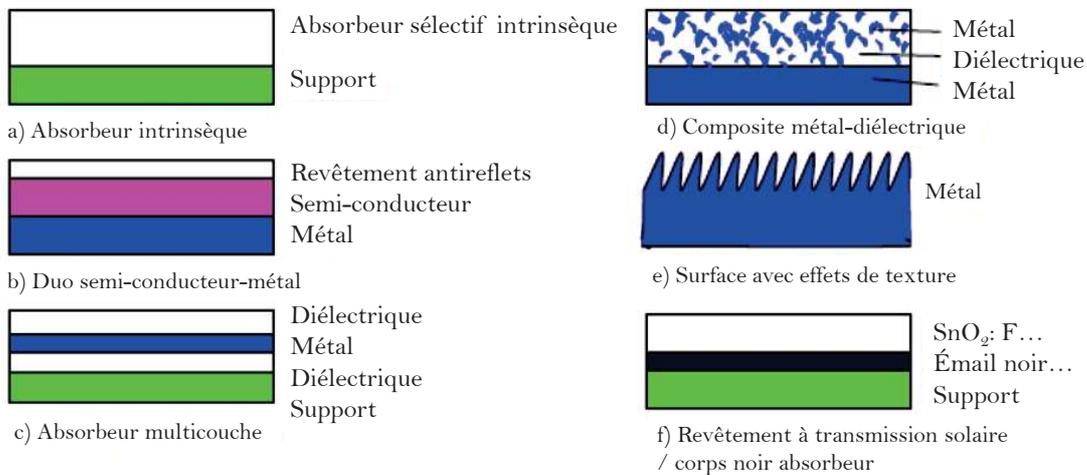


Figure I.35 : Schéma de six différents revêtements de surfaces absorbantes

Les absorbeurs intrinsèques sont des matériaux qui vont avoir des propriétés intrinsèques résultant d'une sélectivité spectrale. Le duo semi-conducteur/métal absorbe de courtes radiations dues au gap du semi-conducteur et à la faible émissivité du métal. Dans les cas d'absorbeurs multicouches, de multiples réflexions entre les couches permettent une absorption de la lumière qui peut être adaptée pour réaliser des absorbeurs sélectifs efficaces. Les effets de surfaces semblables à des aiguilles dendritiques ou poreuses permettent une absorbance solaire élevée due à ces réflexions multiples. Lorsque les températures de conversion sont élevées, les caractéristiques optiques de la surface ont un effet augmentant les performances du capteur. Seuls les capteurs à concentration permettent d'obtenir des températures de conversion supérieures à 150°C. Les propriétés optiques, thermiques et chimiques des surfaces absorbantes utilisées dans ce cas sont notablement différentes de celles exigées pour des absorbeurs plans :

- l'absorbance solaire  $\lambda$  doit être au moins de 0.85 à la température de fonctionnement
- l'émissivité infra-rouge  $\epsilon$  ne doit pas être supérieure à 0,1 même à la température de fonctionnement
- et la surface doit être thermiquement et chimiquement stable sur une longue période, à la température de fonctionnement et sous irradiation ultra-violette.

Afin d'augmenter le rendement du système il est favorable de travailler à une température la plus élevée possible, la température des absorbeurs peut atteindre 1000°C. Les absorbeurs doivent présenter de bonnes performances mécaniques, chimiques et thermiques dans les conditions de fonctionnement. Le carbure de silicium (SiC) est largement utilisé pour cette application du fait de

sa résistance à l'oxydation à haute température, et de ses bonnes propriétés thermomécaniques. Toutefois, un absorbeur idéal doit présenter une sélectivité optique afin de limiter les pertes par rayonnement. Cette sélectivité se traduit par une faible réflectance (idéalement proche de zéro) dans le domaine du spectre solaire (25-2500nm) afin d'absorber le maximum de rayonnement solaire, et une réflectance élevée (idéalement 1) dans le domaine de l'infrarouge (2500-25000nm) afin de limiter les pertes par émission infrarouge (figure I.43). De ce point de vue, le carbure de silicium (SiC) ne présente pas la sélectivité optique souhaitée. C'est pourquoi, il paraît intéressant d'associer le SiC avec un autre composé qui présenterait une meilleure sélectivité optique. La littérature fait état des bonnes caractéristiques spectrales des composés carbures et nitrures des métaux de transition (Hf, Zr, Ti), mais également de composés nouveaux associant ces différents éléments au sein de phases lamellaires, les phases MAX, de formule générale  $M_{n+1}AX_n$  avec M métal de transition, A appartenant au colonne IIIA ou IVA du tableau périodique et X étant le carbone ou l'azote <sup>[209,210]</sup>. Le chapitre V se focalisera sur une étude préliminaire consistant à étudier les propriétés spectrales des nanocomposites à matrice  $Si_3N_4$  et nanoinclusions TiN.

### I. 7. CONCLUSION BIBLIOGRAPHIQUE

Le chapitre I de ce manuscrit a consisté à fournir un état de l'art sur les céramiques de type carbure, carbonitride et nitrure métallique puis sur les nanocomposites intégrant ces compositions sous forme de nano-inclusions dans des matrices réfractaires. Les différentes familles de nanocomposites sont définies et les différents procédés d'élaboration sont décrits. Nous avons choisi de porter notre intérêt sur l'utilisation de polymères précéramiques pour élaborer les nanocomposites mis en œuvre dans ce manuscrit. Cette méthode qui s'apparente à une voie Sol-Gel « non-oxyde » présente l'avantage de concevoir des matériaux aux formes plus ou moins complexes et surtout avec un contrôle de la composition à l'échelle moléculaire. Cette voie de synthèse se déroule en plusieurs étapes débutant par la synthèse du polymère, suivie de la mise en forme du polymère et de traitements thermiques pour la conversion en céramique. Les procédés de mise en forme par moulage et pressage à chaud sont en particulier détaillés puisqu'ils font l'objet de notre étude. Deux approches sont ensuite envisagées pour élaborer les nanocomposites à matrice SiC, SiCN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de polycarbosilanes et poly(carbo)silazanes. Dans une première méthode, des nanocharges passives ou réactives sont dispersées dans un polymère précéramique. Le premier but de cette approche est de limiter le retrait volumique que subit le polymère quand il est transformé en céramique. Le second but est de préparer des nanocomposites par l'utilisation de nanocharges passives qui se retrouveront dispersées dans la matrice céramique finale ou par la réaction des nanocharges actives avec les coproduits gazeux éliminés pendant la pyrolyse du polymère ou l'atmosphère pour former des nano-inclusions céramiques dans la matrice finale.

La seconde approche fait intervenir un précurseur polymérique à « source unique » pour générer pendant la synthèse de la matrice des nano-inclusions. Cette approche consiste à faire réagir deux précurseurs, l'un étant le précurseur des nano-inclusions et l'autre celui de la matrice. La synthèse est dirigée de telle sorte qu'il y ait séparation de phase pendant la pyrolyse et cristallisation des nano-inclusions dans la matrice amorphe ou cristallisée. Un état de l'art des différents travaux reportés sur les systèmes Si-C-Ti et Si-N-Ti est présenté. Ces systèmes sont élaborés dans le cadre de cette thèse pour une application dans le domaine de l'énergie nucléaire et de la conversion d'énergie. Le dernier paragraphe de ce chapitre se consacre alors au matériau de structure dans les futurs réacteurs nucléaires à fission dans les centrales solaires à concentration. Ces nanocomposites massifs devraient répondre à un ensemble de propriétés pour satisfaire aux sollicitations des applications visées dans le domaine du nucléaire et de l'énergie.

- [1] Ceramic Tile Institute of America  
<http://www.ctioa.org/index.cfm?pi=GL&gaction=list&grp=C>
- [2] M. F. Ashby, "Materials Selection in Mechanical Design", 3rd ed.,
- [3] [http://micro.icaunais.free.fr/materiaux\\_II.pdf](http://micro.icaunais.free.fr/materiaux_II.pdf)
- [4] H. Holleck, "Multilayer PVD coatings for wear protection", *Surf. Coat. Tech.*, 1995, 76-77, p.328-336
- [5] [http://www.sf2m.asso.fr/GFC\\_ceram/P32\\_45\\_Mat\\_2006-1.pdf](http://www.sf2m.asso.fr/GFC_ceram/P32_45_Mat_2006-1.pdf)
- [6] <http://www.materialsdesign.com/appnote/elastic-coefficients-moduli-cubic-silicon-carbide-b-sic-corundum-al2o3-tourmaline-crystal>
- [7] <http://som.web.cmu.edu/structures/S058-Al2O3.html>
- [8] [http://chimie.scola.ac-paris.fr/sitedechimie/chi\\_inorg/images/nacl\\_eclat.jpg](http://chimie.scola.ac-paris.fr/sitedechimie/chi_inorg/images/nacl_eclat.jpg)
- [9] H.O. Pierson, "Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications", Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996
- [10] H. Zou, "Kinetics of Carbonitride Precipitation in Microalloyed Steels", 1991 A Thesis Submitted to the School of Graduate Studies in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy McMaster University
- [11] L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", *Academic Press, New York*, 1971
- [12] H. F. Mark, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 4, p. 480, 492, 497, 1978
- [13] H. Holleck, "Material selection for hard coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, A 4, p.2661
- [14] M. Braic, "Study of (Zr,Ti)CN, (Zr,Hf)CN and (Zr,Nb)CN films prepared by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 2011, 519, p. 4092–4096
- [15] W. Jeitschko, "H-Phase", *Monatsheft Chem.*, 1963, 94, p. 672
- [16] H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn", *Prog. Solid. State Chem.*, 1971, 5, p. 27-70
- [17] Blank H., "Hägg's rule and fast solute diffusion in cubic transition-metal phases", *Philosophical Magazine*, Part B, 1996, 73, 5
- [18] M. W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of Remarkable Ceramic :  $Ti_3SiC_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, p.1953
- [19] M. W. Barsoum, "The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: A New Class of Solids", *Prog. Solid State Chem.*, 2000, 28, p. 20
- [20] M. W. Barsoum, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of  $Ti_4AlN_3$ , or  $Ti_3Al_2N_2$  Revisited", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 9, p. 2545
- [21] M. W. Barsoum, "The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials", *Am. Sci.*, 2001, 89, p. 336
- [22] M. W. Barsoum, "Physical Properties of the MAX Phases", *Encyclopedia of Materials, Science and Technology*, Elsevier Ltd., 2006
- [23] P. Eklund, "The  $M_{n+1}AX_n$  phases: Materials science and thin-film processing", *Thin Solid Films*, 2010, 518, p. 1851–1878
- [24] M.W. Barsoum, "Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases", *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2011, 41, p. 195–227
- [25] M.M. Opeka, "Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and zirconium Compounds", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, p. 2405-2414
- [26] D. Sciti, "Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub>", *J. Mater. Res.*, 2009, 24, p. 2056-2065
- [27] S. Shimada, "Formation and Microstructure of Carbon-Containing Oxide Scales by Oxidation of Single Crystals of Zirconium Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78, p. 41-48
- [28] S. Shimada, "Oxidation of Single Crystals of Hafnium Carbide in a Temperature Range of 600° to 900°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, p. 1749-1756
- [29] S. Shimada, "Formation and characterization of carbon at the ZrC/ZrO<sub>2</sub> interface by oxidation of ZrC single crystals", *Carbon*, 1998, 36, p. 1125-1131

- [30] G. Rama Rao, "Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC", *J. Alloys Compd.*, 1994, 206, p. 237-242
- [31] J.B. Berkowitz-Mattuck, "High-Temperature Oxidation. IV. Zirconium and Hafnium Carbides", *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114, p. 1030-1033
- [32] S. Shimada, "Oxidation Kinetics of Zirconium Carbide at Relatively Low Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73, p. 2804-2808
- [33] S. Shimada, "Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the Temperature Range of 480° to 600°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, p. 2671-2678
- [34] D. Gozzi, "Oxidation kinetics of refractory carbides at low oxygen partial pressures", *Solid State Ionics*, 1999, 123, p. 11-18
- [35] D. Gozzi, "Apparent oxygen solubility in refractory carbides", *Solid State Ionics*, 1999, 123, p. 1-10
- [36] S. Shimada, "Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon", *Solid State Ionics*, 2001, 141-142, p. 99-104
- [37] S. Shimada, "Oxidation of Hafnium Carbide and Titanium Carbide Single Crystals with the Formation of Carbon at High Temperatures and Low Oxygen Pressures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83, p. 721-728
- [38] S. Shimada, "Microstructural observation of ZrO<sub>2</sub> scales formed by oxidation of ZrC single crystals with formation of carbon", *Solid State Ionics*, 1997, 101-103, p. 749-753
- [39] Arun R., "Oxidation behavior of TiC, ZrC, and HfC dispersed in oxide matrices", *Am Ceram Soc Inc. M.*, & Mehrotra, G.M, 1990, United States
- [40] Stewart W., "Effect of Temperature and Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Titanium Carbide", *J. Am., Ceram., Soc.*, 1967, 50, 4, p.89-222
- [41] M. W. Barsoum, "Thermal properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>", *J. Physics. Chem. Solids*, 1999, 60, p. 429-439
- [42] J. Roy, "Oxidation behaviour of silicon carbide", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, 38, p. 29-39
- [43] R. Roy, "Multiphasic Ceramic Composites Made by Sol-Gel Technique", in the Proceedings of the Symposium on Better Ceramics Through Chemistry, Elsevier, North- Holland, pp. 347-359, 1984
- [44] R. Roy, "Metal-Organic-Derived (MOD) Glass Compositions, Preparation, Properties, and Some Applications", *Mater. Res. Soc. Annu. Mtg., Abstr.*, Boston, MA, 1982, p. 370
- [45] D. W. Hoffman, "Diphasic xerogels, a new class of materials: phases in the system alumina-silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67, p. 468
- [46] R. A. Roy, "Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites", *Mater. Res. Bull.*, 1984, 19, p. 169
- [47] S. Komarneni, "nanocomposites," *J. Mater. Chem*, 1992, 2, p. 1219-1230
- [48] K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic nanocomposites" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, 99, p. 974-982
- [49] M. Ashby, "Nanomaterials, Nanotechnologies and Design" Chapter 7, Elsevier, 2009
- [50] A. D. Pogrebnjak, "Hard nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties", 2012, Ch 6
- [51] P.H. Cury Camargo; K.G. Satyanarayana; F. Wypych, *J. mater. Res.*, 2009, 12, p.1-39
- [52] A. Nakahira, "Structural ceramics-ceramic nanocomposites by sintering method: roles of nano-size particles", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1992, 100, p. 448-453
- [53] LC. Stearns, "Processing and microstructure development in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 'nanocomposites'", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992, 10, p. 473-477
- [54] J. Livage, "Sol-gel processes", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1997, 2, p. 132-136
- [55] KA. Vorotilov, "Sol-gel derived ferroelectric thin films: avenues for control of microstructural and electric properties", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1999, 16, p. 109-118
- [56] LL. Hench, "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, 1990, 90, p. 33-72
- [57] G. Ennas, "Sol-gel preparation and characterization of Ni-SiO<sub>2</sub> nanocomposites", *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 232-234, p. 587-593

- [58] S. Sen, "Synthesis and characterization of nanostructured ferroelectric compounds", *Mater. Lett.*, 2004, 58, p. 3486-3490
- [59] N. Viart, "Synthesis and characterization of Co/ZnO nanocomposites: towards new perspectives offered by metal/piezoelectric composite materials" *Thin Solid Films*, 2003, 437, p. 1-9
- [60] TK. Kundu, "Growth of nano-alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a titania matrix by the sol gel route" *J. Mater. Sci.*, 1998, 33, p. 1759-1763
- [61] K. Baiju, "An aqueous sol-gel route to synthesize nanosized lanthana doped titania having an increased anatase phase stability for photocatalytic application", *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 90, p. 123-127
- [62] S. Ananthakumar, "Gel casting process For Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites and its creep characteristics", *Mater. Chem. and Phys.*, 2004, 85, p. 151-157
- [63] S. Sivakumar, "Nanoporous titania-alumina mixed oxides: an alkoxide free sol-gel synthesis" *Mater. Lett.*, 2004, 58, p. 2664-2669
- [64] KGK. Warriar, "Densification of mullite-SiC nanocomposite sol-gel precursors by pressureless sintering" *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 67, p. 263-266
- [65] W. Wunderlich, "TEM characterization of sol-gel-processed alumina.silica and alumina.titania nano-hybrid oxide catalysts", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, p. 313.317
- [66] NN. Ghosh, "Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors", *Mater. Sci. Eng. C*, 2001, 16, p. 113-117
- [67] PHC. Camargo, "Titanium and iron oxides produced by sol-gel processing of [FeCl{Ti-2(Opr)<sub>9</sub>}]": structural, spectroscopic and morphological features", *Mater. Res. Bull.*, 2003, 38, p. 1915-1928
- [68] PHC. Camargo, "Single-source precursor and homometal approaches to the sol-gel synthesis of iron and titanium oxides", *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2004, 128, p. 226
- [69] S. Mathur, "Structural and optical properties of NdAlO<sub>3</sub> nanocrystals embedded in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix", *Chem. Mater.*, 2002, 14, p. 568-582
- [70] E.Thostenson "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science & Technology*, 2001, 61, 13,p.1899-1912
- [71] Z. Xia, "Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites", *Acta Mater.*, 2004, 52, p. 931-944
- [72] R. Kamalakaran, "In-situ formation of carbon nanotubes in an alumina-nanotube composite by spray pyrolysis", *Carbon*, 2003, 41, p. 2737-2741
- [73] JW. An, "Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites", *Wear*, 2003, 255, p. 677-681
- [74]L. Jiang, "Carbon nanotubes magnetite nanocomposites from solvothermal processes: formation, characterization, and enhanced electrical properties", *Chem. Mater.*, 2003, 15, p. 2848-2853
- [75] CE. Borsa, "Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiC nanocomposites using a polymeric precursor for SiC", In: Hausner H, Messing GL, Horano S, editors. Proceedings of the International Conference of Ceramic Processing Science and Technology; Sept. 11-14, 1994, Friedrichshafen. Westerville, Germany: The American Ceramic Society; 1995. p. 653.658. (Ceramic Transactions. Vol. 51)
- [76] R. Riedel, "In situ polysilane-derived silicon-carbide particulates dispersed in silicon nitride composite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72, p. 2071-2077
- [77] R. Riedel, "Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders" *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 5, p. 113-122
- [78] R. Riedel, "Polymer-derived Si-based bulk ceramics-Part I: Preparation, processing and properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 15, p. 703-715
- [79] P. Colombo, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 1837, p. 1805-1837

- [80] F.W. Ainger, "The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non porous solids", in *Special Ceramics*, Ed.by P.Popper, New-York, 1960, p.168
- [81] P.G., Chantrell "Inorganic polymers for Ceramics", in "Special Ceramics", Ed.by P.Popper, N-Y, 1960, p.68
- [82] W. Verbeek, Ger.,Pat., 2218960, 1973
- [83] W. Verbeek, Ger.,Pat., 2236078, 1974
- [84] G., Winter, "Production of Shaped Articles of Silicon Carbide and Silicon Nitride", Ger.,Pat., 2243527, 1974
- [85] G., Fritz, "Thermal Decomposition of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , and  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ " *Anorg., Allg., Chem.*, 286,1956, p149
- [86] S. Yajima, *Chem., Lett.*, 9, 1975, p. 931
- [87] S.Yajima, "Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor" I. *Nature*, 273, 1978, p. 525
- [88] P. Greil, "Polymer Derived Engineering Ceramics", *Adv. Engineer. Mater.*, 2000, 2, p. 339
- [89] P. Greil, "Advanced Engineering Ceramics", *Adv. Mater.*, 2002, 14, p. 10
- [90] M. Birot "Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes and Polycarbosilazanes as precursors of ceramics", *Chem. Rev.*, 1995, 95, p. 1443-1477
- [91] R. Riedel, "Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis, properties and applications - a review", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2006, 114, p. 425– 444
- [92] D. Seyfert, "Near-stoichiometric silicon carbide from economical polysilane", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, p.1300-1302
- [93] Zhang Z.-F. "Poly(methylsilane)-A high yield ceramic precursor to silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74, p.670-673
- [94] Gozzi M. F. "Near-stoichiometric silicon carbide from a poly(methylsilylene)/tetra-allylsilane mixture", *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, p.155-159
- [95] Tazi Hemida A. "Continuous SiC-based Monofilaments with a low free carbon content, part II: from pyrolysis of a novel copolymer precursor", *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, p.2367-2372
- [96] Wu H-J., "Preparation of polydichlorosilaethylene and polysilaethylene via ring opening polymerization", *Macromolecules*, 1992, 25, p1840-1841
- [97] Whitmarsh, "Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl)trichlorosilane", *organomet.* 10, 1991, p.1336-1344
- [98] Haluska, Loren A., et Keith W. Micheal. « Protective electronic coatings using filled polysilazanes» US Patent 5,436,083. July 25, 1995
- [99] E. Kroke, "Silazane derived ceramics and related materials", *Mat. Sci. Eng.*, 2000, 26, p. 97– 199
- [100] Schiavon, "Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass" *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, 304, p.76-83
- [101] J.Lüke, "Synthesis and Characterization of Silazane-Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites", *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, 11, p.181-194
- [102] R. Riedel, "Chemical formation of ceramics", *Ceram. Int.*, 1996, 22, p. 233-239150
- [103] R. Riedel, "Application of organometallic Chemistry, in the Preparation of Processing of Advanced Materials", R.M.L.J.F Harrod, Editor., 1995, Kluwer Academic, the Netherlands p. 155
- [104] D. Seyfert, "Synthesis and Useful Reactions of Organosilicon Polymeric Precursors for Ceramics", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 249, p. 1
- [105] K. J. Wynne, "Ceramics Via Polymer Pyrolysis", *Ann. Revs. Mater. Sci.*, 1984, 14, p. 297-334
- [106] P Cromme, «Ceramic Tapes from Pre ceramic Polymers» *Adv. Eng. Mater.*, 2002, 4, 11, p.873– 877
- [107] C. Konetschny, "Dense Silicon Carbonitride Ceramics by Pyrolysis of Cross-linked and Warm Pressed Polysilazane Powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, p. 2789
- [108] KiON, Corporation. "TB1:KiON Ceraset Polyureasilazane and KiON Ceraset Polysilazane 20. Heat - Curable Resins." KiON Corporation Polysilazane Technical Bulletins.

- [109] Li, Ya-Li, "Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly (ureamethylvinyl) silazanes to silicon-based ceramics." *Appl. Organomet. Chem.*, 15, 2001, 820–832
- [110] P. Greil, "Polymer Derived Engineering Ceramics", *Adv. Engineer. Mater.*, 2000, 2, p. 339
- [111] P. Greil, "Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78, p. 835–848
- [112] G. D. Soraru, "High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses", *J. Sol-gel Sci. Techn.*, 1999, 14, p. 69 - 74
- [113] G. D. Soraru, "Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, p. 1529–1536
- [114] D. Galusek, "In-Situ Carbon Content Adjustment in Polysilazane Derived Amorphous SiCN Bulk Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, p. 1911–1921
- [115] T. Gary, "Pyrolysis of Preceramic Polymers in Ammonia: Preparation of Silicon Nitride Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72, p. 333–337
- [116] Caro J., "Hierarchy in inorganic membranes", *Chem Soc Rev*, 2015
- [117] E. Bongio, Strafire system Inc.
- [118] M. Günthner, "High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31, p.3003–3010
- [119] Honack F., "Influence of Ti-Based Fillers on the Thermal Decomposition and Phase Development of Polysiloxane Derived Materials", *Adv., Eng. Mater.*, 2003, 5, 3
- [120] Yongming L., "Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Phase from Polycarbosilane Precursor", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, 7, 6, p.738-743
- [121] Yang J., "Fabrication of High-Purity Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powders by an In Situ Reaction of Polycarbosilane and Metal Titanium", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93, 8, p. 2117-2120
- [122] D. Seyferth, "Chemical Modification of Preceramic Polymers : Their Reactions with Transition Metal Complexes and Transition Metal Powders", *J. Inorg. Organometall. Polymers*, 1992, 2, p.59-77
- [123] Ishikawa T., "A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics", *Nature*, 2002, 46
- [124] A.M. Tsirlin, "Nano-structured metal-containing polymer precursors for high temperature non-oxide ceramics and ceramic fibers—syntheses, pyrolyses and properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22, p. 2577–2585
- [125] X. Táo, "Synthesis of nanosized zirconium carbide from preceramic polymers by the facile one-pot reaction", *Polym. Adv. Technol.*, 2010, 21, p. 300–304
- [126] Y. Li, "Synthesis of nano-crystalline ZrB<sub>2</sub>/ZrC/SiC ceramics by liquid precursors", *Mater. Lett.*, 2012,68, p. 101–103
- [126] Ishikawa T.O., "Production mechanism of polyzirconocarbosilane using zirconium(IV)acetylacetonate and its conversion of the polymer into inorganic materials", *J. Mater. Sci.*, 1998,33, p. 161-166
- [127] K. Inzenhofer, "The preparation of HfC/C ceramics via molecular design", *Dalton Trans.*, 2011, 40, p. 4741
- [128] P.Amoros, "Synthesis and Characterization of SiC/MC/C Ceramics (M = Ti, Zr, Hf) Starting from Totally Non-oxidic Precursors" *Chem.Mater.*, 2002, 14, p. 1585-1590
- [129] Y. Zhaoju, "Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, 32, p. 1291–1298
- [130] Y. Zhaoju, "Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics", *Ceram. Int.*, 2013, 39, p. 3999–4007
- [131] H. Siebeneicher " Dimethyltitanocene Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>: A Useful Reagent for C–C and C–N Bond Formation", *J. Prakt. Chem.*, 2000, 1, 342
- [132] H.G. Alt, "Synthesis, characterization and polymerization potential of ansa-metallocene dichloride complexes of titanium, zirconium and hafnium containing a Si-N-Si bridging unit", *J. Organomet. Chem.*, 1998, 564, p. 109–114

- [133] Y. Zhaoju, "Synthesis and Characterization of SiC(Ti) Ceramics Derived from a Hybrid Precursor of Titanium-Containing Polycarbosilane", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2011, 21, p. 412–420
- [134] H. Bestian, K. Clauss, DE 1 037 446 *Chem. Abstr.* 1960,54, 18546
- [135] T. Cai, "Synthesis of soluble poly-yne polymers containing zirconium and silicon and corresponding conversion to nanosized ZrC/SiC composite ceramics", *Dalton Trans.*, 2013, 42, p. 4285
- [136] H. Bestian, "Über die Einwirkung von Wasserstoff auf einige metallorganische Verbindungen und Komplexe". *Justus Liebigs Ann. Chem.* **654**: 810.1002/jlac.19626540103. Payack, J. F.; Hughes, D. L.; Cai, D.; Cottrell, I. F.; N. A. 1962
- [137] Petasis and E. I. Bzowej "Titanium-mediated carbonyl olefinations. 1. Methylenations of carbonyl compounds with dimethyltitanocene". *J. Am. Chem. Soc.* **112** (17): 6392–6394. doi:10.1021/ja00173a035. Claus, K., 1990
- [138] T. R. Verhoeven, "Dimethyltitanocene", *Org. Synth.*, 2002, 79, p. 19
- [139] C. E. Bnikl, "Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems Part II. Ternary Systems Volume VII. The Ti-Si-C, Nb-Si-C, and W-Si-C Systems ", Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, Air Force Systems Command, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio AFML-TR-65-2 Part II. Vol. VII, May 1966 1966.
- [140] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 1-2, vol. 1 and 2. Oxford: Pergamon, 1967.
- [141] N. Hering, "Synthesis of polymeric precursors for the formation of nanocrystalline Ti-C-N/amorphous Si-C-N composites", *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, 15, p. 879-886
- [142] J.A.E. Pope, "Method for forming hafnium carbide and hafnium nitride ceramics and preceramic polymer", US 7.572.881.B2, 2009
- [143] O. Lichtenberger, "Formation of nanocrystalline titanium carbonitride by pyrolysis of poly(titanylcarbodiimide)", *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 81, p. 1985-201
- [144] G. Shen, "A simple route to prepare nanocrystalline titanium carbonitride", *Mater. Res. Bull.*, 2002, 37, p. 1207-1211
- [145] J. Hafiz, "Hypersonic plasma particle deposition of Si-Ti-N nanostructured coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 2004, 188–189, p. 364–370
- [146] Bechelany M., "In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride nanocomposites with Very High Hardness", *Adv. Mater.*, 2014
- [147] Ziegler G., "Synthesis and Pyrolysis of Liquid Organometallic Precursors for Advanced Si-Ti-C-N Composites", *Adv. Mater.* 1995, 7, 4
- [148] C. Beurtey, CEA : <http://www.cea.fr/jeunes/themes/l-energie-nucleaire/l-essentiel-sur-les-generations-de-reacteurs-nu>
- [149] Autorité de Sûreté Nucléaire. Rapport sur la sûreté nucléaire et la radioprotection des installations nucléaires de Chinon, 2011
- [150] Clefs CEA n°45 Automne 2001
- [151] [www.CEA.fr](http://www.CEA.fr)
- [152] [www.AREVA.com](http://www.AREVA.com)
- [153] K. Barrett, "Nuclear Fuel Cladding System Development Trade-off Study", INL/EXT-12-27090, September 2012
- [154] The OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum "Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems", January 2014
- [155] The OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum "Gen IV International Forum" Annual report 2007
- [156] T. Abram, "Generation-IV nuclear power : A review of the state of the science", *Energy Policy*, 2008, 36, p. 4323–4330
- [157] Appendix 3.0 Gas-Cooled Fast Reactor

nuclear.inl.gov/deliverables/docs/appendix\_3.pdf

[158] CEA, “Les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur Sodium – Le démonstrateur technologique Astrid”, Tome 3, décembre 2012

[159] Clefs CEA, “Les propriétés des matériaux non métalliques mises à profit”, n°55 Été 2007

[160] Generation IV International Forum. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy system. Issued by the US DOE Nuclear Energy Research Advisory committee and the Generation IV International Forum, December 2002

[161] Les défis du CEA, “De l'intérêt d'être rapide”, N°95 –Avril- Mai 2003

[162] K. Barrett, “Nuclear Fuel Cladding System Development Trade-off Study”, INL/EXT-12-27090, September 2012

[163] Clefs CEA, “Les matériaux au cœur du processus d'innovation”, n°59 été 2010

[164] CEA “Les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur gaz – Le réacteur expérimental allégé les autres filières à neutrons rapides de 4e génération”, Tome 4 , décembre 2012

[165] Hobbs L. W. “Radiation effects in ceramics” *J. Nucl. Mater.*, 1996, 216 p.291-321

[166] G.W. Keilholtz, R.E. Moore, and M.F. Osborne, *Nuclear Application*, 4, 1968, 330, 6

[167] D. A. Dyslin, R. E. Moore and H. E. Robertson, ORNL-4480, 1969 p245

[168] J. Binner “Processing of bulk nanostructured ceramics”, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 1329-1339

[169] R. Vassen, “Processing and properties of nanophase nonoxideceramics”, *Mater. Sci. Eng.* A301 ,2001, 59–68.

[170] R. Vassen, “Potential of nanocrystalline low-Z materials for plasma facing, structural applications in fusion reactors”, *J. Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 708-712.

[171] Yvon P, “Structural materials for next generation nuclear systems: Challenges and the path forward”, *Nuclear Engineering and Design*, 2015, 294, p. 161-169

[172] P. Yvon and F. Carré, “Structural materials challenges for advanced reactor systems”, *J. Nucl. Mater.* 385, 2009 p.217-222

[173] R.A. Andrievski, “Strength of nanostructures”, *Physics –Uspekhi* 2009; 52, p 315-34

[174] Clefs CEA – n°55 – Été 2007

[175] Klassen N.V., “Nanostructured Materials and Shaped Solids for Essential Improvement of Energetic Effectiveness and Safety of Nuclear Reactors and Radioactive Wastes”, *Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide*, Chap. 11

[176] [http://energie.sia-partners.com/files/2014/02/img\]S1.png](http://energie.sia-partners.com/files/2014/02/img]S1.png)

[177] Wright C. I. and Picot E. “The relationship between the condition of a mineral-based heat transfer fluid and the frequency that it is sampled and chemically analysed”, *Appl. Thermal Eng.*, 2014, 5

[178] Wright C. I. “Food processing: The use of non-fouling food grade heat transfer fluids” *Appl. Thermal Eng.* 2015,84 p.94-103

[179] Clefs CEA, “L'énergie solaire: un important potentiel à concrétiser”, N°49 – Printemps, 2004

[200] N. Senoussaoui, “Étude et réalisation d'un concentrateur parabolique, mesure et simulation” Thèse de Magister, Université de Tlemcen, 1994

[201] W. F. Bogaerts, “Review Materials for photothermal solar energy conversion”, *J. Mater. Sci.*, 1983,18, p. 2847-2875

[202] P. Nicholas Sergeant, “High performance solar-selective absorbers using coated sub-wavelength gratings”, *Opt. Express*, 2010, 18, 6, p. 5526

[203] New development of spectrally selective solar-absorbing coating for low and intermediate temperature applications Ewa Wäckelgård World Renewable Energy Congress XI 25-30 September 2010, Abu Dhabi, UAE

[204] C.E. Kennedy Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials July 2002 • NREL/TP-520-31267

[205] Coulibaly M. “From colloidal precursors to metal carbides nanocomposites MC (M=Ti, Zr, Hf and Si): synthesis, characterization and optical spectral selectivity studies”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 143, p. 473–479

P.K.C. Pill, “Spectrally Selective Surfaces for Photothermal Conversion of Solar Energy”, *Phys. Stat. Sol.*, 1980, 60, p. 11-25

[207] F. Mammadov, “Study of Selective Surface of Solar Heat Receiver”, *Int. J. Energy Eng.*, 2012, 2, p. 138-144

[208] P. Oelhafen, “Nanostructured materials for solar energy conversion Solar Energy”, 2005, 79, p. 110–121

[209] Sani E. “Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants”, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2012,4

[210] Fang Z. “Suitability of layered  $Ti_3SiC_2$  and  $Zr_3[Al(Si)]_4C_6$  ceramics as high temperature solar absorbers for solar energy applications”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015 134, 252–26

---

# CHAPITRE II

## MATERIAUX ET METHODES



# Tables des matières

<b>II. 1 Introduction</b>	<b>75</b>
<b>II. 2 Les polymères précéramiques à base de silicium</b>	<b>76</b>
II. 2. 1 L'allylhydridopolycarbosilane, AHPCS	76
II. 2. 2 Les poly(carbo)silazanes	77
<i>i. Le perhydropolysilazane</i>	77
<i>ii. Le poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane</i>	78
<i>iii. Le polyméthylsilazane</i>	79
<b>II. 3 Protocole expérimental du chapitre III</b>	<b>80</b>
II. 3 .1 Les particules à base de titane	80
II. 3 .2 Préparation des mélanges AHPCS-(nano)particules	80
<b>II. 4 Protocoles expérimentaux du chapitre IV</b>	<b>82</b>
II. 4. 1. Les matériaux : les précurseurs de titane	82
<i>i. Le dichlorure de titanocène</i>	82
<i>ii. Synthèse des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane</i>	83
II. 4. 2. Synthèses des polytitanocarbosilanes	85
<i>i. Synthèse du polytitanocarbosilane à partir du dichlorure de titanocène</i>	85
<i>ii. Synthèse du polytitanocarbosilane à partir des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane</i>	86
<b>II. 5 Protocoles expérimentaux du chapitre V</b>	<b>87</b>
II. 5. 1. Les tétrakisdialkylamino métalliques	87
II. 5. 2. Synthèse du polyméthylsilazane PMSZ	88
II. 5. 3. Synthèse des poly(métallo)carbosilazanes	88
II. 5. 4. Protocole de cryo-ammonolyse	89
<b>II. 6 Procédés et Appareillages</b>	<b>90</b>
II. 6. 1. Élaboration de pièces	90
II. 6. 2. Fours de traitement thermique	91

II. 6. 3. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) _____	91
II. 6. 4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) _____	93
II. 6. 5. L'analyse thermogravimétrique (ATG) _____	93
II. 6. 6. La diffraction des rayons X (DRX) _____	93
II. 6. 7. La microscopie électronique à balayage et l'énergie dispersive par rayons X (MEB-EDX) _____	93
II. 6. 8. La microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) _____	94
II. 6. 9. Les tests mécaniques par microindentation _____	94
II. 6. 10. La diffraction d'électrons rétrodiffusés _____	95
II. 6. 11. La spectrométrie Raman _____	96
II. 6. 12. Les mesures de densité par pycnomètre au gaz _____	96
II. 6. 13. L'implantation d'ions Hélium _____	97
II. 6. 14. Les mesures photométriques par UV-Visible et Infrarouge _____	97

II. 1 INTRODUCTION

Ce chapitre II est un descriptif des matériaux ainsi que des protocoles de synthèses utilisés et mis en œuvre pour élaborer les (nano)composites autour des systèmes Si-C-Ti et Si-N-M (M = Ti, Zr). Tout d’abord, les précurseurs de la matrice des (nano)composites seront présentés avant de détailler les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans chaque chapitre (III, IV, V). Les procédés de mise en forme, de traitement thermique ainsi que les méthodes de caractérisation sont également détaillés dans la partie « procédés et appareillages ».

Dans ce manuscrit, quatre polymères, un polycarbosilane, deux polycarbosilazanes, ainsi qu’un polysilazane, ont été utilisés/synthétisés dans l’ensemble des chapitres composant ce manuscrit. Le chapitre III a eu recours à des nanoparticules à base de titane alors que des précurseurs de métaux de transition (Ti/Zr) ont été exploités dans les chapitres IV et V. La figure II.1 explique de façon synthétique les matériaux mis en jeu dans chacun des chapitres. La composition finale décrite résulte des choix de synthèses et de la nature de l’atmosphère de pyrolyse.

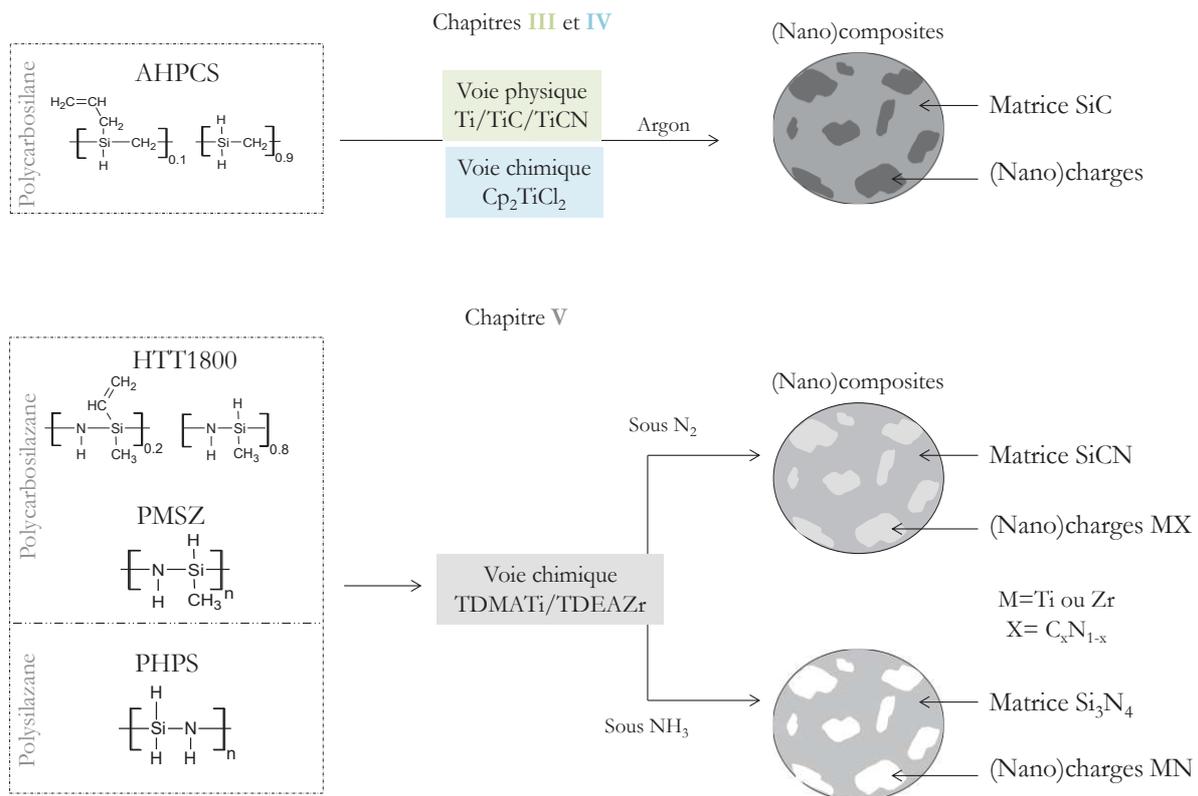


Figure II.1 : Schéma résumant le lien entre précurseurs/atmosphères/(nano)composites

## II. 2 LES POLYMERES PRECERAMIQUES A BASE DE SILICIUM

Les polymères précéramiques à base de silicium représentent les précurseurs de la matrice dans le matériau (nano)composite.

## II. 2. 1 L'allylhydridopolycarbosilane, AHPCS

**L'allylhydridopolycarbosilane ou AHPCS** est un précurseur de carbure de silicium (SiC) disponible commercialement sous le nom de SMP-10 [Starfire System<sup>®</sup>, USA] qui sera utilisé notamment tout au long de ce travail de thèse. L'AHPCS est un liquide visqueux de couleur jaune dont certaines de ses propriétés sont présentées dans le tableau II.1. <sup>[1]</sup>

Propriétés	AHPCS SMP-10
Viscosité	0,1 Pa.s
Masse volumique	0,998 g.cm <sup>-3</sup>
Point d'inflammabilité	89°C
Absorption de l'humidité	<0,1% en 24h à 25°C
Tension de surface	30 dynes.cm <sup>-2</sup>
Solubilité	Hexane/Toluène/Insoluble dans l'eau
Température de réticulation	121-204°C
Odeur	aucune

Tableau II.1 : Propriétés de l'AHPCS SMP-10 commercialisé par Starefire Systems<sup>®</sup>

L'AHPCS fait partie de la famille des polycarbosilanes (PCS) dits hyperbranchés. En 1991, Whitmarsh et Interrante <sup>[2]</sup> furent les premiers à présenter la synthèse de polycarbosilanes hyperbranchés de type hydridopolycarbosilane, HPCS, par réaction d'agent de Grignard sur un (chlorométhyl)trichlorosilane suivie d'une réduction à l'aide de tétrahydroaluminate de lithium (LiAlH<sub>4</sub>). Il s'agit d'un précurseur comprenant des atomes d'hydrogène liés au silicium et conduisant au SiC stœchiométrique 1:1, c'est-à-dire sans carbone libre comme généralement identifié dans le PCS. <sup>[3-6]</sup> Les travaux qui suivirent ont permis d'améliorer la méthode de synthèse, la pureté ainsi que le rendement céramique de ce polymère et ouvraient la voie vers d'autres types de HPCS notamment en modifiant les groupements organiques latéraux. Par exemple, le remplacement (partiel, 5-10 %) des groupements Si-X (X = H, Cl) par des groupements Si-Allyl avant la réduction avec LiAlH<sub>4</sub> permettait d'obtenir un polymère, l'AHPCS, avec des propriétés de

réticulation améliorées ainsi qu'un meilleur rendement céramique. La figure II.2 présente la structure simplifiée <sup>[7]</sup> de ce polymère alors que la figure II.3 reporte la structure plus détaillée. <sup>[8]</sup>

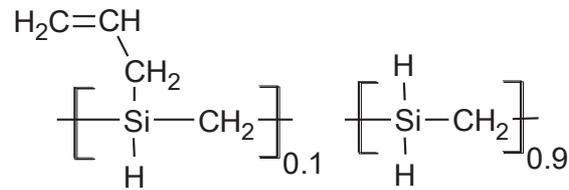


Figure II.2 : Représentation de la structure simplifiée de l'AHPCS SMP-10

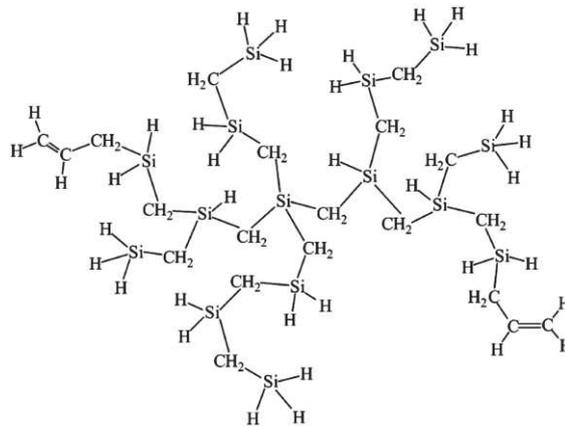


Figure II.3 : Représentation plus détaillée de la structure d'AHPCS

## II. 2. 2 Les poly(carbo)silazanes

Les trois poly(carbo)silazanes présentés dans cette partie feront l'objet du chapitre V essentiellement. Ils diffèrent de par la nature et le nombre de leurs fonctions réactives.

### *i. Le perhydropolysilazane*

Exempt de carbone, le **PHPS** ou **perhydropolysilazane** est un polymère précurseur du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il est vendu en solution à 20% dans le xylène par Aquamica (Japon) et sa référence est NN110-20. Il est synthétisé par ammonolyse d'un dichlorosilane ( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ) dans un solvant tel que le benzène, l'éther ou le dichlorométhane (figure II.4). <sup>[9]</sup> Il faut rappeler que le dichlorosilane est un composé gazeux dangereux très sensible à l'humidité et à l'air qui est complexe à mettre en œuvre dans les laboratoires de recherche en raison des risques d'explosion.

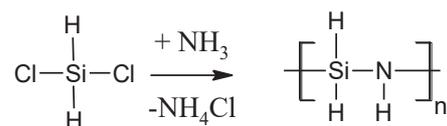


Figure II.4 : Synthèse du PHPS et représentation de la structure simplifiée du PHPS

Arai et Isoda<sup>[106]</sup> ont synthétisé ce polymère *via* une ammonolyse du dichlorosilane en présence de pyridine dans le but d'améliorer la stabilisation du précurseur chloré, ou encore d'augmenter le

pois moléculaire du polymère. La compagnie japonaise Tonen® fut la première à commercialiser le PHPS, utilisé dans la production de nitrure de silicium, des composites à matrice céramique et des revêtements céramiques. Ce polysilazane est un liquide transparent avec une densité de 1.1-1.2 g.cm<sup>-3</sup>, une viscosité de 30-50 mPa.s à 25°C et un rendement céramique élevé supérieur à 80%. L'application industrielle majeure du PHPS est tournée vers la conception de revêtements fonctionnels plus précisément les revêtements diélectriques pour des applications électroniques. Il est désormais vendu par la société Merck (Allemagne).

ii. *Le poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane*

Le **poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane** est un polycarbosilazane que l'on définira sous son nom commercial, **HTT1800**. Il est également vendu par la société Merck (Allemagne). Il s'agit d'une résine polycarbosilazane modifiée. C'est un précurseur de la céramique de carbonitrure de silicium SiCN dont la structure simplifiée est présentée à la figure II.5.<sup>[11]</sup>

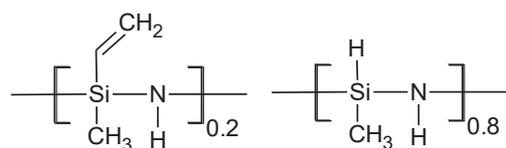


Figure II.5 : Représentation de la structure simplifiée de l'HTT1800

Ce polycarbosilazane liquide est le plus souvent utilisé dans des procédés d'infiltration et comme revêtement grâce à sa faible viscosité et à sa bonne adhésion.<sup>[12]</sup> Le tableau II.2, liste quelques propriétés de ce polymère.<sup>[13]</sup>

Propriétés	HTT 1800
Viscosité	20-50 mPa.s
Masse volumique	1,0 g.cm <sup>-3</sup>
Point d'inflammabilité	16,25°C
Durée de conservation	À la date de livraison 24 mois à 20°C
Teneur en polymère	100%
Solubilité	Hexane/Toluène/Insoluble dans l'eau
Température de réticulation	175-200°C
Apparence	Couleur jaune pâle

Tableau II.2 : Propriétés de l'HTT1800

iii. *Le polyméthylsilazane*

Un deuxième polycarbosilazane sera étudié le **polyméthylsilazane ou PMSZ**. Il est synthétisé en laboratoire par ammonolyse d'un dichlorométhylsilane et son protocole est décrit au paragraphe II.5.2. La figure II.6 illustre la structure simplifiée de ce polymère. <sup>[14,15]</sup>

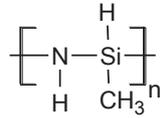
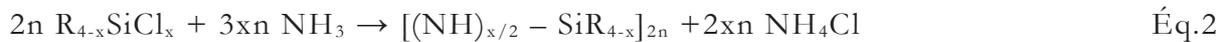


Figure II.6 : Représentation de la structure simplifiée du PMSZ

Deux réactifs sont utilisés pour la synthèse du PMSZ, le dichlorométhylsilane (pureté  $\geq 97\%$ , Sigma Aldrich) et l'ammoniac. La réaction générale d'ammonolyse d'un chlorosilane est la suivante <sup>[16]</sup>:



Ces quatre polymères précurseurs des céramiques SiC et Si(C)N ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiCN}$ ) vont être utilisés pour élaborer des (nano)composites.

## II. 3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU CHAPITRE III

Dans le chapitre III, l’AHPCS est mélangé à des (nano)particules à base de titane pour générer des (nano)composites dans le système Si-C-Ti.

## II. 3.1 Les particules à base de titane

Le tableau II.3 présente les caractéristiques des (nano)particules utilisées. Tous ces composés sont commercialisés par la compagnie Sigma Aldrich. Ce tableau est complété par l’ajout d’images réalisées par microscopie électronique à balayage de ces (nano)particules.

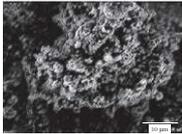
(Nano) particule	Taille (nm)	Structure cristalline et groupe spatiale	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/ml)	Particularité	Image MEB (10 $\mu$ m)
Ti	<100	Hexagonal / P63/mmc	47,87	4,5	98,5% dans de l’huile minérale	
Charges passives						
TiC	<200	Cubique / Fm3m	59,88	4,930		
TiCN	<150	Cubique / Fm3m	60,477	5,02	$\geq 97\%$ TiC N <sub>0,7 0,3</sub>	

Tableau II.3 : Caractéristiques des particules commerciales

## II. 3.2 Préparation des mélanges AHPCS-(nano)particules

Le protocole est identique quelle que soit la nature des (nano)particules. Seules les (nano)particules de titane ont été lavées au préalable à l’aide d’hexane (Sigma-Aldrich, anhydrous, 95%) et de toluène sous bain d’ultrasons afin d’extraire l’huile minérale.

La dispersion est relativement simple, la préparation des mélanges se fait en deux étapes comme décrites sur la figure II.7. Les nanoparticules, NPs, sont dispersées dans un volume de toluène sous ultrasons et sous atmosphère d’argon, puis l’AHPCS est additionné avec un rapport molaire préalablement choisi. Le rapport molaire est déterminé par le nombre de mole de l’AHPCS sur celui des nanoparticules,  $R = n(\text{AHPCS})/n(\text{NPs})$ . La solution est maintenue sous ultrasons pendant

10 minutes pour disperser les (nano)particules de manière homogène. L'ensemble est laissé sous ultrasons durant la distillation sous pression réduite du toluène à température ambiante à l'aide d'une pompe protégée par un piège d'azote liquide. Les mélanges restent stables pendant plusieurs semaines quelle que soit la nature des nanoparticules. Les mélanges sont stockés sous atmosphère inerte à une température  $<10^{\circ}\text{C}$ .

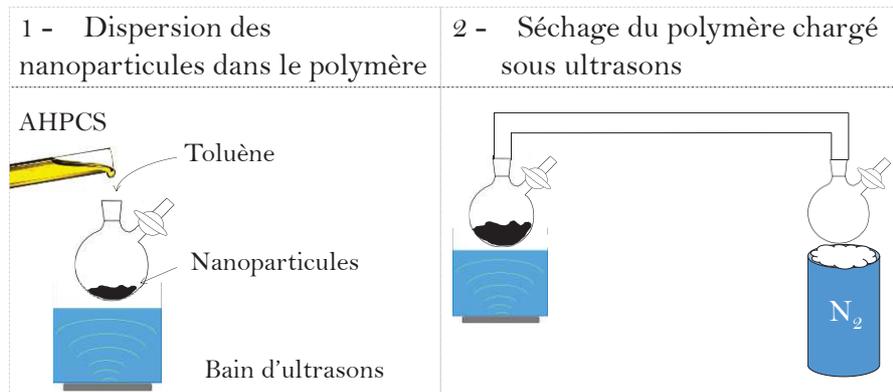


Figure II.7 : Protocole de la préparation des mélanges AHPCS-nanoparticules

## II. 4 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DU CHAPITRE IV

Dans le chapitre IV, l'AHPCS réagit avec des précurseurs à base de titane pour générer des (nano)composites dans le système Si-C-Ti.

## II. 4. 1. Les matériaux : les précurseurs de titane

*i. Le dichlorure de titanocène*

Le dichlorure de titanocène est vendu par Sigma Aldrich (pureté 97%). Il agit fortement sur les composés insaturés et montre des effets spectaculaires en tant que catalyseur d'hydrogène. Ce composé est utilisé dans de nombreuses applications comme catalyseur polymérique, agent de réticulation ou en tant que précurseurs de matériaux électroniques.<sup>[18-20]</sup> Sa structure est définie par la figure II.8. Le dichlorure de titanocène se décompose par l'action de l'humidité et de l'air.

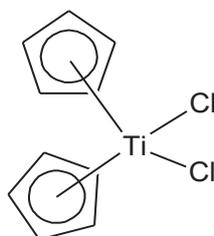


Figure II.8 : Structure du dichlorure de titanocène,  $Cp_2TiCl_2$

Il est souvent utilisé dans des synthèses organiques ou organométalliques ou comme catalyseur lors des réactions. Voici quelques exemples de synthèses<sup>[17-20]</sup> faisant appel à ce réactif :

- Synthèse de réactif de méthylation
- Métathèse d'oléfine catalysée par  $Cp_2TiCl_2$
- Isomérisation catalysée par  $Cp_2TiCl_2$
- Ouverture de cycle époxydes par réduction...

Le tableau II.4, présente les propriétés chimiques et physiques de ce composé, nouvelle source de titane.

Propriétés	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
Masse molaire	248,99 g/mol
Masse volumique	1,6 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	287-293°C
Point de sublimation	160°C (13 Pa)
Solubilité	Hydrocarbures halogénés/ aromatiques / solvants protiques
Apparence	Poudre solide rouge-bordeaux

Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques du Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

Dans une première stratégie, le dichlorure de titanocène est utilisé directement avec l'AHPCS pour préparer les polytitanocarbosilanes. La synthèse est détaillée dans la section suivante. Dans une seconde stratégie, il est modifié par un organomagnésien afin de réaliser un précurseur de titane intermédiaire exempt de chlore, un alkyl-titanocène ou alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane, nommé **Cp<sub>2</sub>TiR** avec **R** pour désigner un groupement alkyl et **Cp** pour CycloPentadiènyl. <sup>[21]</sup>

*ii. Synthèse des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane*

Cet intermédiaire réactionnel met en jeu la réaction du dichlorure de titanocène avec deux agents de Grignard commerciaux de type **R-MgX** (avec R = pentényl- ou allylméthyl- et X = Cl ou Br), le bromure de 4-pentenylmagnésium et chlorure de 2-allylméthylmagnésium dont les structures sont présentées dans le tableau II.5. Ces deux organomagnésiens sont commerciaux et vendus par Sigma Aldrich avec une concentration de 0.5 molaire dans le THF. Les alkyl-titanocènes de type **Cp<sub>2</sub>TiR** issus de ces synthèses seront donc nommés en fonction du groupement alkyl : **Cp<sub>2</sub>TiP** après réaction avec le bromure de 4-Pentenylmagnésium, et **Cp<sub>2</sub>TiAM** après réaction avec le chlorure de 2-AllylMéthylmagnésium.

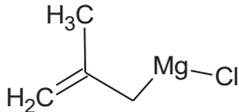
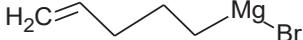
Réactifs de Grignards	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 25°C (g.cm <sup>-3</sup> )
	114,86	0,915
	173,33	0,940

Tableau II.5 : Structures et caractéristiques des réactifs de Grignards

**Cp<sub>2</sub>TiR** est préparé par la réaction du dichlorure de titanocène et de l'organomagnésien en excès. Dans un ballon tricol, une quantité de dichlorure de titanocène (2g / 8,03 mmol) est dissous dans du tétrahydrofurane (THF) anhydre sur tamis moléculaire en excès (Acros, pureté 99,5%). Un volume de réactif de Grignard à 0.5M dans le THF (35 ml / 0,02 mol) est ajouté à moitié et goutte à goutte à l'aide d'une ampoule d'addition pour un rapport molaire de  $R = n(\text{RMgX}) / n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 2,2$ . Sous agitation pendant 20 minutes avec une connexion à un bulleur, le mélange change de couleur passant de rouge brique à brun-vert. A ce stade, cette couleur indique la présence d'un **Cp<sub>2</sub>TiAM** monochloré. Dans le cas du réactif de Grignard bromé, le **Cp<sub>2</sub>TiP** monobromé est présent en majorité.

La seconde moitié du Grignard est ajoutée, et la solution est placée à reflux du THF à 75°C, pendant 10 minutes pour le chlorure d'allylméthylmagnésium et 45 minutes pour le bromure de penténylmagnésium. De cette étape résulte la formation du CpRTi de couleur violette.

Après distillation du THF à température ambiante et sous pression réduite, un volume de pentane (200 ml) est ajouté afin de séparer du composé les sous-produits solides MgX<sub>2</sub>.

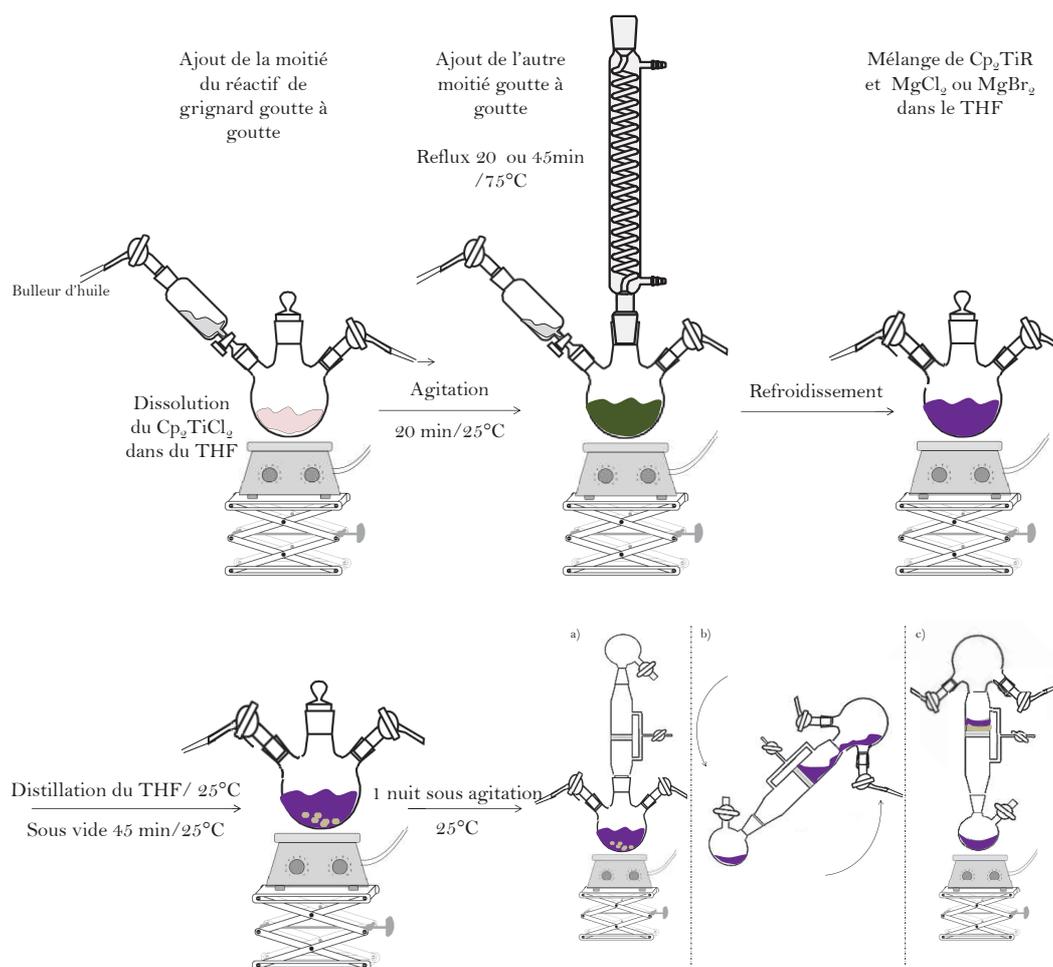


Figure II.9 : Protocole de la synthèse du **Cp<sub>2</sub>TiR**

Après une nuit sous agitation les précipités sont visibles, la séparation se fait par filtration inverse comme présentée sur le schéma figure II.9 ci-dessus en trois étape a), b) et c). Le pentane est extrait par distillation et le composé final se présente sous forme de poudre violette dans le cas de l'utilisation du chlorure d'allylméthylmagnésium, ou d'une pâte violette dans le cas de l'utilisation du bromure de penténylmagnésium. Ces composés sont stables mais très sensibles à l'air, leur oxydation occasionne des intermédiaires colorés bleu, marron et orange avant d'atteindre une couleur finale jaune d'oxydation. Le **Cp<sub>2</sub>TiAM** sous forme de poudre peut être préparé en grande quantité et stocké en boîte à gant. Pour le **Cp<sub>2</sub>TiP**, la procédure est différente, le tricol de récupération doit être pesé au préalable et la synthèse se poursuit le jour même du fait de sa nature visqueuse.

#### II. 4. 2. Synthèses des polytitanocarbosilanes

##### *i. Synthèse du polytitanocarbosilane à partir du dichlorure de titanocène*

Le dichlorure de titanocène (2g/8.03 mmol) est dissous dans 150 ml de THF sous agitation pendant 30 minutes.<sup>[22]</sup> Une quantité de 8g de polymère AHPCS préalablement prélevée sous rampe sous flux d'argon à l'aide d'une seringue en plastique purgée, est additionnée à l'aide d'une ampoule reliée à un bulleur d'huile. Le mélange est placé sous agitation pendant 20 minutes. Aucun changement de couleur n'est observable avant et après ajout du polymère. Différents rapports molaires ont été choisis 10, 5 et 1. Ils sont déterminés par  $R = n(\text{SiH})/n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$ . L'exemple présenté (fig.II.10) utilise un rapport de 10. Les fonctions Si-H sont considérées comme les seules fonctions réactives. Ainsi, la réaction est pratiquement équimolaire : une mole de fonction réactive Si-H réagit avec une mole de dichlorure de titanocène. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite à température ambiante à l'aide d'un pont de distillation, d'un Schlenk de récupération et d'un piège à azote liquide. Un composé sous forme de pâte rouge est obtenu et va être chauffé pendant 6h à 170°C avec une connexion au bulleur d'huile afin de réaliser l'étape de réticulation.

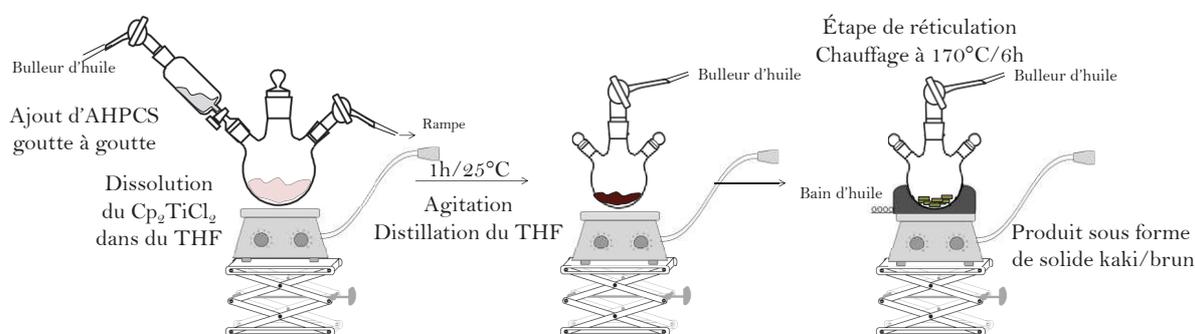


Figure II.10 : Synthèse des céramiques Si-Ti-C à partir de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

La figure II.10 retranscrit les étapes de synthèse de ce composé. Quatre poudres sont obtenues et stockées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Elles seront nommées **AHPCS*Ti*-X**, avec  $x=10, 5$  et  $1$  correspondant aux rapports molaires.

*ii. Synthèse du polytitanocarbosilane à partir des alkyl-bis-(cyclopentadienyl) de titane*

Le **Cp<sub>2</sub>TiR** est dissous dans un volume de toluène (100 ml) afin de synthétiser les polytitanocarbosilanes (fig.II.11). Cette étape se poursuit par l'addition du polymère AHPCS à l'aide d'une ampoule d'addition connectée à un bulleur. Le rapport molaire est de nouveau calculé comme lors de la première synthèse cette fois-ci en fonction du **Cp<sub>2</sub>TiR** :  $R = n(\text{SiH})/n(\text{Cp}_2\text{TiR})$ .

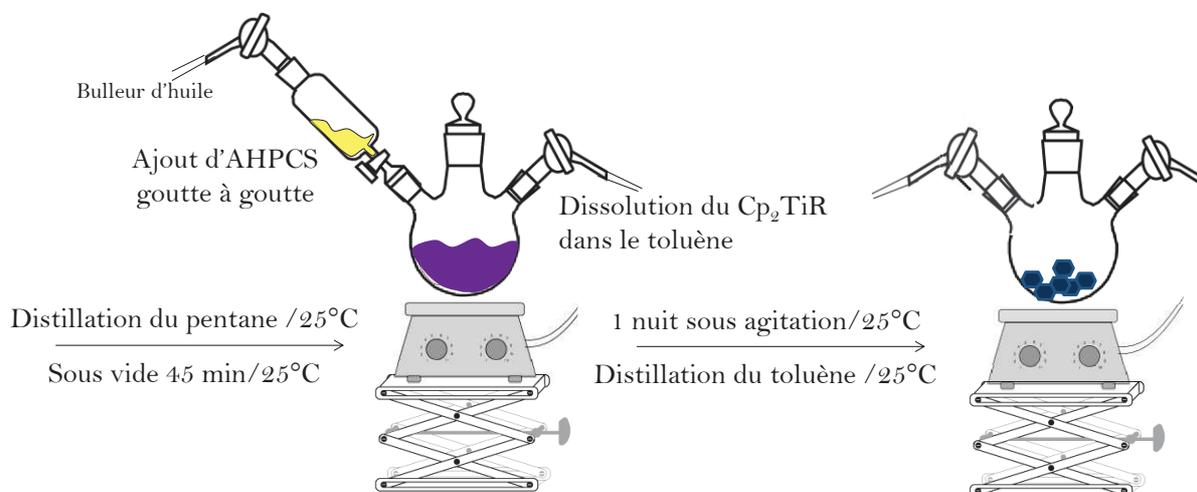


Figure II.11 : Synthèse des polytitanocarbosilanes à partir des **Cp<sub>2</sub>TiR**

Une fois l'addition terminée la solution est laissée une nuit sous agitation connectée au bulleur. Le milieu change à nouveau de couleur passant du violet au bleu marine très foncé comme illustrée par la figure II.11, présentant la synthèse des polytitanocarbosilanes. Le toluène est éliminé par distillation, il en résulte une poudre qui est stockée en boîte à gants.

Les composés synthétisés sont nommés **PPTiCSX** et **PAMTiCSX**, X étant la valeur du rapport molaire. Les produits sont stockés en boîte à gants. Ils sont de nouveaux très sensibles à l'air, et en s'oxydant, ils changent de couleur passant du bleu marine au vert, marron et jaune. Trois rapports molaires ont été réalisés pour chaque composé  $X=13, 4$  et  $1$  pour le matériau **PPTiCSX** et  $X=8, 5$  et  $1$  pour le matériau **PAMTiCSX**.

## II. 5 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DU CHAPITRE V

Dans le chapitre V, les poly(carbo)silazanes HTT1800, PMSZ et PHPS réagissent avec deux précurseurs à base de titane et de zirconium pour générer des (nano)composites dans les systèmes Si-N-Ti et Si-N-Zr dans le cas des poly(carbo)silazanes.

## II. 5. 1. Les tétrakisdialkylamino métalliques

Deux précurseurs à base de titane et zirconium ont été utilisés dans cette étude. Le tétradiméthylamine de titane nommé **TDMATi** a tout d'abord été sélectionné comme source de TiN. [23-26] Il s'agit d'un précurseur liquide commercial, volatil vendu par la compagnie Sigma Aldrich (pureté 99.999%). La représentation de la structure de ce réactif est donnée dans le tableau II.6 accompagnée de données chimiques mises à disposition par les fournisseurs.

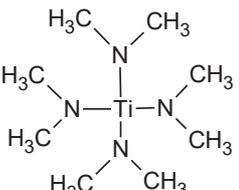
Réactifs de Grignards	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 25°C (g.cm <sup>-3</sup> )	Point d'ébullition (°C)
	224,17	0,947	50

Tableau II.6 : Propriétés du précurseur métallique TDMATi

Le tétradiéthylamine de zirconium nommé **TDEAZr** [23-26] a également été utilisé. Il est commercialisé par la société allemande ABCR GmbH (pureté 99%). La représentation de la structure de ce réactif est donnée dans le tableau II.7 accompagnée de données chimiques mises à disposition par le fournisseur.

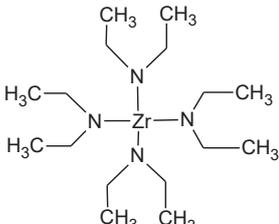
Réactifs de Grignards	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 25°C (g.cm <sup>-3</sup> )	Point d'ébullition (°C)
	379,74	1,026	128

Tableau II.7 : Propriétés du précurseur métallique TDEAZr

## II. 5. 2. Synthèse du polyméthylsilazane PMSZ

La synthèse du polycarbosilazane qui se fait en deux étapes est détaillée dans la thèse de Mirna Bechelany.<sup>[27]</sup>

## II. 5. 3. Synthèse des poly(métallo)carbosilazanes

La synthèse des polymétallo(carbo)silazanes par réaction entre le PHPS, le PMSZ et l'HTT1800 avec le TDMA<sub>Ti</sub> et le TDEAZ<sub>r</sub> est commune à tous ces polymères et suit un protocole strict décrit ci-dessous en prenant l'exemple de la réaction entre le PMSZ et le TDMA<sub>Ti</sub>. Un seul rapport molaire de 2.5 sera traité pour tous ces polymères,  $R = n(\text{polymère})/n(\text{TDMA}_{Ti} \text{ ou } \text{TDEAZ}_r)$ . Ainsi cinq polymétallo(carbo)silazanes seront synthétisés nommés **PHTiPS2.5**, **PMMSZ2.5** (M = Ti, Zr), **HTT1800M2.5** (M = Ti, Zr).

Le protocole de synthèse est représenté sur la figure II.12.

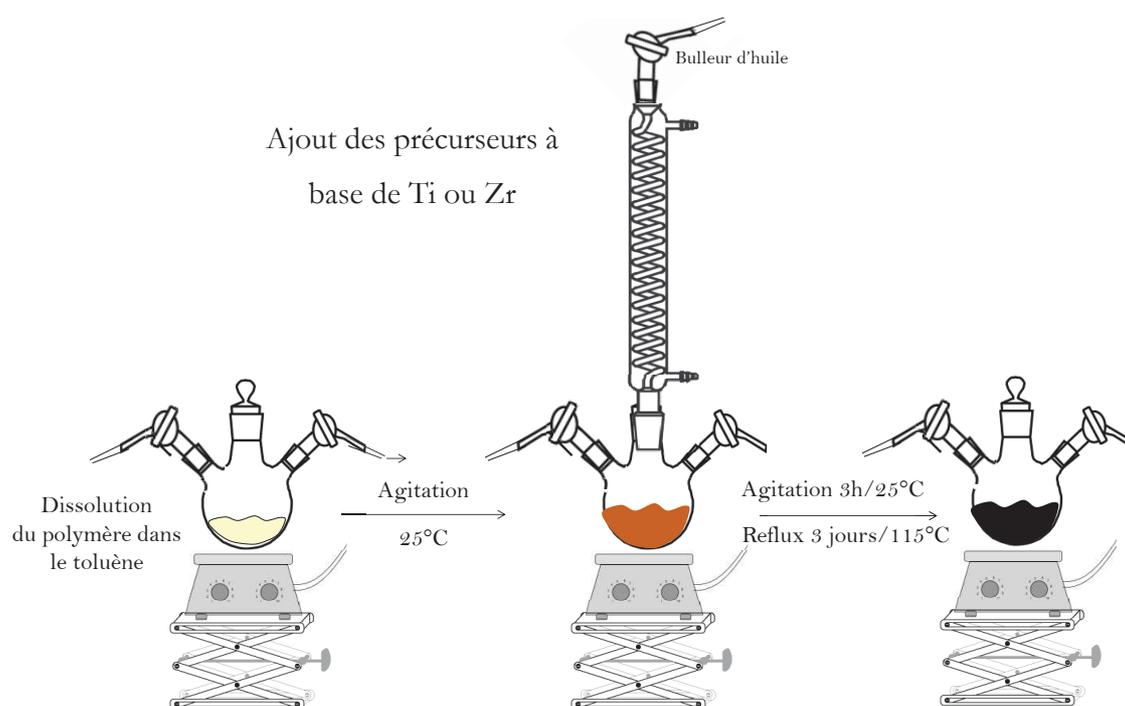


Figure II.12 : Protocole de synthèse des matériaux Si-M-N-(C)

Une quantité de précurseur métallique (TDMA<sub>Ti</sub> ou TDEAZ<sub>r</sub>) est ajoutée goutte à goutte (3g/13.38mmol) à une solution de 7g de PMSZ dissous dans 150ml de toluène, à température ambiante. Le mélange est placé sous agitation pendant trois heures à température ambiante avec une connexion à un bulleur. Un changement de couleur est observable, la solution devient foncée passant du jaune orangé au noir. A l'issue des trois heures à 25°C, le milieu est chauffé à température de reflux du toluène (115°C) durant trois jours. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite

à température ambiante à l'aide d'un pont de distillation, d'un Schlenk de récupération et d'un piège à azote liquide. Un composé solide est obtenu et va être chauffé durant 1h à 100°C sous pression réduite. En fonction du rapport molaire, les matériaux obtenus sont soit sous forme d'une poudre foncée avec une faible quantité de précurseur métallique, soit sous forme de feuillets ou d'un liquide visqueux à mesure que celle-ci augmente.

#### II. 5. 4. Protocole de cryo-ammonolyse

Avec comme objectif d'élaborer des pièces denses, les polytitano(carbo)silazanes réagissent avec l'ammoniac liquide à -40°C pendant trois jours dans le toluène dans un ballon Tricol (500 ml) surmonté d'un réfrigérant refroidi à -40 °C et d'une entrée d'argon/ammoniac plongeant dans la solution. La solution est refroidie à -40 °C et un flux d'ammoniac est alors envoyé directement dans la solution sous agitation. L'addition se fait jusqu'à condensation de l'ammoniac dans le réfrigérant. Un changement de couleur s'opère au cours de l'addition de l'ammoniac. Après condensation du gaz dans le réfrigérant, la solution est maintenue 3 jours sous agitation à -40 °C, puis elle est réchauffée naturellement sous argon. Le solvant est éliminé sous pression réduite à 100°C à l'aide d'un pont à distiller et d'un Schlenk de récupération placé dans l'azote liquide. Un polytitanosilazane de couleur orange claire/jaune, insoluble dans le toluène est obtenu.

## II. 6 PROCÉDES ET APPAREILLAGES

## II. 6. 1. Élaboration de pièces

Les pièces élaborées dans le cadre du chapitre III sont mises en forme par moulage puis traitement thermique à basse température (figure II.13). Des moules en acier inoxydable revêtus de Téflon-PFA sur leurs parties internes ont été usinés avec une profondeur de 2 et 5mm et des diamètres respectifs de 10 et 20 mm. Le Téflon-PFA placé en interne facilite le démoulage de l’AHPCS réticulé.

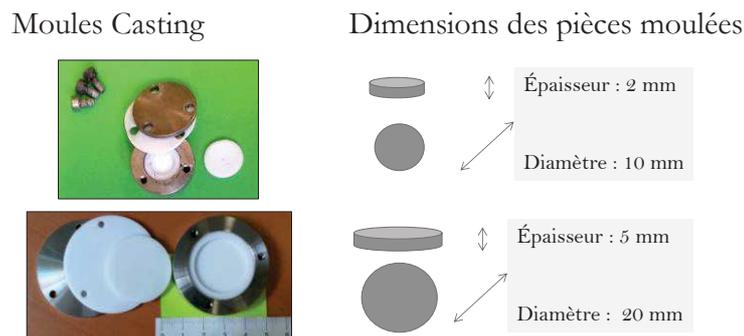


Figure II.13 : Dimensions des moules et pièces

Le mélange liquide est déposé dans le moule à l’aide d’une pipette Pasteur en évitant la présence de bulles en boîte à gants. Après fermeture du moule étanche, celui-ci est introduit dans un four de pyrolyse pour subir un traitement thermique à 230°C sous argon à l’aide d’une procédure de chauffe lente comme décrit sur la figure II.14. Ce traitement thermique permet de solidifier le mélange.

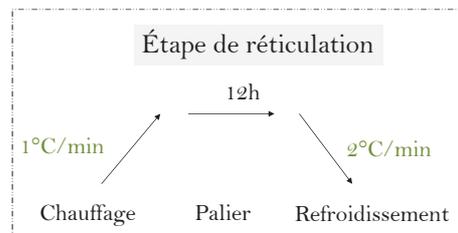


Figure II.14 : Étape de moulage-traitement thermique

Après ce traitement, une pièce cylindrique (fonction de la forme du moule) est alors obtenue. Elle est démoulée en boîte à gants puis placée dans une nacelle pour subir un traitement à 1000°C sous argon (voir section II.6.2). Les polymères synthétisés dans les chapitres IV et V (solides) sont dans un premier temps broyés et tamisés à l’aide d’un mortier en agate et d’un tamis de 65 ou 250µm en boîte à gant sous argon. Ce broyage couplé au tamisage a pour but d’obtenir des micrograins de taille homogène. Cette mise en forme se fait par pressage uni-axial à des températures de 25 à 150°C sous des pressions de 1 à 8 tonnes (74–207 MPa) par palier de 0.2T. La figure II.15 décompose les pièces nécessaires utilisées à l’intérieur de l’appareil de pressage. Pour ces accessoires, la pression ne dépassera pas 3 tonnes afin de ne pas les détériorer.

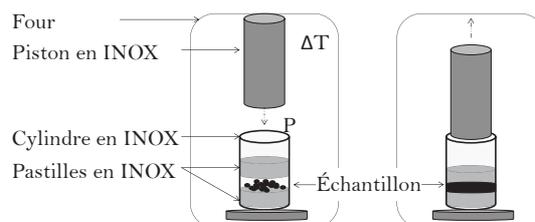


Figure II.15 : Schéma de mise en forme par pressage à chaud

Une quantité de 250mg de poudre est dans un premier temps pressée à température ambiante. La montée en température est effectuée sous charge à une vitesse de chauffe de 10°C/min jusqu'à la température de ramollissement du polymère. A la température souhaitée, la pression est maintenue pendant 30 min. Après le palier, la charge est relâchée lentement et le refroidissement se fait à une vitesse de 1°C/min. Après cette étape de pressage la pièce est placée dans une nacelle en alumine ou graphite pour sa conversion en céramique et/ou sa cristallisation (voire section II.6.2).

### II. 6. 2. Fours de traitement thermique

Les traitements thermiques jusqu'à 1000°C sont réalisés dans un four tubulaire en alumine horizontal Carbolite GHA 12/450 (sous argon) ou silice horizontal Nabertherm (type RS 80/500/11) pour les traitements sous azote et ammoniac. Les traitements haute température (1000-1700°C) sous argon ou azote sont réalisés dans un four vertical type Gero Model type F-A 150-500/13. Les rampes de montée en température sont de 5°C/min pour les poudres et de 1°C/min pour les polymères mis en forme. La température finale est systématiquement maintenue 2h. Les nacelles utilisées sont de type alumine AL23 de chez Degussa. Des nacelles en nitrure de bore sont utilisées pour la préparation des (nano)composites nitrures.

### II. 6. 3. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses RMN 1D et 2D du proton, du carbone et du silicium sont réalisées avec un spectromètre Brüker Avance 300 (300 MHz) à l'aide du logiciel TOPSPIN 2.6. L'angle d'impulsion et la durée utilisés lors des analyses sont 45 ° et P45=5μs avec une séquence COSYGPQF et un temps de relaxation de D1=1.5s. Les produits analysés sont dissous dans divers solvants deutérés tels que le chloroforme, le toluène, le THF et le benzène. Les spectres RMN sont traités à l'aide des logiciels MestreC et Mestrenova. A l'état solide (CP-MAS), les échantillons ont été analysés au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (Prof. Christel Gervais). Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) afin de s'affranchir des interactions résiduelles (non moyennées par le mouvement brownien comme en RMN à l'état liquide). Ils ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker

AVANCE 300 à la fréquence de 30.44, 75.51 et 78.25 MHz pour les noyaux  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  respectivement. Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 7 ou 4 mm de diamètre et mis en rotation à la vitesse de 5 ou 10 kHz. Afin d'améliorer le rapport signal / bruit des spectres RMN des hétéronoyaux de faible abondance naturelle ( $^{15}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}$ ), la séquence de polarisation croisée a été utilisée. Conceptuellement, cette séquence consiste en un transfert d'aimantation, pendant un temps de contact noté  $t_{cp}$ , d'un noyau abondant I (ici  $^1\text{H}$ ) vers un noyau rare S (ici  $^{15}\text{N}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) par le biais du couplage dipolaire I-S.

➤ *Acquisition directe avec découplage haute puissance (HPDec) pour les spectres  $^{29}\text{Si}$*

La séquence de découplage haute puissance représentée sur la figure II.16 consiste en l'acquisition directe du signal d'un hétéronoyau X (e.g. le  $^{29}\text{Si}$ ) au cours de laquelle est appliquée une séquence de découplage dipolaire hétéronucléaire (ici un découplage SPINAL-64 (Small Phase INcremental Alternation avec 64 phases) elle consiste à appliquer des impulsions radiofréquences de durée  $\tau_p$  et de phase  $\pm \phi/2$  avec  $\tau_p$  et  $\phi$  ajustables inclus dans un super-cyclage de phases. Les spectres obtenus permettent alors l'observation des environnements chimiques du noyau dans leurs proportions respectives : c'est une séquence qui peut être quantitative sous réserve de choisir des temps de recyclage D1 adaptés (ici 60s).

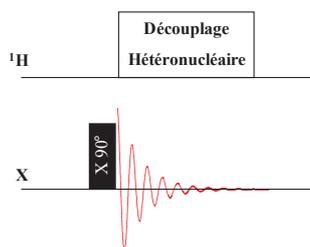


Figure II.16 : Séquence d'acquisition directe avec découplage haute puissance

➤ *La polarisation croisée (CP = Cross-Polarization) pour les spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$*

Afin d'améliorer le rapport signal / bruit des spectres RMN des hétéronoyaux de faible abondance naturelle, on utilise la séquence de polarisation croisée présentée sur la figure II.17.

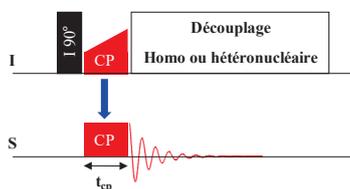


Figure II.17 : Représentation de la séquence de Polarisation Croisée (➡ : Sens du transfert de polarisation)

Conceptuellement, cette séquence consiste en un transfert d'aimantation, pendant un temps de contact noté  $t_{cp}$ , d'un noyau abondant I (ici  $^1\text{H}$ ) vers un noyau rare S (ici  $^{15}\text{N}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) par le biais du couplage dipolaire I-S. Pour les spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ , un temps de contact d'1 ms a été utilisé et un temps de recyclage de 3s.

#### II. 6. 4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infrarouges sont obtenus avec un spectromètre IR-TF Nexus de ThermoNicolet+ Diamond ATR Golden Gate Spectral. Le logiciel OMNIC est utilisé pour l'acquisition et le traitement des spectres. L'étude des réactifs, des mélanges et des céramiques est réalisée avec une fenêtre spectrale de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec des cellules en bromure de potassium, KBr. Les produits liquides sont analysés à l'aide de cellules KBr commerciales (Sigma Aldrich) alors que les poudres sont ajoutées à 2wt% à de la poudre de KBr pour former des pastilles après un pressage sous 5T.

#### II. 6. 5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ATG permettant l'étude de la conversion des polymères en céramiques sont menées grâce à un système Setaram, modèle TGA 92 16.1892. Durant l'analyse une quantité de 30mg placée dans un creuset en quartz est chauffée de 25 à 1000°C avec une rampe de 5°C/min sous ammoniac, argon ou azote en fonction de la composition du matériau final souhaitée.

#### II. 6. 6. La diffraction des rayons X (DRX)

La nature et les structures cristallines des composites sont collectées sur un diffractomètre Xpert-Pro Panalytical Philips, en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) à une tension et une intensité de 40kV-20mA. L'échantillon est déposé en couche mince (1mm) sur un support en silicium monocristallin de 32 mm de diamètre. Le balayage est effectué entre 10 et 90° en  $2\theta$  pour un matériau, avec un pas de 0,033° et un temps d'acquisition à chaque pas de 2,35 secondes. Les phases sont identifiées à l'aide du logiciel EVA, utilisé aussi pour déterminer les plans réticulaires (h k l), les groupes d'espaces ainsi que les paramètres de mailles et indirectement la taille moyenne des cristallites. Les diffractogrammes issus de ces mesures sont exploités avec le logiciel Origin 9. Le logiciel FULLPROF couplé à une application sommaire de la loi de Scherrer permet de déterminer la taille moyenne des cristallites (dans le domaine de 2-100 nm). Une modélisation des profils par la fonction analytique de Lorentz est appliquée afin de minimiser les contributions de l'appareil et de la microstructure de l'échantillon.

#### II. 6. 7. La microscopie électronique à balayage et l'énergie dispersive par rayons X (MEB-EDX)

Au cours de ces travaux trois microscopes électroniques à balayage ont pu être utilisés. L'appareil S4500 Hitachi a été remplacé par l'EVO HD. Tous deux fournissent rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique des surfaces avec une très haute résolution de l'ordre

du nanomètre, de 1.5 nm à 15 KV et 1.9 nm à 30KV respectivement. Pour le premier appareil la tension d'accélération varie de 0.5 kV à 30 kV avec un grandissement maximal de 500 000x. Quant à l'EVO, plus performant, sa tension varie de 0.2 à 30 kV et son grandissement de <5-1000000x. L'Hitachi S4500 était doté également d'un détecteur EDX Thermofisher permettant l'analyse chimique sur les échantillons à partir de l'élément Bore. En plus de l'analyse en un point ou de façon globale, des profils de concentration ont pu être réalisés ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée. Son remplaçant est aussi doté d'un détecteur EDX piloté par le logiciel AZTEC. L'appareil S4800 Hitachi est utilisé pour des analyses à plus haute résolution de 1nm à 15kV. Il est doté d'un canon à effet de champ d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La tension d'accélération varie de 0.1 kV à 30 kV avec un grandissement maximal de 800000x. Toute nature de matériaux est envisageable (métalliques, polymères, ou céramiques), il est cependant parfois préférable de les revêtir d'une couche conductrice pour améliorer la qualité de l'image comme le platine par exemple. Ce revêtement fin de platine ou carbone est réalisable par l'utilisation d'un appareil SC7620 Mini Sputter Coater.

#### II. 6. 8. La microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR)

L'étude des matériaux composites par microscopie électronique à transmission à haute résolution est menée par Erwan Oliviero, à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier grâce à un équipement MET JEOL JEM 2200 FS 200kV. Ce MET présente une résolution d'image de 0.19nm à 200KV avec une tension d'accélération variant de 80 à 200KV et un grandissement maximum de 1500000x. Les échantillons sont travaillés par Véronique Richard, préparatrice au sein du service commun de microscopie électronique, SCME, du même institut. L'échantillon est enrobé de résine (résine LR wHite) afin d'obtenir des coupes fines d'une épaisseur de 70 nm par ultra microtome avec un diamant. Ces coupes sont déposées sur une grille de cuivre recouverte de Formvar/Carbon.

#### II. 6. 9. Les tests mécaniques par microindentation

Les tests mécaniques par microindentation sont réalisés à l'aide d'un microindenteur ZHV30/zwicki-Line. En général ces tests ont pour but de déterminer la dureté ainsi que le module d'élasticité d'un matériau en faisant pénétrer un indenteur dans un matériau pour en déduire ses propriétés mécaniques. Avec cette technique, il est possible d'appliquer des forces de l'ordre du micro newton à quelques centaines de millinewtons pour des profondeurs variant de quelques nanomètres à quelques micromètres. La dureté est exprimée en termes d'énergie d'impact et de taille de l'empreinte. Elle est définie par le rapport de la force maximale appliquée sur l'aire de l'empreinte résiduelle laissée dans le matériau après le retrait de l'indenteur. Cette grandeur est

intrinsèquement reliée à la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Les mesures de dureté par indentation sont réalisées à l'aide d'un microindenteur par sondage de la profondeur (Hysitron, USA) à température ambiante. Un indenteur type Berkovich (Fig II.18) a été utilisé pour les mesures étendues sur 10 charges à 10mN avec une procédure d'acquisition suivante : 10s d'introduction, 20s de maintien et 20s de retrait. Dix mesures ont été effectuées pour chaque indentation afin de déterminer une moyenne.

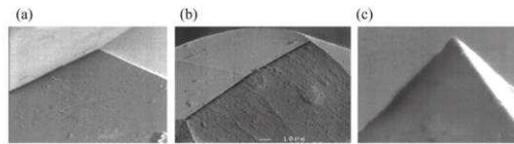


Figure II.18 : Images MEB des intendeurs de types (a) Berkovich, (b) Knoop, et (c) cube-corner utilisés pour les tests de nanoindentation (Courtesy Fischer-Cripps Laboratories)

#### II. 6. 10. La diffraction d'électrons rétrodiffusés

L'analyse EBSD généralement mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage (MEB), dans ce cas présent un JEOL 5600, est une technique d'analyse cristallographique locale d'un échantillon en exploitant les diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Cette technique d'analyse est menée par Fabrice Barou au sein du département Géosciences de Montpellier. L'avantage majeur de cette analyse est la possibilité de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. Lors d'une analyse, le faisceau d'électrons est dirigé sur un point d'intérêt d'un échantillon cristallin, les atomes diffusent inélastiquement une fraction des électrons pour former une source divergente d'électrons dans l'échantillon. Une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés peut diffracter sur les plans cristallins selon un angle  $\theta$  qui satisfait la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Éq.3}$$

$n$  étant l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons,  $d$  la distance inter-réticulaire et  $\theta$  l'angle d'incidence des électrons sur les plans diffractant.

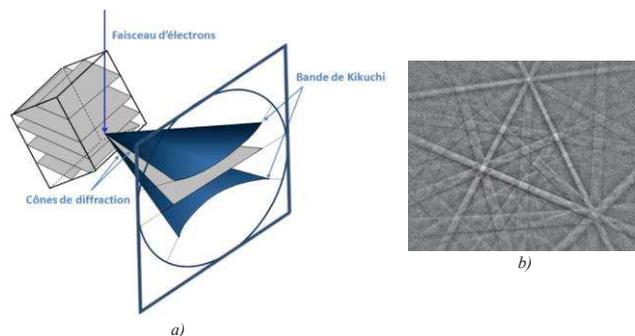


Figure II.19 : a) schéma présentant la formation des bandes de Kikuchi sur l'écran interceptant les cônes de diffraction ; b) exemple de diagramme de diffraction

Tous les plans diffractants vont former une bande sur l'écran, constituant ainsi un diagramme de Kikuchi, comme illustré sur la Figure II.17. A partir de ce diagramme, il est dès lors possible de connaître l'orientation du point analysé, chaque bande de Kikuchi pouvant être indexée par les indices de Miller du plan cristallin diffractant, ayant formé cette bande. Les positions des bandes sont déterminées en utilisant la transformée de Hough. Il faut dès lors mettre l'accent sur la préparation de l'échantillon, qui est primordiale quand on veut faire de l'EBSD. Pour cela, il faut éliminer le mieux possible la couche oxydée ou la contamination de surface, sans engendrer d'écaillage superficiel ou de rugosité excessive. La préparation des échantillons commencent par un polissage mécanique doux et progressif. Une fois la carte EBSD réalisée, l'opérateur dispose d'un fichier comprenant, pour chaque point analysé, les coordonnées de ce point, les angles d'Euler reflétant son orientation, la nature de la phase détectée, ainsi que diverses informations telles que l'indice de qualité du diagramme. A partir du logiciel d'analyse de données EBSD AZTEC, il est dès lors possible de tracer différentes cartographies. Dans le cadre de ces travaux de thèse, toutes les cartes EBSD sont réalisées avec un pas de  $0,1\mu\text{m}$  et une taille de zone analysée d'environ  $100\mu\text{m}$ .

#### II. 6. 11. La spectrométrie Raman

L'appareil utilisé est un Horiba Jobin Yvon – LabRam doté d'un laser Argon-Krypton  $\lambda=647.1\text{ nm}$  et de filtre type Edg muni d'un détecteur CCD30-11. Les échantillons à analyser sous forme de poudre ou d'objet massif sont déposés sur une lame en verre. La fenêtre d'analyse balaye de  $200$  à  $3000\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel d'acquisition et de traitement est Labspec 5. Il permet l'étude des spectres : ligne de base, filtrage, peak fitting, normalisation, création de profils. Ainsi, la spectroscopie Raman apporte des informations complémentaires à celles obtenues en IR-TF. Cependant, il est à noter que dans le cadre de notre étude, l'utilisation de cette spectroscopie peut être limitée à cause de la fluorescence propre des matériaux et de la longueur d'onde du laser. Un deuxième appareil est utilisé pour ces matériaux difficiles à analyser, il s'agit d'un spectroscope Raman LabRAM ARAMIS manipulé par Léa Daenens au sein de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Il est doté d'un laser He/Ne d'une longueur d'onde de  $633\text{ nm}$ . Ces analyses ne demandent pas de préparation particulière pour les échantillons qu'ils soient sous forme d'une poudre ou d'objets massifs.

#### II. 6. 12. Les mesures de densité par pycnomètre au gaz

Les mesures de densité sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre au gaz au laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du solide, CMOS. Le principe consiste à injecter de l'hélium à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure ( $10\text{ cm}^3$ ) contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte.

L'hélium est le plus souvent utilisé en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités.

#### II. 6. 13. L'implantation d'ions Hélium

L'implantation d'hélium permet de simuler le flux neutronique subi par les matériaux de structure sans la contrainte liée à la radioactivité. Ces expériences sont dirigées par Marie-France Beaufort, directeur de recherche CNRS en physique des matériaux à l'Institut P' de l'université de Poitiers (Prof. M. F. Beaufort). Les implantations ont été réalisées sur l'implanteur EATON de l'Institut P'. Les échantillons ont été implantés avec des ions Hélium à une énergie de 50keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante. La fluence étant le nombre d'ions impactant la cible par unité de surface. Les simulations à l'aide du logiciel SRIM<sup>[32]</sup> ont permis l'obtention du parcours projeté des ions,  $R_p$ , ainsi que la concentration d'atomes en % en prenant en compte uniquement la composition et la densité de la cible. A l'issue de cette implantation pour une analyse en microscopie électronique à transmission, les échantillons sont creusés en fine lame par la technique de faisceau d'ions focalisé FiB à une tension de 30kV. Les trois matériaux ont été préparés sur la plateforme Renatech à Lille, après un dépôt de carbone en surface pour une protection lors de la découpe. L'appareil utilisé est un FEI SRTATA DB 235 doté d'un faisceau d'ions de Gallium.

#### II. 6. 14. Les mesures photométriques par UV-Visible et Infrarouge

Les analyses en UV-visible et Infrarouge ont été menées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (Dr. Xavier Deschanel). Les mesures d'UV-Visible sont réalisées à température ambiante, sur une plage de 200 à 2500 nm, à l'aide d'un appareil UV 3600 Shimadzu + ISR 3100 composé d'un revêtement intérieur de sulfate de baryum,  $\text{BaSO}_4$ , qui sert aussi de blanc pour les différentes mesures. Les mesures par Infrarouge sont aussi menées à température ambiante sur une plage de 3  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  à l'aide d'un appareil PerkinElmer Spectrum 100 + PikeTechnologies IntegratIR revêtu d'or dont le blanc utilisé pour les mesures est aussi de l'or. Dans les deux cas, une ouverture de 2 cm est prévue pour l'échantillon qui peut être une poudre ou une pastille.

- [1] Starfire Inc. “Starfire SMP–10 datasheet”
- [2] C. K. Whitmarsh, L.V. Interrante, *Organometallics* 1991, 10 (5), p.1337
- [3] S. Yajima, “Continuous silicon carbide fibers of high tensile strength”, *Chem. Lett.*, 1975, p.931-934
- [4] K. Okamura, “Ceramic fibers from polymer precursors”, *Composites*, 1987, 18, 107-120
- [5] S. Yajima, “Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength”, *Nature*, 1976, 260, p.683-685
- [6] S. Yajima, “Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, 59, p.324-327
- [7] S. Kaur, “Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34, p.3571-3578
- [8] L.V. Interrante, “Silicon-based ceramics from polymer Precursors”, *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74,11, p. 2111–2117
- [9] D.Yferth, “A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride”, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 1983
- [10] M. Arai “Pre-ceramic polysilazane to silicon-nitride”, *Abstr. Pap. Am. Chem. S* 1987, 193, p.41
- [11] S. Steffen, “Fire-Retardant Hybrid Thermosetting Resins from Unsaturated Polyesters and Polysilazanes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 10, 1002, p.40375
- [12] M. Günthner, “Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29, 8, p.2061
- [13] Clariant Inc. “Technical information”
- [14] M. Günthner, “High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31, p.3003–3010
- [15] N.R. Dando, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 11, p.1624-1630
- [16] J. Lücke, “Synthesis and Characterization of Silazane-Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites”, *Appl. Org. Chem.*, 1997, 11, p.181-194
- [17] T. R. Howard, “Titanium metallacarbene-metallacyclobutane reactions: stepwise metathesis”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 22, p 6876–6878
- [18] J. Tsuji, “Application of olefin metathesis to organic synthesis. Syntheses of civetone and macrolides”, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21,31, p0 2955–2958
- [19] F. Tureček, “A regiospecific double bond shift induced by titanocene catalysts”, *Tetrahedron Lett.*, 1980,21, 7,p. 637–640
- [20] A.Gansauer, “Catalytic, Highly Regio- and Chemoselective Generation of Radicals from Epoxides: Titanocene Dichloride as an Electron Transfer Catalyst in Transition Metal Catalyzed Radical Reactions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 1/2, p.101-103
- [21] H. A. Martin, “Allyldicyclopentadienyltitanium(III) and (di)methylallylhomologues”, *J. Organometal. Chem.*, 19678, p.115-128
- [22] Z. Yun, "Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics”, *Ceramics International*, 2013, 39, p.3999–4007
- [23] J. Hapke, “Synthesis and pyrolysis of liquid organometallic precursors for advanced Si-Ti-C-N composites” *Adv. Mater.* 1995 , 7 , p.380
- [24] K. Sato, “Low Temperature Crystallization Behavior of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from Ti-Doped Amorphous Silicon Nitride Derived from Polytitanasilazanes”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006, 114, p.502
- [25] J. Löffelholz, “Sol-Gel-Process in the Ammono-System a Novel Access to Silicon Based Nitrides”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, 626, p.963
- [26] I.W. Kim, “Fourier transform infrared spectroscopy studies on thermal decomposition of tetrakis-dimethyl-amido zirconium for chemical vapor deposition of ZrN”, *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, 21, 6, p.1256-1259
- [27] Bechelany M., « Élaboration d’objets massifs céramiques de type (nano)composite par la voie « polymère précéramique », Thèse Université de Montpellier, 2012

---

# Chapitre III

**(Nano)composites Si-C-Ti  
par dispersion de  
nanoparticules à base de  
titane dans un  
polycarbosilane  
hyperbranché**



# Table des matières

<b>III.1. Introduction</b>	<b>103</b>
<b>III.2. De l'Allylhydridopolycarbosilane au carbure de silicium</b>	<b>105</b>
III.2.1. L'allylhydridopolycarbosilane, précurseur du carbure de silicium (SiC)	105
<i>i</i> Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie IR-TF	105
<i>ii</i> Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie RMN	106
III.2.2. Conversion de l'AHPCS en SiC	113
III.2.3. Élaboration d'objets massifs SiC	119
<b>III.3. Élaboration des (nano)composites Si-C-Ti</b>	<b>121</b>
III.3.1. La pyrolyse de polymère contrôlée par des charges actives et passives	121
III.3.2. Incorporation de nanoparticules comme charges actives et passives à l'AHPCS :	
<i>Effet de la composition et de la concentration des NPs sur le comportement thermique de l'AHPCS et structure des matériaux finaux</i>	122
III.3.3. De l'AHTiPCS-X aux (nano)composites de type SiC-Ti-X (X = 1→10)	125
<i>i</i> Étude de la décomposition thermique de l'AHTiPCS-X (X = 10 et 1) jusqu'à 1000°C	125
<i>ii</i> Élaboration et caractérisation des pièces <b>SiC-Ti-X</b> (X=1/3→10)	130
III.3.4. Caractérisation des (nano)composites par microscopie électronique à balayage	133
<i>i</i> Analyses par microscopie électronique à balayage et analyses en énergie dispersive des rayons X	133
<i>ii</i> Caractérisation des composites par diffraction des électrons rétrodiffusés EBSD	135
III.3.5. Évolution microstructurale des pièces <b>SiC-Ti-X</b> (X=1/3→10) entre 1000 et 1400°C	138
<i>i</i> Évolution microstructurale suivie par diffraction des rayons X	138
<i>ii</i> Évolution microstructurale suivie par spectroscopie Raman	140
III.3.6. Caractérisations complémentaires des (nano)composites	141
<i>i</i> Microindentation	141
<i>ii</i> Implantation d'hélium et analyse par microscopie électronique à transmission	142
<i>iii</i> L'implantation d'ions	143
<b>III.4. Conclusion</b>	<b>154</b>



**D**e manière générale les céramiques techniques sont élaborées par mise en forme et consolidation de poudres inorganiques. Ce procédé, dit de métallurgie des poudres, a de nombreuses limites; par exemple en termes de forme et de composition, et requiert de très hautes températures ou pressions. La voie des polymères précéramiques est une méthode alternative qui permet d'élaborer des matériaux de formes variées avec des structures et textures particulières tout en proposant une gamme très étendue de compositions allant des systèmes simples binaires comme le carbure de silicium (SiC) à des systèmes beaucoup plus complexes composés de plusieurs éléments distribués de façon homogène à l'échelle atomique. Dans ce chapitre, l'objectif est de préparer des (nano)composites de type Si-C-Ti par ajout de (nano)particules (NPs) à base de titane à un polycarbosilane hyperbranché de type allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). Pour cela, nous mettons en œuvre un procédé de mise en forme par moulage suivi d'un traitement thermique à basse température pour générer des pièces denses polymères. Un traitement à haute température sous argon termine la conversion en (nano)composite céramique. Ces matériaux sont alors caractérisés en détail avant d'étudier leur fonctionnalité comme matériaux de structure dans les réacteurs nucléaires de génération IV.

Ce chapitre se structure en deux parties. Une première partie est dédiée à la description de l'AHPCS, source de la matrice de carbure de silicium (SiC) des (nano)composites visés. Une étude par résonance magnétique nucléaire RMN et par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier IR-TF sera notamment entreprise afin de déterminer la composition la plus réaliste de ce polymère commercial. Ce polymère sera mis en forme par moulage et la céramique obtenue (SiC) sera caractérisée. Elle servira de référence aux (nano)composites étudiés dans la seconde partie de ce chapitre qui est consacrée à la préparation des mélanges issus de la dispersion des NPs dans l'AHPCS. Ces matériaux sont préparés sous forme d'objets massifs par dispersion de NPs de titane (Ti), de carbure (TiC) et carbonitrure (TiCN) de titane dans l'AHPCS. Notre étude portera plus précisément sur les (nano)composites issus de la dispersion des NPs Ti dans l'AHPCS. Afin d'obtenir des informations sur cette dispersion et sur les réactions chimiques mises en jeu lors des étapes de pyrolyse conduisant à l'élaboration des différents matériaux proposés dans ce chapitre. La décomposition thermique des mélanges AHPCS-NPs sera suivie par analyses thermogravimétriques ATG et par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier IR-TF. La nature des phases et leurs cristallinités seront étudiées par diffraction des rayons DRX, par spectroscopie Raman, par diffraction d'électrons rétrodiffusés EBSD, ainsi que par microscopie électronique à transmission MET.

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

---

La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive des rayons X MEB-EDX permettra de déterminer les compositions des (nano)composites.

Du point de vue de leurs performances thermomécaniques intrinsèques (ténacité, élasticité, résistance au fluage...), les carbures métalliques tels que TiC et ZrC seraient plus prometteurs que le SiC et pourraient satisfaire une application comme gaine de combustible. En particulier, nous espérons que le TiC (difficile à élaborer sous forme de phase pure par la voie des polymères précéramiques) distribué dans une matrice SiC apportera les propriétés requises pour une application nucléaire. Une étude préliminaire sur le potentiel de ces (nano)composites comme matériaux de structure entrant dans la composition des gaines à combustible est alors présentée. Les objets massifs seront caractérisés en détail avec une attention particulière sur leur comportement après implantation d'hélium. Une conclusion terminera ce chapitre.

## III.2. DE L'ALLYLHYDRIDOPOLYCARBOSILANE AU CARBURE DE SILICIUM

### III.2.1. L'allylhydridopolycarbosilane, précurseur du carbure de silicium (SiC)

L'AHPCS a fait l'objet de nombreuses études. Néanmoins, peu d'entre elles se sont focalisées sur la chimie de ce polymère et de la céramique qui en dérive qui s'avère être très complexe. Par conséquent et avant d'étudier en détail l'élaboration des (nano)composites de type Si-C-Ti, il nous semblait important de décrire l'AHPCS. En effet, il est nécessaire d'établir sa structure exacte avant d'élaborer des matériaux plus complexes formant de nouvelles phases. Nous avons donc procédé à l'analyse complète de l'AHPCS par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), par résonance magnétique nucléaire liquide (RMN), et spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).

#### *i* Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie IR-TF

L'attribution des bandes d'absorption s'est organisée autour du motif structural simplifié de l'AHPCS retrouvé communément dans la littérature et présenté sur la figure III.1, par ailleurs déjà décrite dans le chapitre II.<sup>[1]</sup>

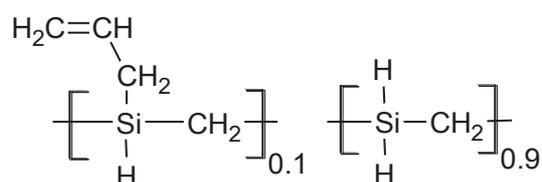


Figure III.1 : Structure simplifiée de l'AHPCS SMP-10

La Figure III.2 reporte le spectre IR-TF de l'AHPCS. Les bandes majoritaires sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$  et  $\nu_{=\text{C-H}}$  et  $\delta_{\text{C-H}}$ ) dans les groupements allyles et méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) autour de 2830 à 3090  $\text{cm}^{-1}$ , et de la liaison Si-H ( $\nu_{\text{Si-H}}$ ) située à 2121  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes assignées de trois astérisques \*\*\* à 2304 et 2387 sont attribuées à la liaison d'élongation  $\nu_{\text{C=O}}$  due à la présence de dioxyde de carbone durant l'analyse.<sup>[1-5]</sup> Les bandes d'absorption situées à 1627, 1496, 1187 et 1155 sont la signature du groupement allyle.<sup>[6-9]</sup> Les quatre bandes indexées a), b) c) et d) sont respectivement représentatives des liaisons Si- $\text{CH}_2$ -Si, Si-H, Si-C et Si- $\text{CH}_3$ . Il faut souligner que la liaison Si- $\text{CH}_3$  n'est pas représentée dans la structure du polymère AHPCS (figure III.1).<sup>[1]</sup> La bande représentée par deux astérisques \*\* à 1255  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence des groupements  $\text{SiCH}_3$  alors que la bande représentée par un astérisque \* autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$  (épaulement de la bande) est attribuée à la liaison Si-O- $\text{CH}_3$ .<sup>[6-9]</sup> Par conséquent, cette analyse IR-TF suggère la possibilité que le polymère AHPCS ne soit pas représenté par le

motif structural de la figure III.1 et qu'il soit composé des groupements méthyles mais aussi méthoxyles.

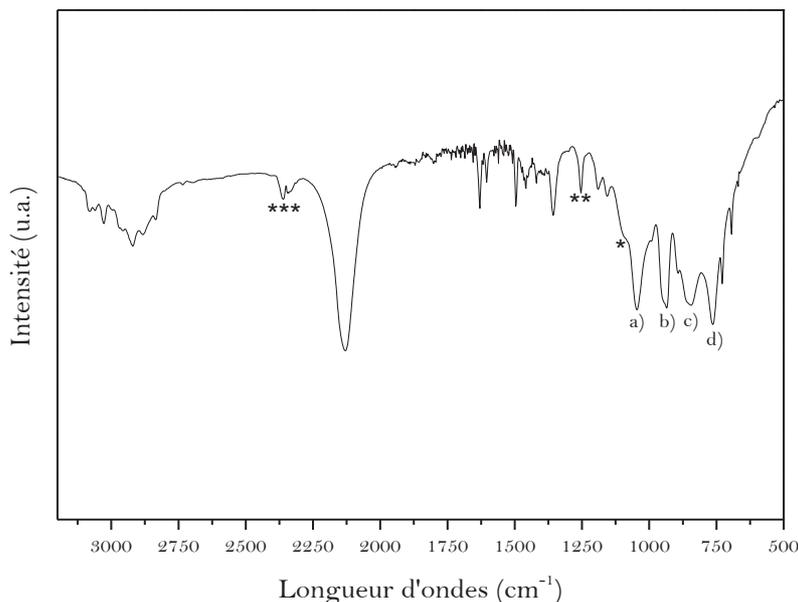
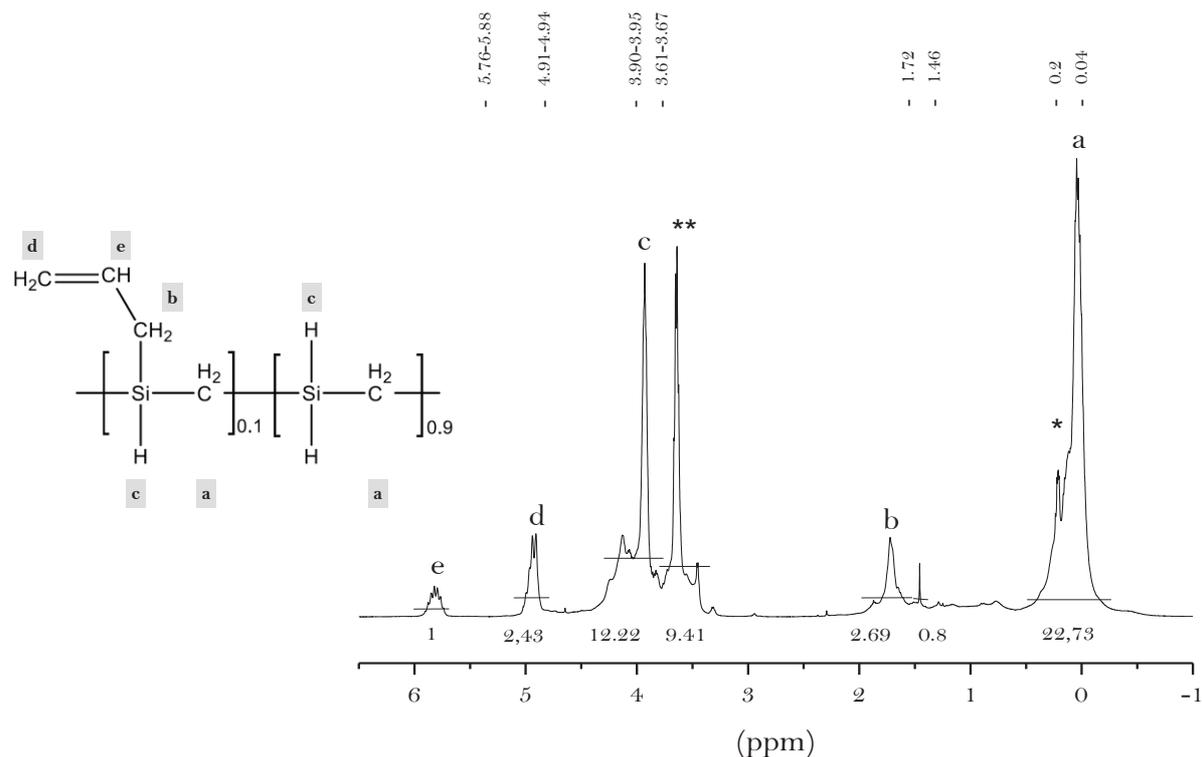


Figure III.2 : Spectre IR-ATR de l'AHPCS.

*\*, \*\*, \*\*\* : Bandes d'absorption non identifiables à partir de la formule de l'AHPCS [1]*

### *ii Caractérisation de l'AHPCS par spectroscopie RMN*

La spectroscopie RMN en solution a été mise en œuvre pour déterminer l'environnement chimique autour des différents noyaux atomiques présents dans la molécule AHPCS, *i.e.*,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Cependant, comme l'AHPCS est un polymère plus ou moins réticulé, la résolution des spectres RMN de ce genre de composé est généralement faible avec un bruit de fond important et des signaux relativement larges. Nous nous sommes intéressés à l'étude des spectres RMN 1D  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  mais également à la mise en évidence des relations de couplage qui pourraient exister entre certaines fonctionnalités chimiques à travers des expériences de RMN 2D comme la spectroscopie 2D COSY (CORrelation SpectroscopY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  couplage scalaire), et les spectroscopies hétéronucléaires telles que HSQC (Heteronuclear Simple Quantum Correlation : corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  en  $J^1$ ), et HMBC (Heteronuclear Multiple Bonds Correlation : corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  longue distance  $\geq J^2$ ). La Figure III.3 reporte le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'AHPCS solubilisé dans  $\text{CDCl}_3$ .



\*, \*\*: Signaux représentatifs d'environnements non identifiés dans la structure de l'AHPCS<sup>[1]</sup>

Figure III.3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'AHPCS, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

Le tableau III.1 présente les déplacements chimiques des différentes fonctions ainsi que les constantes de couplages et les intégrations obtenues à partir du spectre de la Figure III.3. Ces attributions sont basées sur une recherche bibliographique et sur les tables RMN de déplacements chimiques.<sup>[4]</sup>

Fonctions	Déplacements chimiques $\delta$ (ppm)	Intégrations	Constantes de couplage J (Hertz)
a/* -Si-CH <sub>2</sub> - / X	-0.05-0.04 (M)	16.85	3/6
c -Si-H	3.90-3.95 (M)	12.22	6/9
** X	3.61-3.67 (M)	9.42	6/9
b -Si-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	1.72 (M)	2.62	
d -Si-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	4.94-4.91 (D)	2.43	9
e -Si-CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	5.76-5.88 (Q)	1.00	9

Tableau III.1 : Attributions des déplacements chimiques du proton et constantes de couplage aux fonctions de l'AHPCS, (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

Les signaux des protons situés sur la fonction allylique sont les plus simples à identifier entre 4.9 et 6 ppm. Le doublet résulte de l'éclatement de l'absorption du CH<sub>2</sub> par le proton CH, suivant la règle de multiplicité n+1 des protons voisins. Le proton du groupement méthine CH dans l'unité -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, se présente sous la forme d'un quintuplet du fait du couplage avec les quatre protons des deux groupements CH<sub>2</sub>. Le groupement méthylène CH<sub>2</sub> de l'unité -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> lié directement au silicium résonne vers 1.72 ppm et donne un multiplet se chevauchant avec les autres signaux représentatifs des groupements -CH<sub>2</sub> dans la chaîne polymère. Les intégrations des groupes -CH<sub>2</sub>-, -CH= et =CH<sub>2</sub> donnent respectivement 2 : 1: 2, et confirment bien la présence de la fonction allyle -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. Deux signaux intenses sont présents dans le domaine 3.4-4.0 ppm. Le signal le plus déblindé est un quintuplet intégrant pour 12 protons. Ils sont liés à un atome de silicium et couplent avec 4 protons des groupes CH<sub>2</sub>. Le signal large centré à 0.1 ppm ne peut pas être seulement attribué aux protons CH<sub>2</sub> lié au silicium. D'après les tables et sur la base de l'étude bibliographique des polycarbosilanes et polycarbosilazanes,<sup>[10,11]</sup> ce signal peut aussi être attribué aux protons des groupements SiCH<sub>3</sub> qui ne sont pas identifiés dans la structure de l'AHPCS (Fig. III.1). Il serait par conséquent judicieux d'émettre l'hypothèse de la présence de fonction SiCH<sub>3</sub> dans l'AHPCS comme cela a déjà été démontré par IR-TF. Ce signal sera identifié par \*.

Le second multiplet absorbant vers 3.6 ppm suggère la présence de liaisons de type O-R où R serait un groupement alkyle -CH<sub>2</sub>- ou -CH<sub>3</sub>.<sup>[11,12]</sup> Ce signal n'est généralement pas attribué dans la littérature.<sup>[1,4]</sup> Nous l'identifions par \*\*. Il s'agit d'une deuxième hypothèse sur la structure de l'AHPCS, présentant la possibilité d'au moins un groupement contenant des atomes d'oxygène sans doute en fin de chaîne.

Notre étude a été complétée par la RMN <sup>13</sup>C sur les séquences DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 90 et 135. Cette technique permet de déterminer la multiplicité des liaisons C-H autour du carbone. Dans la technique DEPT 90, seuls les groupements méthines sont identifiés alors qu'avec la technique DEPT 135, les signaux relatifs aux groupements méthylènes sont négatifs et ceux attribués aux groupements méthines et méthyles sont positifs. C'est le résultat des variations du temps d'acquisition des séquences d'impulsion qui entraîne ces caractéristiques de phases et permet de déterminer le nombre de protons attachés à un carbone. Ainsi il est logique que les carbones quaternaires n'apparaissent pas.

Les spectres  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  et DEPT-135 et 90 sont présentés sur la Fig. III.4. Sur le spectre  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  (Fig.III.4, a), deux carbones allyliques sont présents aux valeurs de déplacements chimiques 114.2 et 134.2 ppm.<sup>[13]</sup> Le signal du carbone  $\text{CH}_2$  présent dans la fonction allyle est à peine observable autour de 22ppm. Ce signal est de plus forte intensité sur le spectre DEPT-135 (Fig.III.4, b), ce qui confirme que les méthyles hors groupement allyle sont attribués au multiplet autour de -10ppm. Un signal est observable à 51ppm attribuable à un méthyle lié à un oxygène ce qui par ailleurs est confirmé par le spectre DEPT-135 (Fig. III.4b).<sup>[14]</sup> En effet, il permet de différencier les méthylènes des autres carbones. Les quatre carbones  $\text{CH}_2$  pointent vers le bas; ils sont facilement identifiables alors que les méthyles et méthines sont positifs. L'attribution des méthylènes liés au silicium dans la fonction allyle et en dehors sont confirmés. Le carbone dont le signal est mesuré à 62ppm est lié à un oxygène, son déplacement chimique est proche de celui du méthoxyle.<sup>[14]</sup> Le spectre DEPT-90 (Fig.III, 4c) permet la distinction de l'unique carbone méthine  $=\text{CH}-$  identifiable à 134ppm. Par ailleurs, le spectre découplé  $^1\text{H}$  ne présente pas de signaux supplémentaires par rapport aux spectres DEPT-135 et -90 ce qui signifie l'absence de carbone quaternaire.

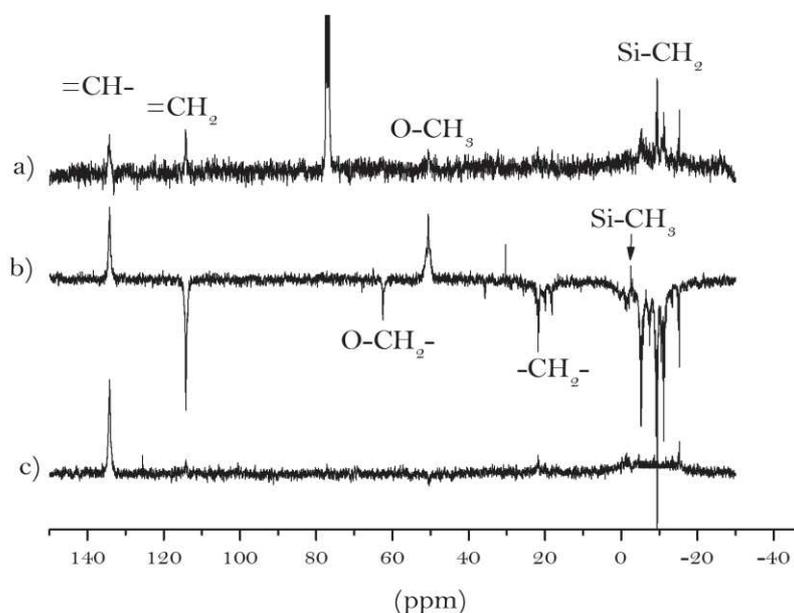


Figure III.4 : Spectres  $^{13}\text{C}$  a) découplé  $^1\text{H}$ , b) DEPT-135 et c) DEPT-90 de l'AHPCS ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

La spectroscopie RMN 2D confirme les résultats précédents. En particulier, l'analyse HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) détecte les couplages proton-carbone à une liaison ( $J^1$ ) (Fig. III.5). Nous retrouvons les spectres 1D  $^1\text{H}$  (abscisse) et  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 (ordonnée). Les « tâches » présentes sur les spectres rendent compte du couplage des signaux  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  par le

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

croisement de lignes horizontales et verticales partant des différents signaux des spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ , respectivement. Si la ligne verticale ne rencontre aucune tâche, le proton n'est pas porté par un carbone. Ce dernier cas correspond par exemple aux protons des unités Si-H (3.90-3.95 ppm) identifiées dans la structure de l'AHPCS (représentation sur la figure à l'aide d'une ligne bleue).

La résonnance des protons de type  $\text{OCH}_2$  et  $\text{OCH}_3$  qui ont été identifiés dans le spectre  $^1\text{H}$  autour de 3.6 ppm coïncide bien avec les signaux présents dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  à 60.35 et 52.54 ppm.

Les signaux des protons des groupements Si- $\text{CH}_2$  de la chaîne polymère et du groupement allyle ainsi que ceux des groupements Si- $\text{CH}_3$  (groupements identifiés \*) corrélerent avec les signaux des carbones  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Enfin, les protons des groupements  $\text{CH}_2$  de la fonction allyle présentent une corrélation avec des méthylènes, et le signal correspondant au groupement méthine apparaît à 134,2 ppm. Il est bien corrélié aux protons du groupement  $\text{CH}$ .

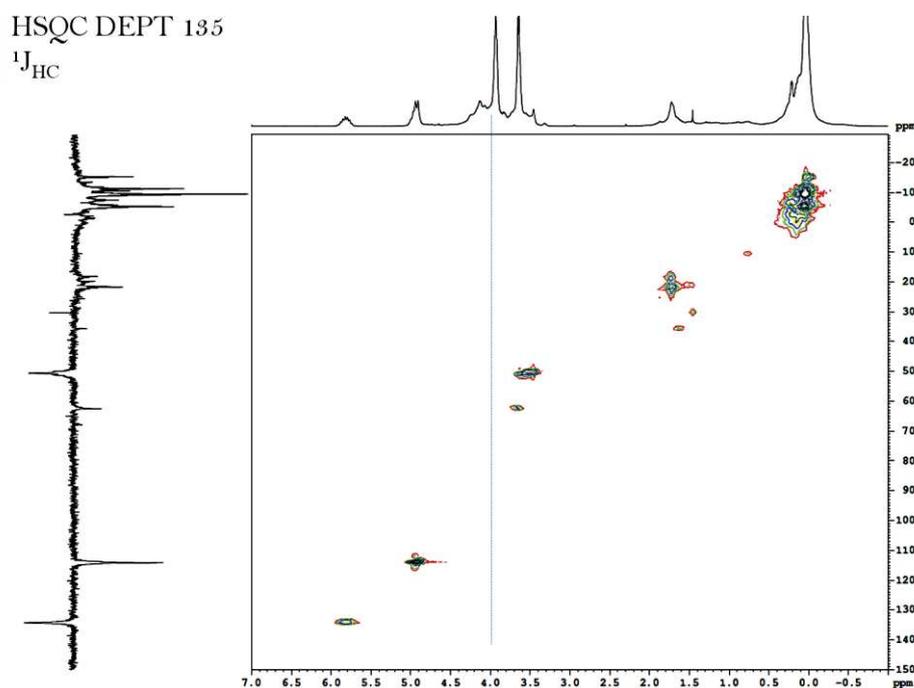


Figure III.5 : Expériences de corrélation 2D par HSQC de l'AHPCS, ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

Alors que la technique HSQC a pour but de corréler les déplacements chimiques des  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  par les couplages directs, les techniques RMN de type HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation et COSY (CORrelation SpectroscopY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  couplage scalaire) (Figure III.6 a) et b) détectent les couplages à longue distance, c'est-à-dire ceux à deux, voire quatre liaisons respectivement  $^{2-3}J_{\text{1H-13C}}$  et  $^{3-4}J_{\text{1H-1H}}$ . Ces deux techniques vont nous servir essentiellement à détailler l'environnement des groupements à base d'oxygène.

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

Le spectre HMBC présente les corrélations  $^{2-3}J_{HC}$  des protons des groupements -OR autour de 3.6ppm avec des carbones méthylènes à -10ppm. Cette corrélation implique la possibilité d'un environnement de type O-CH<sub>2</sub>-Si-CH<sub>2</sub>.

Le spectre COSY présente des corrélations entre les protons des méthylènes liés au silicium hors groupement allyle avec les protons des fonctions SiH et des groupements -OR. Ainsi le nouvel environnement O-CH<sub>2</sub>-Si-CH<sub>2</sub> est confirmé par cette analyse et une nouvelle unité est envisageable CH<sub>3</sub>-O-Si(H)-CH<sub>2</sub>.

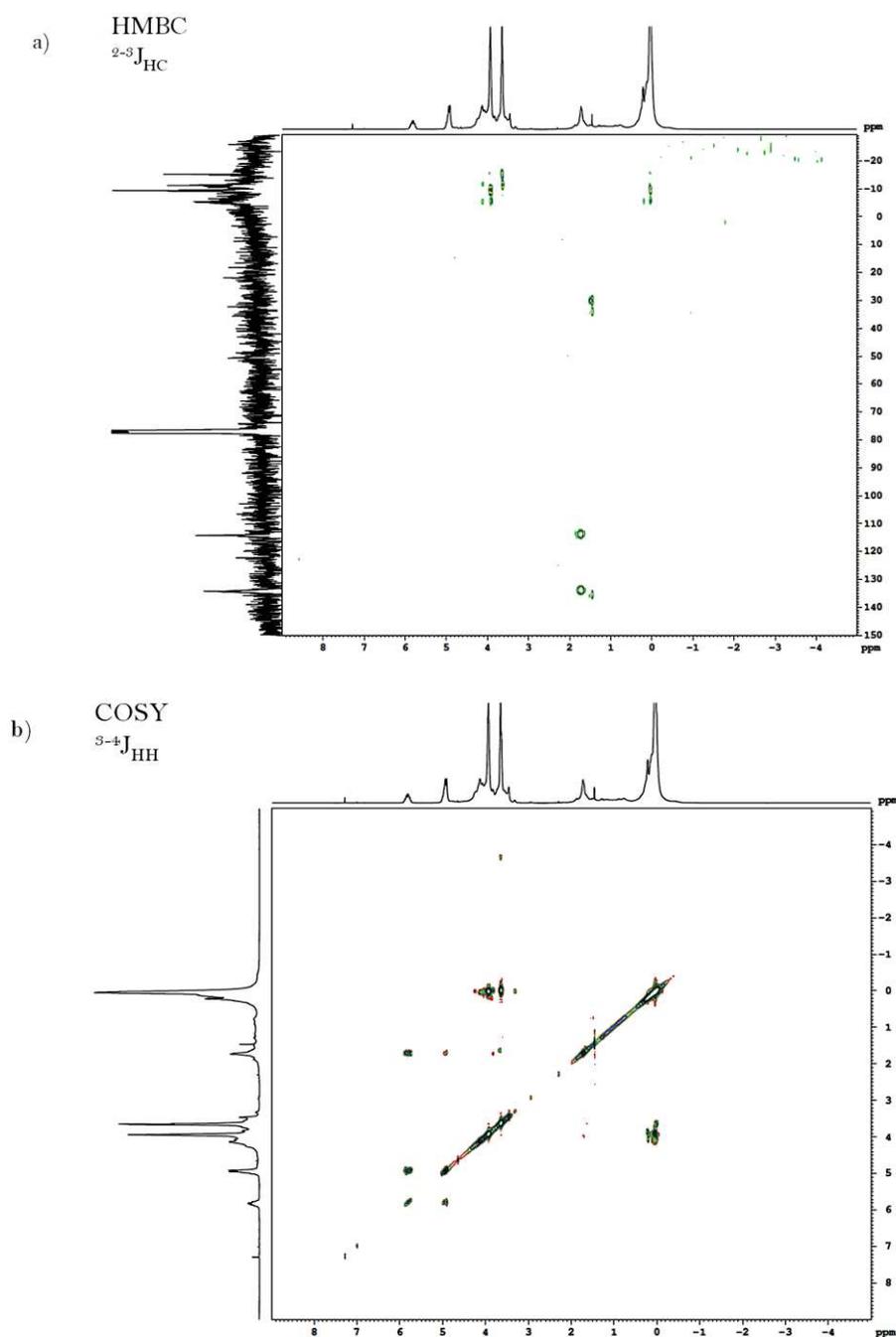


Figure III.6 : Expériences de corrélation 2D par HMBC et COSY de l'AHPCS, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz

**Chapitre III :** (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

Cette étude structurale est complétée par le couplage de protons au silicium, afin de mettre en évidence l'environnement de cet atome sans doute lié au groupement -OR. Le spectre  $^{29}\text{Si}$  RMN est présenté sur la figure III.7.

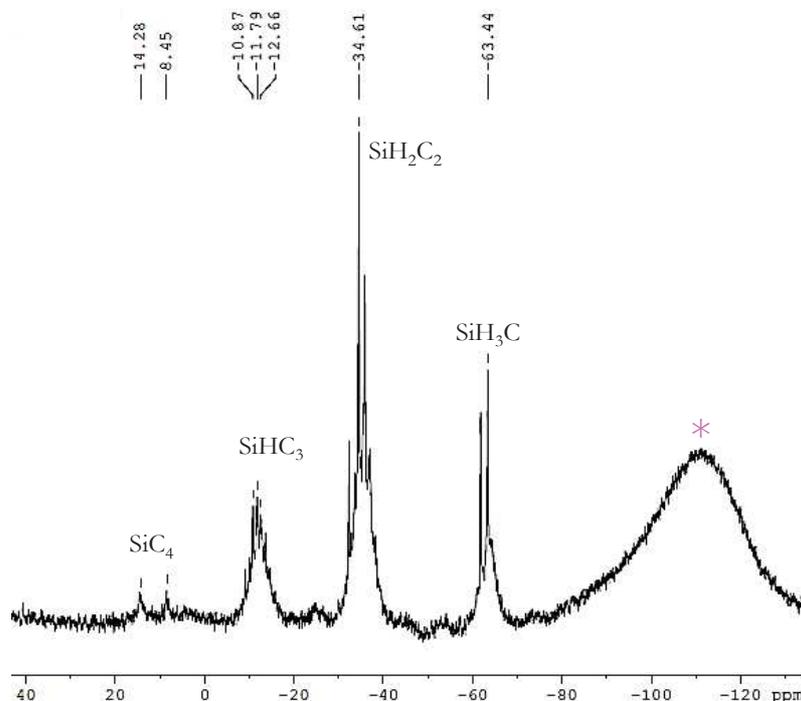


Figure III.7 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de l'AHPCS, ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

Quatre signaux sont observables dont trois négatifs autour de -11 ppm, -35 ppm et -63 ppm qui sont attribués aux unités  $\text{SiHC}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{C}_2$  et  $\text{SiH}_3\text{C}$  respectivement. <sup>[15,16]</sup> Du côté des déplacements chimiques positifs, deux pics présentent deux siliciums différents à 8.45 et 14.35 ppm liés à des fonctions méthyles et méthylènes. Ce nouvel environnement sera nommé  $\text{SiC}_4$ . <sup>[17-20]</sup> Cependant les deux signaux positifs peuvent évoquer la présence de liaison  $\text{Si-O-R}$ . <sup>[18,19]</sup> Ces attributions sont en accord avec la présence de groupements  $\text{SiCH}_3$  et -OR. Le fort signal autour de 110 ppm (\*), est dû au tube RMN utilisé en verre borosilicé.

En rassemblant toutes les informations obtenues à partir des différents spectres RMN, il est possible de proposer une structure plus appropriée de l'AHPCS (fig.III.8) prenant en compte la présence des groupements  $\text{CH}_3$  et -OR.

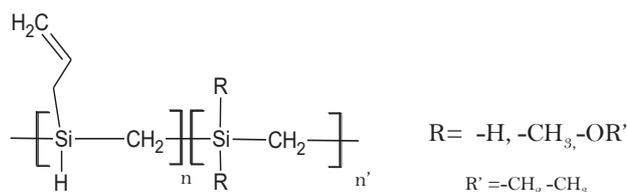


Figure III.8 : Proposition de structure de l'AHPCS

Afin de déterminer les indices de chaque motif ainsi que la proportion des groupements R dans la structure, nous admettrons que :

- un seul hydrogène est lié à l'atome de silicium lui-même lié au groupement allyle
- l'indice n vaut 1 car les intégrations du groupement allyle  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont respectivement 2, 1 et 2

La méthode de calcul est présentée en annexe avec une étude quantitative des intégrations des protons au travers d'une nouvelle analyse en RMN  $^1\text{H}$  avec des temps d'acquisition plus long suivis d'une modélisation par les fonctions de Lorentz et de Gauss. Par le biais de ces calculs, il est possible de donner une proportion plus appropriée des unités monomères de l'AHPCS et des groupements fonctionnels qui composent l'AHPCS (Fig. III.9):

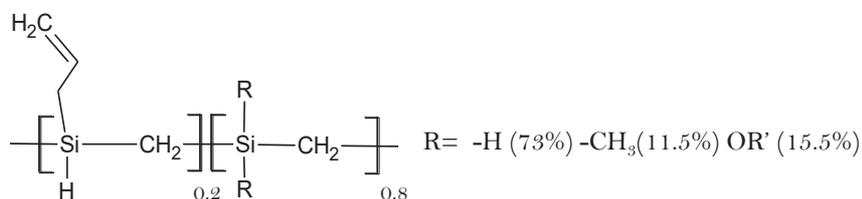


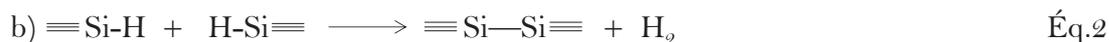
Figure III.9 : Proposition d'une structure complète de l'AHPCS

73% des groupements R représentent des fonctions SiH comme identifiées dans la structure théorique de l'AHPCS, 11.5% représentent des fonctions méthyles ( $\text{SiCH}_3$ ) et enfin 15.5% représentent des groupements  $-\text{OR}'$ . Il en résulte une masse molaire approximative de l'unité monomère de l'AHPCS de 52.6 g/mol. C'est cette valeur de masse molaire que nous utiliserons afin de définir les rapports molaires fixés pendant la préparation des mélanges (Chap. III) mais aussi des polytitanocarbosilanes (Chap. IV) des (nano)composites.

### III.2.2. Conversion de l'AHPCS en SiC

En accord avec les données fournies par la compagnie Starfire Systems<sup>®</sup>, le polymère réticule dans le domaine de température 180-400°C *via* des réactions d'hydrosilylation (Éq.1), formation de radicaux libres de type  $\bullet\text{Si}$ ,  $\bullet\text{CH}_3$ ,  $\bullet\text{H}$  et de recombinaison notamment à travers des réactions de condensation conduisant à la libération d'hydrogène (Éq.2) entre autres.<sup>[6]</sup>

Après cette étape de réticulation, la bibliographie montre que le SiC amorphe est formé dans le domaine de température 850-1200°C.



Les analyses thermogravimétriques (Fig. III.10), couplées à des analyses par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (Fig. III.11) et à la spectroscopie infrarouge (Fig. III.12) sous argon permettent le suivi de cette conversion en SiC.

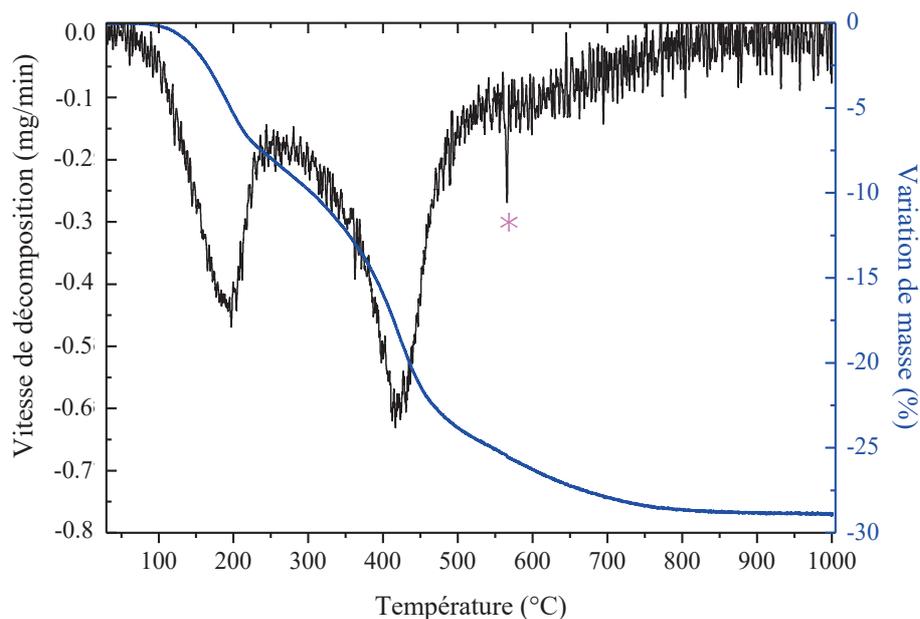


Figure III.10 : Courbes expérimentales ATG et DTG types de l'AHPCS enregistrées sous argon jusqu'à 1000 °C (5 °C/min)

La Fig. III.10 reporte la courbe d'évolution de la masse de l'AHPCS au cours de son chauffage sous argon jusqu'à 1000°C simulant ainsi sa conversion en SiC. Cette courbe est complétée par la courbe de la dérivée de l'évolution de masse (DTG, Differential ThermoGravimetric) pour identifier le nombre d'étapes gouvernant la conversion de l'AHPCS en SiC à 1000°C. En effet, la courbe DTG permet d'identifier le nombre d'étapes qui correspond aux nombres de pics de la courbe. Sur la Fig. III.10, deux étapes sont facilement identifiées par les deux maxima identifiés à 200 et 410°C. Une troisième étape vers 600°C peut également être identifiée, (\*). La perte de masse finale est de 28 % rendant compte d'un rendement céramique de 72 %. Il faut toutefois noter que ce rendement peut varier d'un AHPCS à l'autre de 1-2%. Nous avons couplé les expériences d'ATG avec un système de chromatographie en phase gazeuse et une spectrométrie de masse afin de corréler les étapes identifiées avec le dégagement de coproduits gazeux pendant la pyrolyse (Figure III.11).

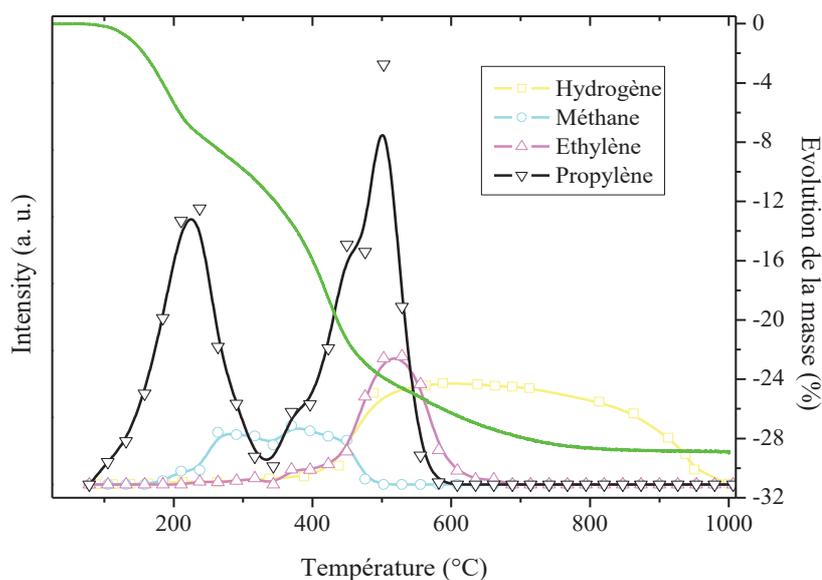


Figure III.11 : Courbes des gaz dégagés lors de la décomposition de l'AHPCS sous argon et identifiés par CG/SM (5°C/min jusqu'à 1000 °C)

La première perte de masse est associée à un dégagement d'espèces gazeuses avec un  $m/z = 39, 41$  et  $42$  qui peuvent être attribuées au propylène en se basant sur la structure de l'AHPCS. Un produit gazeux avec un  $m/z = 15$  et  $16$  est aussi identifié entre  $200$  et  $350$  °C. De par la structure de l'AHPCS, il peut être attribué au méthane. Le propylène et le méthane sont encore identifiés dans le domaine de température  $350-550$  °C associés à la seconde perte de masse. Il est intéressant de constater que le profil d'évolution du propylène correspond au profil de la courbe DTG et que les deux températures auxquelles la libération de propylène est maximale correspondent aux deux températures où les vitesses de perte de masse sont maximales. Le méthane est libéré entre ces deux températures. Des produits gazeux de  $m/z = 2, 26$  et  $27$  sont identifiés pendant la seconde perte de masse. L'hydrogène et l'éthylène peuvent être considérés comme étant ces produits gazeux sur la base de la structure de l'AHPCS. Alors que la libération du méthane, de l'éthylène et du propylène est stoppée à  $600$ °C, la libération d'hydrogène continue pendant la troisième perte de masse au-delà de  $600$ °C. L'AHPCS et les résidus issus de la pyrolyse dans la gamme de température  $100-1000$ °C ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) afin d'élucider les mécanismes réactionnels mis en jeu pendant sa conversion en SiC (Figure III.12).

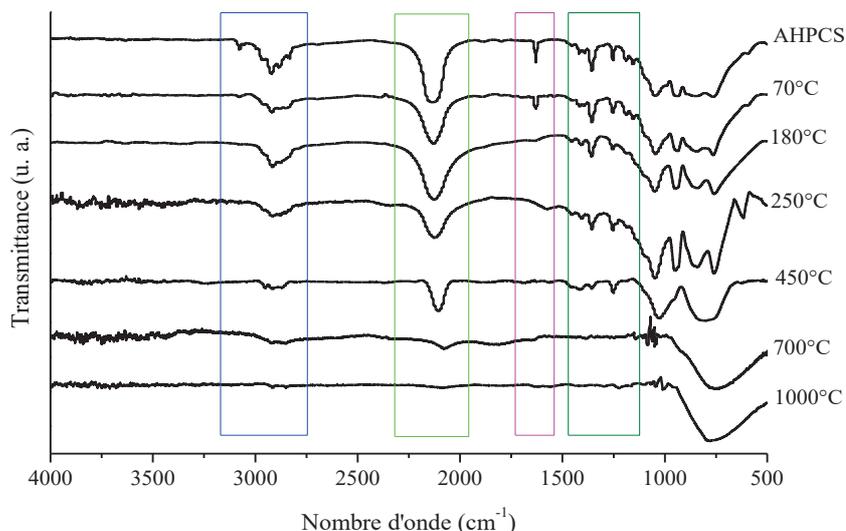
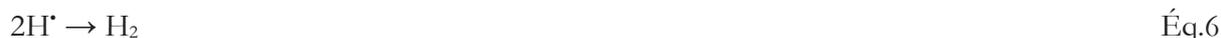


Figure III.12 : Spectres IR-TF de l’AHPCS et des résidus traités sous argon jusqu’à 1000 °C

Dans cette étude réactionnelle, nous nous intéresserons aux bandes principales caractéristiques avec la déformation des unités  $\text{CH}_2$  ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ), l’étroite bande attribuée aux groupes allyles ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ), et l’intense bande assignée aux liaisons Si-H ( $2130\text{ cm}^{-1}$ ). L’intense bande des liaisons C-H aliphatiques est également observée entre  $2800$  et  $2951\text{ cm}^{-1}$ . Une large bande attribuée aux liaisons Si-C à  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  est observée. La réticulation s’accompagne de la disparition des groupes allyles ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) associée à la diminution de l’intensité de la bande attribuée aux liaisons Si-H et à l’élargissement de la bande à  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la formation de groupements  $\text{CH}_2$  saturés. Ces données suggèrent que l’hydrosilylation décrite en Éq.1 est la réaction qui initie la réticulation. L’augmentation de la température à 250, 450 et 700 °C est associée à l’importante diminution de l’intensité des bandes attribuées aux liaisons Si-H, C-H et aux unités  $\text{CH}_2$ . Après une pyrolyse à 1000°C, les bandes attribuées à ces groupes et unités disparaissent pour produire le réseau de base du carbure de silicium. Les mécanismes des réactions de minéralisation et de céramisation sont probablement radicalaires à la vue des hautes températures impliquées. Il semble que l’AHPCS soit décomposé thermiquement *via* un mécanisme multi-étapes radicalaire plutôt que par un mécanisme concerté. L’important dégagement de propylène à température intermédiaire ( $100\text{-}600^\circ\text{C}$ ) indique une réaction mettant en jeu la dégradation de ponts  $\text{SiC}_3\text{H}_6\text{Si}$ , formés par hydrosilylation (Éq.1), selon un mécanisme en deux étapes (Éq. 3 et 4).



L'équation (3) décrit la rupture d'une liaison Si-C, suivie par un réarrangement radicalaire (Éq.4). L'évolution du dégagement de H<sub>2</sub> à haute température (450-900°C) est attribuée au clivage homolytique des groupes SiH et CH, pour former des radicaux H qui peuvent se combiner ensemble ou être abstraits par d'autres radicaux (Éq.5 et 6).



L'importante proportion relative des radicaux de type Si<sup>•</sup> et C<sup>•</sup> peut impliquer une recombinaison menant à la formation de liaisons Si-C à haute température. Deux mécanismes mineurs associés au dégagement de méthane et d'éthylène s'ajoutent aux principaux mécanismes décrits précédemment. Conformément à la structure de l'AHPCS (Figure III.8), le dégagement de méthane peut être expliqué par la dégradation en deux temps d'unités SiCH<sub>2</sub>Si (Éq.7-8).



Le dégagement de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, entre 500 et 600°C, est aussi probablement issu d'une recombinaison.

Un solide noir est généré après pyrolyse à 1000 °C. A cette température, le carbure de silicium dérivé de l'AHPCS est amorphe comme le montre le diffractogramme des rayons X (DRX) de la Fig. III.13.

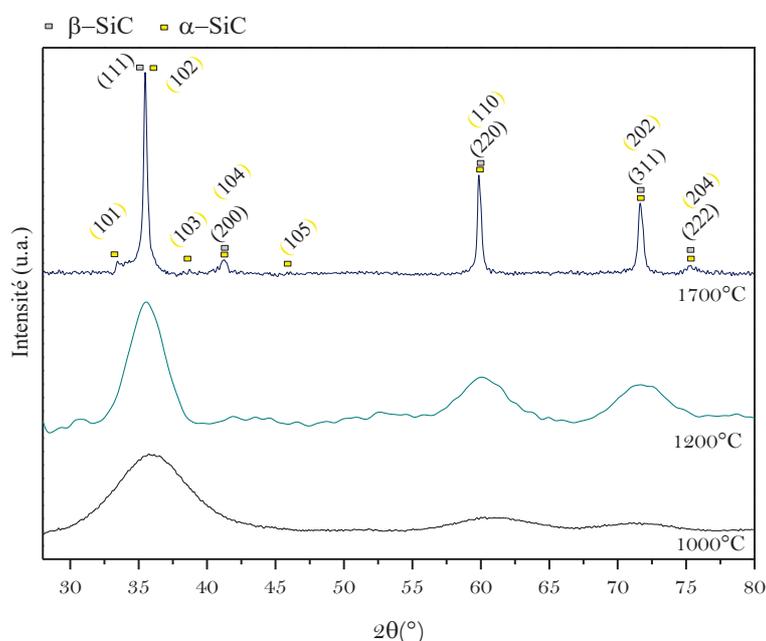


Figure III.13 : Diffractogramme de rayons X de la surface d'une pièce de SiC dérivée d'AHPCS. De très larges pics caractéristiques des plans (111) (35.65°, *d* = 2.516 Å), (220) (60°, *d* = 1.540 Å) et (311) (71.78°, *d* = 1.314 Å) de la phase β du SiC apparaissent. Cette phase est communément

appelée la phase « basse température » du SiC. C'est la phase la moins stable thermodynamiquement comparativement à la phase  $\alpha$ . Le SiC issu de l'AHPACS commence à cristalliser à 1200°C mais ce n'est réellement qu'à une température de 1700°C (Fig. III.13) que l'on identifie le SiC cristallisé sous la forme de deux polytypes :  $\beta$ -SiC cubique (structure 3C de type ZnS blende qui contient deux atomes par cellule unitaire) et  $\alpha$ -SiC hexagonal (structure 2H de type wurtzite qui contient quatre atomes par cellule unitaire).

L'AHPACS forme des cristallites SiC à 1700°C d'une taille moyenne de 33.90 nm, valeur qui dépend de plusieurs paramètres et notamment de la rampe de chauffe et du palier de température utilisés. Par ailleurs, la spectroscopie Raman permet de caractériser la structure du SiC et en particulier de confirmer sa présence mais également la présence de phases secondaires. Par exemple, il est largement reporté dans la littérature que les polycarbosilanes conduisent à du SiC et du carbone libre. Le carbone libre résiduel après traitement thermique à 1000 et 1700°C est identifié par spectroscopie Raman (Fig. III.14).

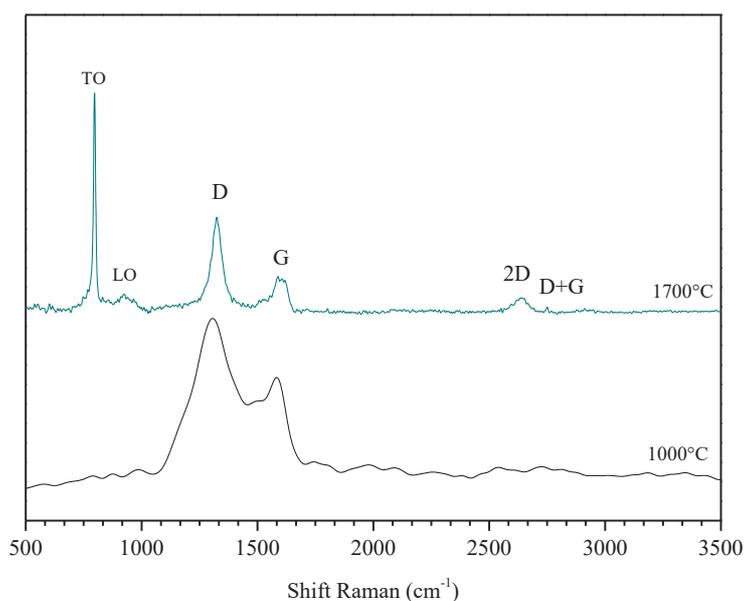


Figure III.14 : Spectres Raman de SiC dérivé d'AHPACS à 1000°C et 1700°C

A 1000°C, les carbones  $sp^2$  caractéristiques du carbone graphite apparaissent à 1586  $cm^{-1}$ . Il s'agit du signal caractéristique de la bande G (mode graphitique ou  $E_{2g}$ ) qui définit les liaisons d'élongation C-C dans un matériau graphitique. Les carbones  $sp^3$  de structure diamant présentent un signal à 1301  $cm^{-1}$  ; il s'agit du signal caractéristique de la bande D (mode diamant).<sup>[17]</sup> A 1700°C, les bandes Raman caractéristiques du SiC apparaissent à 804 (bande dite LO pour mode longitudinal) et 972  $cm^{-1}$  (bande dite TO pour mode transverse) confirmant la cristallisation de ce dernier à 1700°C. Par ailleurs, deux signaux apparaissent dans la région 2500-2800  $cm^{-1}$  dans le

+

spectre Raman. Il s'agit du mode D causé par une structure désordonnée du graphite, la plupart des matériaux comprenant des carbones  $sp^2$  présentent donc ce signal fort dans la région 2500-2800  $cm^{-1}$  dans le spectre Raman. Combiné à la bande G, le spectre présente une signature des matériaux graphitiques nommée bande 2D qui dépend de l'énergie d'excitation du laser. Cette bande peut être utilisée pour compter le nombre de couche de graphène.<sup>[21]</sup> Des mesures ICP par fusions alcalines effectuées sur le SiC (issue de l'AHPCS) à 1000 et 1700°C ont révélé un pourcentage massique de silicium de 62% en moyenne à 1000°C et 60% à 1700°C. Ces valeurs sont confirmées par une récente publication<sup>[1]</sup> et par analyses MEB-EDX attribuant un pourcentage massique de Si, C et O respectivement de 59.33, 30.79 et 9.88% à 1000°C.

### III.2.3. Élaboration d'objets massifs SiC

L'AHPCS est un polymère liquide comme présenté dans le chapitre II. L'objectif de cette étude est de préparer des objets massifs SiC qui serviront de références pour les (nano)composites décrits dans la seconde partie de ce chapitre.

Afin d'élaborer des objets massifs à partir de ce polymère, deux procédés peuvent être appliqués. Dans un premier procédé, la stratégie consiste à réticuler thermiquement l'AHPCS à 250°C. A cette température, l'AHPCS devient solide. Il devient alors possible de le presser entre 180 et 300°C puis de pyrolyser la pièce crue à 1100°C pour générer un objet massif SiC. Cette stratégie a récemment été mise en œuvre par Kaur et *al.*<sup>[1]</sup> Cependant ce procédé s'avère relativement long et la porosité du matériau final est supérieure à 10%. Il est ainsi nécessaire d'infiltrer l'objet massif SiC en voie liquide avec l'AHPCS et de réaliser 6 cycles d'infiltration-pyrolyse pour réduire la porosité (ouverte ou fermée) à 0.5%. La stratégie que nous avons mise en œuvre s'appuie sur les travaux de Janakiraman et *al.*,<sup>[22]</sup> Elle consiste à couler le polymère liquide dans un moule aux dimensions adaptées et à réaliser la réticulation dans ce moule étanche pour obtenir un matériau solide par un traitement thermique approprié. Après ce traitement thermique, la pièce est démoulée et peut être pyrolysée pour obtenir l'objet massif SiC. L'étude précédente nous permet de définir une température appropriée pour obtenir un matériau solide. En accord avec les données ATG (Fig. III.9) et de CG/SM (Fig. III.10), une température de 230°C a été sélectionnée. Elle permet en effet d'obtenir un matériau solide après traitement thermique de l'AHPCS dans le moule. Ensuite, un traitement thermique de la pièce polymère est réalisé à 1000°C sous argon pour transformer l'AHPCS en SiC tout en conservant la forme cylindrique de la pièce (Fig. III.15).

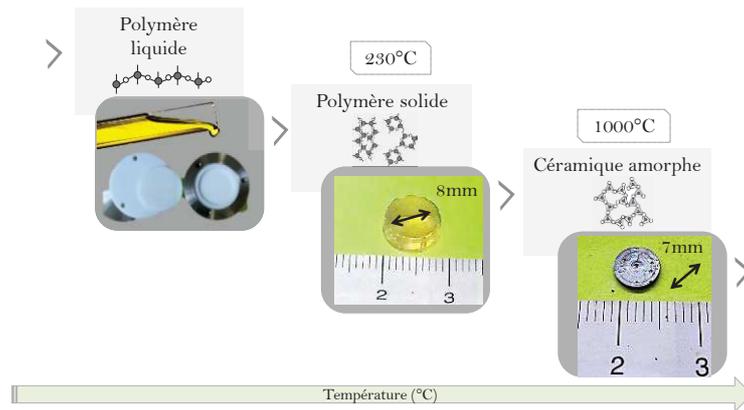


Figure III.15 : Élaboration d'objets massifs SiC dérivés d'AHPCS après mise en forme par moulage puis traitements thermiques

Un retrait volumique de 49% est calculé par rapport aux dimensions de la pièce démoulée après l'étape de réticulation. Dans le cas d'une application industrielle où il est souvent demandé de réaliser du *near-net-shape*, l'utilisation de l'AHPCS s'avère être problématique d'un point de vue du contrôle dimensionnel au cours de la pyrolyse. Ce retrait volumique entraîne des défauts comme de la porosité et des fissures observables en surface des pièces SiC issues de l'AHPCS comme démontré par microscopie électronique à balayage (MEB, Fig. III.16). La pièce présentée sur la Fig.III.16 a été élaborée à 1000°C comme précédemment mentionné.

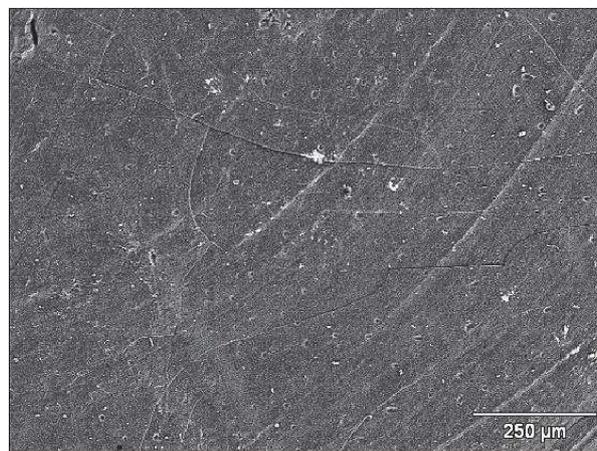


Figure III.16 : Images MEB de la surface d'une pièce SiC à 1000°C

L'ajout de (nano)charges, qu'elles soient passives (non réactives) ou actives (réaction avec l'atmosphère de pyrolyse et/ou les gaz émanant du polymère et/ou le polymère au cours de sa conversion en céramique) est une stratégie de choix<sup>[23]</sup> pour limiter le retrait volumique des polymères précéramiques. Par ailleurs, elles permettent de conduire à des céramiques (nano)structurées multiphasiques qui peuvent offrir de la fonctionnalité supplémentaire au SiC pour certaines applications comme nous allons le voir dans la seconde partie de ce chapitre.

### III.3. ÉLABORATION DES (NANO)COMPOSITES SI-C-TI

L'étude précédente a montré que l'utilisation de l'AHPCS comme précurseur de structures denses SiC occasionnait un retrait volumique important après pyrolyse sous argon à 1000°C. La présente étude traite de l'élaboration de structures denses à matrice SiC par incorporation de NPs actives (NPs Ti) et passives (NPs TiC et TiCN) dans l'AHPCS. Après mise en forme des mélanges AHPCS-NPs et traitements thermiques, des (nano)composites sont obtenus. La stratégie mise en œuvre permet de limiter le retrait volumique de l'AHPCS pendant sa pyrolyse tout en améliorant la résistance du SiC après implantation d'hélium pour une utilisation dans l'énergie nucléaire et plus précisément comme gaines à combustible dans les réacteurs de génération IV. Cette étude a été initiée dans le cadre du GNR Matinex pour MATériaux INnovants en conditions Extrêmes en 2011 qui a développé des thématiques dans le cadre des recherches sur les matériaux céramiques pour le combustible des réacteurs nucléaires de Génération III et IV. Dans ce paragraphe, nous rappellerons tout d'abord la stratégie d'élaboration de ces matériaux proposée par P. Greil (Université d'Erlangen, Allemagne), le comportement thermique des mélanges AHPCS-NPs préparés pendant leur conversion en (nano)composites à la fois sur poudres et sur structures denses et les propriétés de ces derniers. Une étude préliminaire sur l'implantation hélium dans les structures denses est alors proposée.

#### III.3.1. La pyrolyse de polymère contrôlée par des charges actives et passives

P. Greil a été le premier à proposer d'incorporer des charges, passives ou actives, dans les polymères précéramiques (essentiellement de type polysiloxanes) pour en diminuer leur retrait volumique pendant la pyrolyse et leur conversion en céramique.<sup>[24]</sup> En particulier, le procédé utilisant des charges actives (AFCOP pour *Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis*) tel que le titane (Ti), favorise des réactions avec les produits de décomposition et/ou les gaz de pyrolyse et/ou l'atmosphère et/ou le polymère durant la conversion du polymère en céramique pour former des phases en complément de celle issue de la conversion du polymère précéramique seul (fig.III.17). Les diverses réactions qui s'effectuent pendant la pyrolyse vont permettre d'obtenir un matériau dont les dimensions seront d'autant plus proches de celles initiales (*near-net-shape*). Le principal inconvénient, comme nous le verrons, est qu'il est difficile d'avoir un contrôle précis de la composition et du nombre de phases présentes dans le matériau final alors que le procédé mettant en jeu des charges passives (PFCOP pour *Passive Filler Controlled Polymer Pyrolysis*), *i.e.*, inertes, telles que TiC ou encore TiN, présente l'avantage de mieux contrôler la composition finale du matériau en ne créant pas de phases secondaires. Toutefois, le retrait volumique est généralement plus important. Il faut

mentionner qu'il n'y a pas à notre connaissance d'études menées sur l'incorporation de charges sous forme de nanoparticules dans des polymères précéramiques comme ceux que nous utilisons dans cette étude.

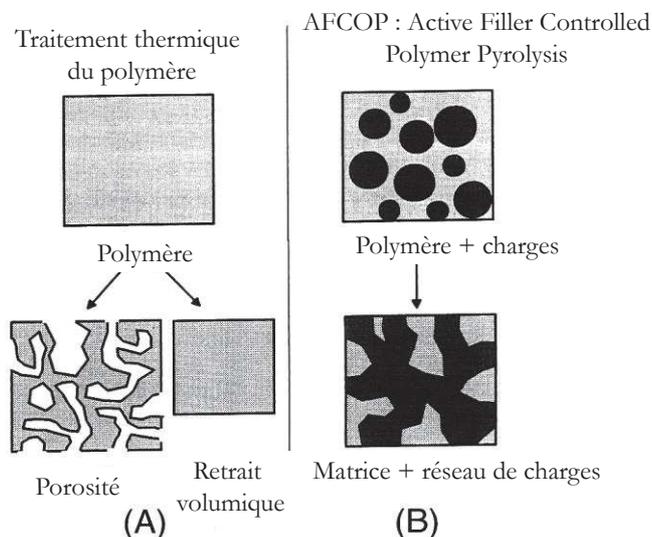


Figure III.17 : Changement microstructural durant la conversion du polymère en céramique : (A) sans ajout de charge dans le polymère et (B) avec ajout de charge active <sup>[24]</sup>

### III.3.2. Incorporation de nanoparticules comme charges actives et passives à l’AHPCS : Effet de la composition et de la concentration des NPs sur le comportement thermique de l’AHPCS et structure des matériaux finaux

Les NPs Ti, TiC et TiCN sont incorporées dans l’AHPCS sous argon selon un rapport molaire  $R = n(\text{AHPCS})/n(\text{NPs}) = 10$ . La partie expérimentale présente au chapitre II décrit le protocole de préparation.

Les mélanges sont nommés **AHTiPCS-10** (incorporation de NPs Ti dans l’AHPCS), **AHTiCPCS-10** (incorporation de NPs TiC dans l’AHPCS) et **AHTiCNPCS-10** (incorporation de NPs TiCN dans l’AHPCS). Dans un premier temps, ces mélanges ont fait l’objet d’une étude thermogravimétrique jusqu’à 1000°C sous argon. Leur comportement est comparé à celui de l’AHPCS dont la courbe ATG est rappelée sur la Fig. III.18. L’analyse met bien en évidence l’apport des nanocharges sur le comportement thermique de l’AHPCS. Alors que le rendement céramique de l’AHPCS est de 71 % (29% de perte de masse), les polymères composites présentent des rendements céramiques qui augmentent progressivement de l’**AHTiPCS-10** (+1%), l’**AHTiCPCS-10** (+4%) et à l’**AHTiCNPCS-10** (+5%) alors même que le rapport molaire est élevé (faible quantité de nanocharges). Il faut préciser qu’à même rapport molaire, la quantité de

**Chapitre III :** (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

NPs TiCN est supérieure à celle de TiC qui est supérieure à celle de Ti de telle sorte qu'il est difficile d'observer le rôle supposé actif des NPs Ti.

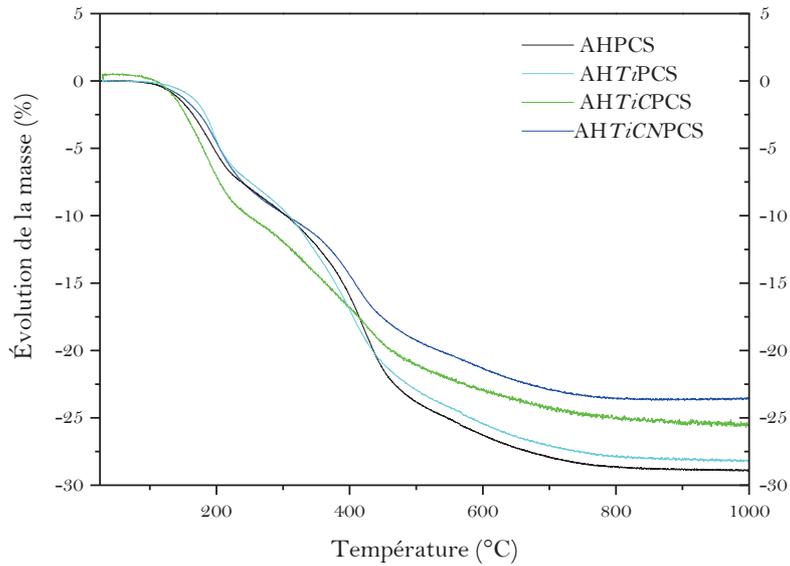


Figure III.18 : Courbes de décomposition thermique de l’AHPCS (référence) de l’AH *Ti* PCS-10, AH *Ti* CPCS-10 et AH *Ti* CNPCS-10

Ainsi, en utilisant un rapport molaire de 10, le faible gain en rendement céramique n’a que peu d’effet sur le changement dimensionnel des pièces issues de ces polymères comme démontré ci-dessous après moulage et réticulation thermique à 230°C puis traitement thermique à 1000°C sous argon (Fig. III.19). Les (nano)composites sont nommés **SiC-*Ti*-10** (incorporation de NPs Ti dans l’AHPCS), **SiC-*Ti*C-10** (incorporation de NPs TiC dans l’AHPCS) et **SiC-*Ti*CN-10** (incorporation de NPs TiCN dans l’AHPCS).

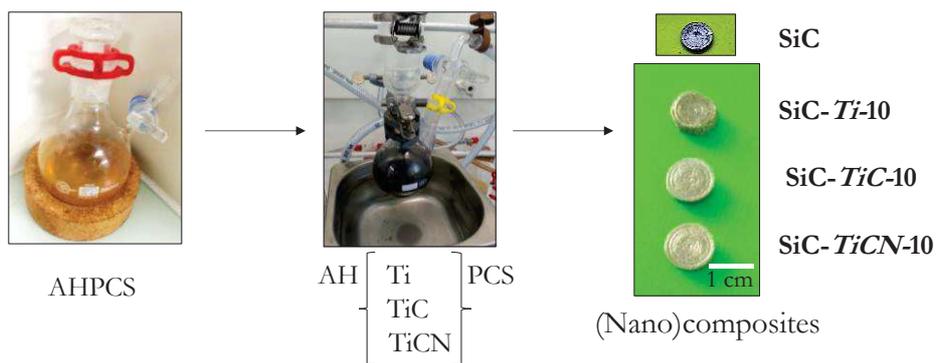


Figure III.19 : Du polymère AHPCS au (nano)composites

Des mesures par pycnométrie hélium ont permis de déterminer des masses volumiques de 2.49 g.cm<sup>-3</sup> (**SiC-*Ti*-10**), 2.69 g.cm<sup>-3</sup> (**SiC-*Ti*C-10**) et 2.72 g.cm<sup>-3</sup> (**SiC-*Ti*CN-10**) qui augmentent logiquement avec l’augmentation de la masse volumique des NPs du Ti au TiCN alors que la masse

volumique du **SiC** est de  $2.44 \text{ g.cm}^{-3}$  et que les masses volumiques des constituants Ti, TiC et TiCN sont respectivement  $4.5 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $4.9 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La faible quantité de NPs incorporée dans l'AHPCS change par contre de façon significative la structure finale du SiC : Afin de comprendre les phénomènes qui prennent place pendant la pyrolyse, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les trois pièces (nano)composites (Fig. III.20). Pour comparaison, le diffractogramme de l'échantillon **SiC** est rappelé sur la Fig. III.20. Alors que le SiC est amorphe, tous les matériaux (nano)composites présentent en commun les phases cubiques du TiC et/ou de TiCN. Le (nano)composite **SiC-Ti-10** est composé en plus de phases secondaires telles que les phases MAX de type  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ainsi que des siliciures de titane de type  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Les phases MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ont une structure hexagonale et sont représentées par les pics de diffraction à  $2\theta=34^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $40.9^\circ$ ,  $42.5^\circ$ ,  $58.3^\circ$  et  $60^\circ$  aux plans de diffraction respectifs (104), (008), (105), (109) et (110). Le siliciure de titane  $\text{TiSi}_2$  de structure cristalline orthorhombique est identifiable à  $2\theta=39.3^\circ$  (060),  $40.1^\circ$  (131),  $50.3^\circ$  (200),  $65.7^\circ$  (260) et  $74^\circ$  (0101) tandis que le deuxième siliciure de titane  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  de structure hexagonale est caractérisé par les plans (210), (102), (211), (300), (410) et (004) à  $2\theta=37.1^\circ$ ,  $37.6^\circ$ ,  $40.9^\circ$ ,  $42.1^\circ$ ,  $66.6^\circ$  et  $74^\circ$ .<sup>[25-27]</sup>

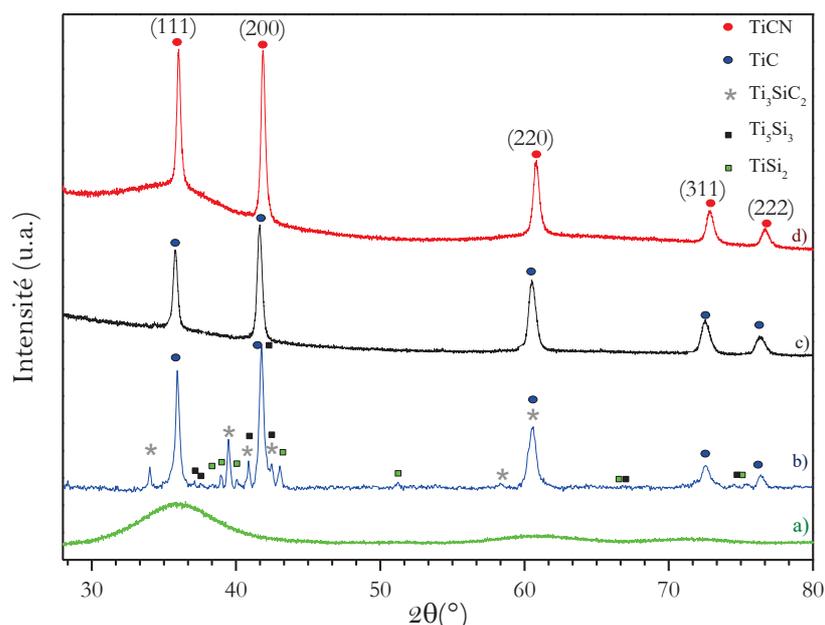


Figure III.20 : Diffractogrammes de rayons X des surfaces des matériaux (a) **SiC**, (b) **SiC-Ti-10**, (c) **SiC-TiC-10** et (d) **SiC-TiCN-10**

La présence des phases TiC et TiCN dans les matériaux finaux confirme la nature inerte des NPs TiC et TiCN. Leur présence combinée à l'absence de la phase Ti confirme également la nature réactive des NPs Ti, probablement avec les gaz de pyrolyse comme le propylène, l'éthylène et le méthane; espèces gazeuses identifiées dans la première partie de ce chapitre lors de la conversion

de l’AHPCS en SiC. La présence de phase siliciure dans les matériaux **SiC-Ti-10** indique la réaction de Ti avec l’AHPCS.

De cette étude, nous déduisons que les NPs Ti ont une réactivité intéressante pour générer des matériaux multiphasiques tels que des (nano)composites. Afin de mieux contrôler la proportion des différentes phases formées, notre travail s’est orienté vers une étude détaillée du matériau **SiC-Ti-X** (X exprimant le rapport molaire AHPCS:Ti). Notre objectif a tout d’abord consisté à identifier les mécanismes de pyrolyse des mélanges **AHTiPCS-X** (X = 1→10) en se basant notamment sur l’étude conduite sur la nature des gaz émanant de l’AHPCS au cours de sa décomposition dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, nous avons étudié l’effet de la quantité de NPs Ti introduite dans l’AHPCS sur la (nano)structure des matériaux finaux sous forme de poudres. Nous étudierons également l’effet de la température de pyrolyse sur la (nano)structure des matériaux finaux. Des objets massifs seront alors élaborés et des mesures de conductivité thermique et de microindentation seront réalisées. Ils seront alors implantés en hélium pour évaluer à travers une étude préliminaire, leur intérêt comme matériaux de structure de gaine à combustible dans les réacteurs nucléaires de future génération.

### III.3.3. De l’AHTiPCS-X aux (nano)composites de type SiC-Ti-X (X = 1→10)

#### *i Étude de la décomposition thermique de l’AHTiPCS-X (X = 10 et 1) jusqu’à 1000°C*

Des mélanges avec différents rapports molaires AHPCS:Ti ont été préparés. Dans un premier temps, des ATGs ont été réalisées sur l’**AHTiPCS-X (X = 10 et 1)** sous argon jusqu’à 1000°C. Pour rappel, plus X est faible, plus le taux en NPs Ti est élevé.

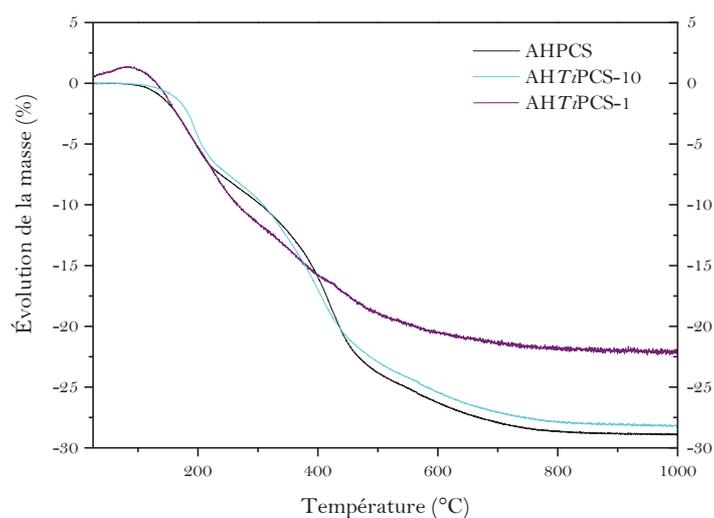


Figure III.21 : Courbes ATG des matériaux issus de l’AHPCS et des mélanges **AHTiPCS-10** et **AHTiPCS-1**

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

Cette analyse met en évidence que la quantité de NPs Ti introduite dans l'AHPCS influence le comportement thermique de ce dernier. Une perte de masse de 22% (gain de rendement céramique +6%) est mesurée pour le mélange **AHTPCS-1**. Le changement le plus notable sur la courbe ATG du mélange **AHTPCS-1** se situe dans le domaine de température 400-1000°C indiquant que les NPs Ti semblent réagir dans ce domaine de température.

Les mélanges **AHTPCS-1** et **AHTPCS-10** ont été isolés à différentes températures pendant le traitement thermique sous argon jusqu'à 1000°C sans mise en forme préalable. Chaque intermédiaire réactionnel a été analysé par diffraction des rayons X (Fig. III.22) et par spectroscopie IR-TF.

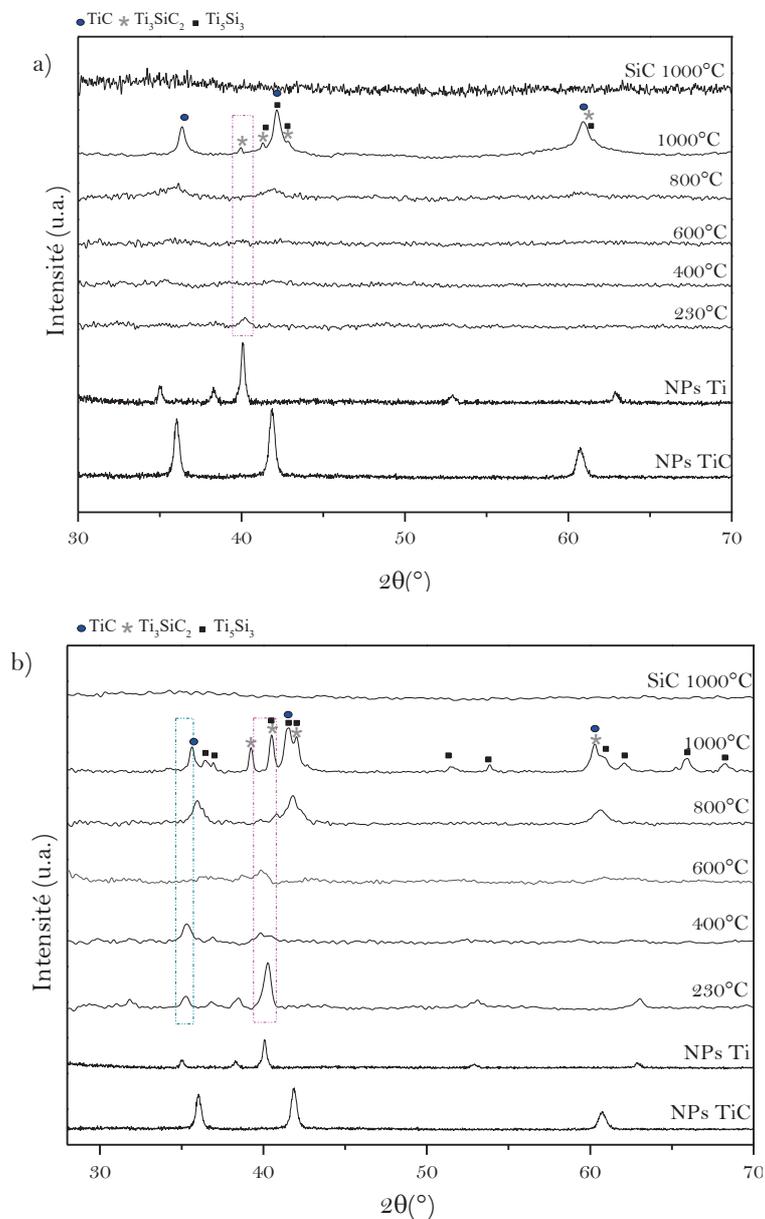


Figure III.22 : Diffractogrammes des matériaux issus de l'**AHTPCS-10** (a) et de l'**AHTPCS-1** (b)

Il faut préciser que la spectroscopie IR-TF n'apporte pas d'informations supplémentaires par rapport à ce qui était observé lors de la pyrolyse de l'AHPCS (Fig. III.11). Seules les analyses par diffraction des rayons X ont donc été étudiées. Les diffractogrammes des mélanges **AHTPCS-1** et **AHTPCS-10** sont représentés sur la figure III.22. Les diffractogrammes des NPs TiC et Ti sont utilisés comme références. Pour les deux rapports molaires, il est mis en évidence que la première perte de masse identifiée en ATG est principalement associée à une décomposition de l'AHPCS sans réaction des NPs Ti puisque celles-ci sont toujours identifiées dans le diffractogramme des matériaux isolés à 230°C. Le titane disparaît dans les matériaux isolés à 400 et 600°C au bénéfice principalement de la phase cubique du TiC [28] qui est majoritairement identifiée dans les matériaux isolés à 800°C, en particulier ceux issus de l'**AHTPCS-10** confirmant ainsi les données ATG qui mettaient en évidence une réactivité pendant la seconde partie de la courbe ATG. Ainsi, dans le domaine 400-800°C, des réactions solides-gaz s'effectuent principalement.

Dans les matériaux issus de l'**AHTPCS-1**, les phases secondaires de type  $Ti_3SiC_2$  et siliciure de titane  $Ti_5Si_3$  sont formées au-dessus de 800°C (figure III.23) ce qui laisse indiquer des réactions solides-solides dans le domaine de température 800-1000°C.

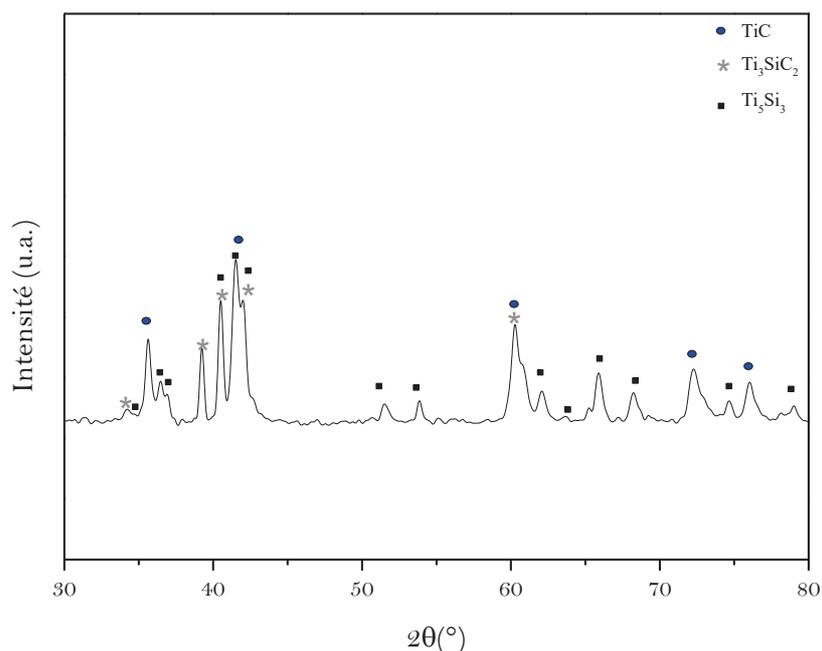


Figure III.23 : Diffractogramme de l'échantillon **SiC-Ti-1** à 1000°C

La carbonisation de Ti est connue dans la littérature pour générer du TiC. [29, 30] Le diagramme de phase Ti-C proposé par Jonsson et al. [31] confirme qu'en présence d'une certaine proportion d'espèces carbonées, le TiC se forme à partir de Ti (Fig. III.24).

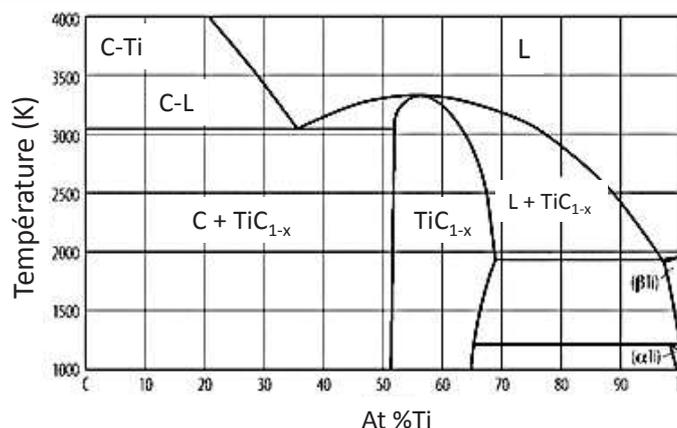
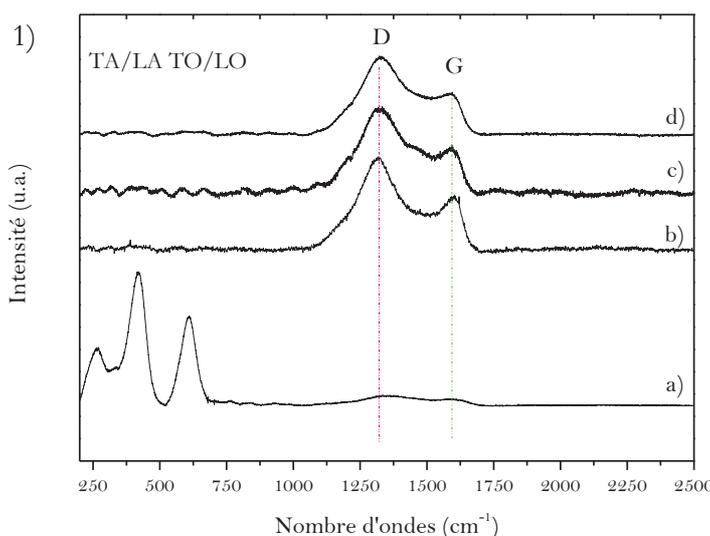


Figure III.24 : Diagramme de phase du système Ti-C<sup>[31, 32]</sup>

D'après le diagramme de phase<sup>[32]</sup>, il faut une proportion proche de 45 at% de carbone pour éviter la formation de phases secondaires telles que les phases alpha ( $\alpha$ ) et bêta ( $\beta$ ) de Ti et le carbone libre. La présence de carbone libre est confirmée par spectroscopie Raman (Fig. III.25) sur les poudres obtenues par pyrolyse à 1000°C sous argon de l'AH*T*PCS-10 (**SiC-Ti-10**) et de l'AH*T*PCS-1 (**SiC-Ti-1**) comme observé dans le SiC obtenu par pyrolyse de l'AHPCS à 1000°C sous argon. Sur la figure III.25, 1) et 2), les signaux du carbone libre sont observables à 1320 et 1598 cm<sup>-1</sup> et correspondent aux bandes respectives D et G. Cette observation permet de situer les matériaux céramiques sur le diagramme de phase du système Ti-C sur la figure III.26, avec un pourcentage atomique de carbone de 50 à 70%. Le spectre Raman des NPs TiC est placé sur la figure comme référence, et présente trois bandes à 263, 420 et 610 cm<sup>-1</sup> caractéristiques des modes TO et LO.<sup>[33]</sup> Le composites **SiC-Ti-10** ne présente aucune bande visibles liée aux liaisons Ti-C contrairement au matériau **SiC-Ti-1**, dont les bandes sont identifiables sur la figure III.25, 2).



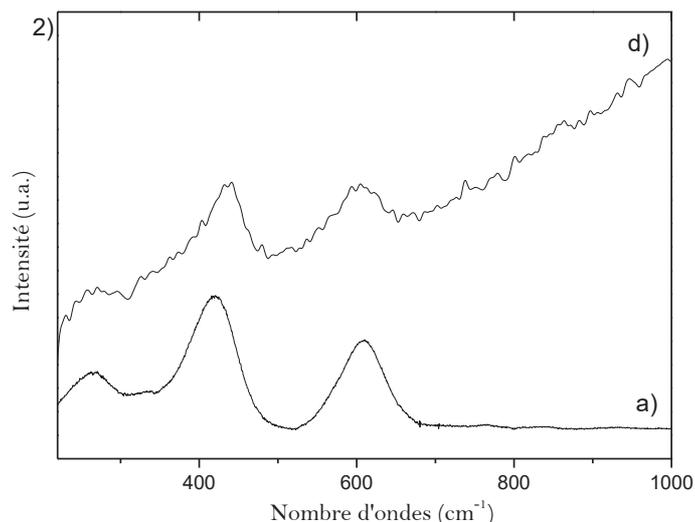


Figure III.25: Spectres Raman 1) (a) des NPs TiC, et des matériaux (b) SiC, (c) **SiC-Ti-10** et (d) **SiC-Ti-1** et 2) (a) des NPs TiC, et (d) du matériau **SiC-Ti-1**

En ajoutant le silicium au système Ti-C, les phases secondaires sont plus susceptibles de se former comme l'a montré la diffraction des RX. En étudiant le diagramme ternaire Si-Ti-C (Fig. III.26) proposé par Du et *al.*<sup>[34]</sup> et établi à 1100°C, soit une température assez proche de la température de pyrolyse que nous appliquons (1000°C), nous pouvons clairement observer les phases identifiées dans les diffractogrammes RX des matériaux **SiC-Ti-1** et **SiC-Ti-10**. Ce diagramme est complété des données expérimentales de Wakelkamp et *al.*<sup>[35]</sup> En utilisant ces derniers résultats, les (nano)composites de notre étude se situent sur le diagramme caractérisé par un cercle rose avec une fraction molaire de carbone de 49%.

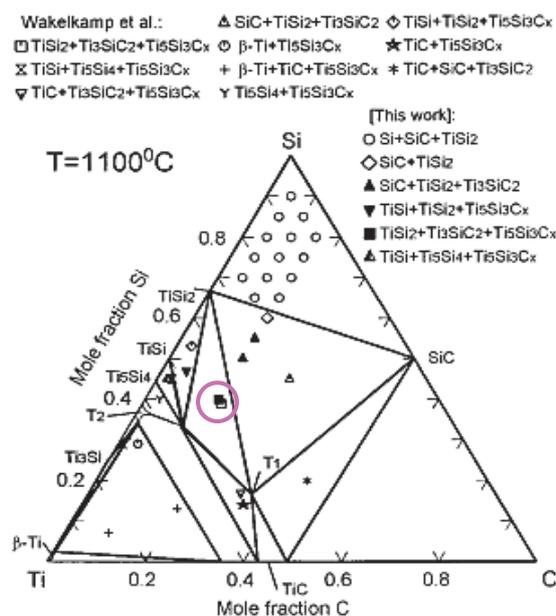


Figure III.26 : Diagramme de phase du système Si-Ti-C<sup>[31]</sup>

L'étude des poudres obtenues par pyrolyse des polymères de type **AHTiPCS-X** nous a permis d'identifier le domaine de température dans lequel se produisait la transformation des NPs Ti dispersées dans l'AHPiCS. La caractérisation des poudres finales confirme la transformation totale des NPs Ti par réaction avec les gaz de pyrolyse et probablement l'AHPiCS durant sa transformation en SiC. La proportion de NPs Ti introduites dans l'AHPiCS influence la structure du matériau final. Dans la suite de l'étude, nous allons notamment explorer plus finement l'effet de la proportion de NPs Ti dans les mélanges AHPiCS-NPs mis en forme ainsi que la température finale de pyrolyse sur l'évolution des phases identifiées ci-dessus dans les matériaux finaux, cette fois sous forme de pièces. L'élaboration de pièce nous permettra ainsi d'observer l'importance de la proportion de NPs Ti sur le changement dimensionnel de l'AHPiCS au cours de sa pyrolyse.

*ii* *Élaboration et caractérisation des pièces SiC-Ti-X (X=1/3 → 10)*

Des objets massifs **SiC-Ti-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) ont été élaborés à 1000°C par moulage des mélanges **AHTiPCS-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) suivi d'une étape de réticulation à 230°C puis d'un traitement thermique à 1000°C sous argon. Il faut mentionner que nous avons volontairement élaboré des matériaux avec un rapport molaire  $X < 1$  pour obtenir une large gamme de compositions.

Les pièces sont démoulées après la réticulation thermique à 230°C et chaque mélange **AHTiPCS-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) est décomposé sous argon en suivant leur perte de masse jusqu'à 1000°C (fig.III.28).

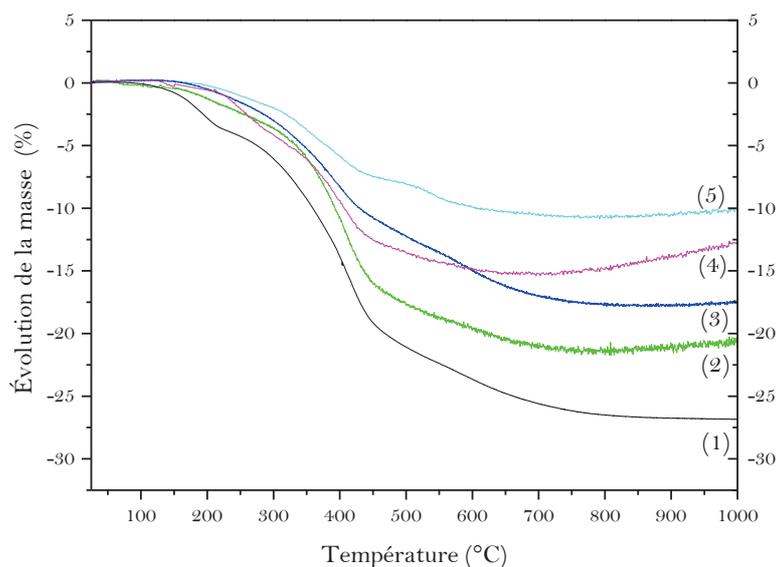


Figure III.27 : Courbes ATG des matériaux **SiC** (1) et issues des mélanges **AHTiPCS-10** (2), **AHTiPCS-3** (3) **AHTiPCS-1** (4) et **AHTiPCS-1/3** (5)

Comme pour les échantillons sans mise en forme préalable, la perte de masse diminue logiquement avec l'augmentation de la quantité de titane présente dans l'AHPCS. Un rendement céramique de 90% pour le mélange **AHTiPCS-1/3** est mesuré, soit un gain de 15% par rapport à l'AHPCS obtenu dans les mêmes conditions. La densité des échantillons augmente avec l'augmentation de la proportion de Ti ( $X=n(\text{AHPCS})/n(\text{Ti})$ ) dans les mélanges et atteint une valeur de 3,9 g/cm<sup>3</sup> pour l'échantillon **SiC-Ti-1/3** (figure III.28) proche de la densité de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.<sup>[36]</sup>

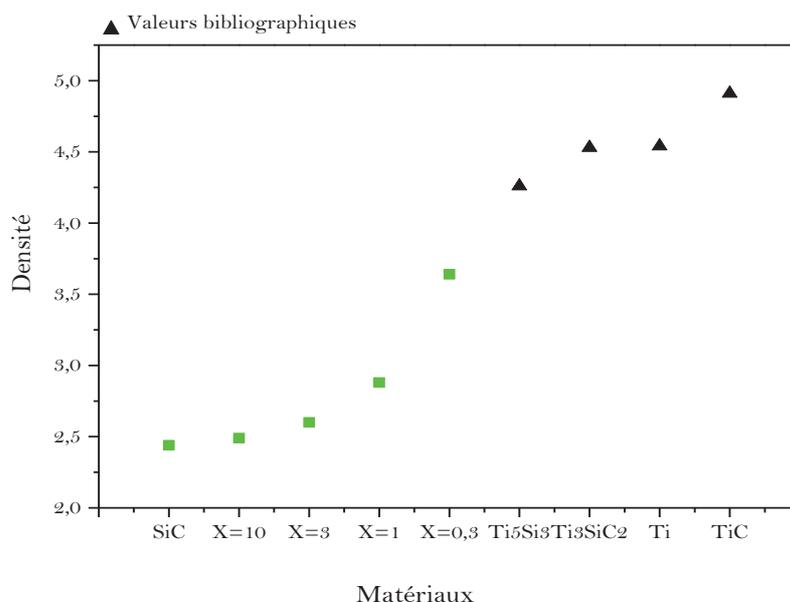


Figure III.28 : Densité du SiC pur obtenu à partir de l'AHPCS et des (nano)composites **SiC-Ti-X** (1/3 à 10) à 1000°C <sup>[36-39]</sup>

Plus que le rendement céramique et la densité, le retrait volumique est considérablement modifié. La Figure III.29 présente les quatre pièces **SiC-Ti-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ). La réduction du retrait volumique est nettement observable avec l'échantillon **SiC-Ti-1/3** sur la figure III.29 (d).

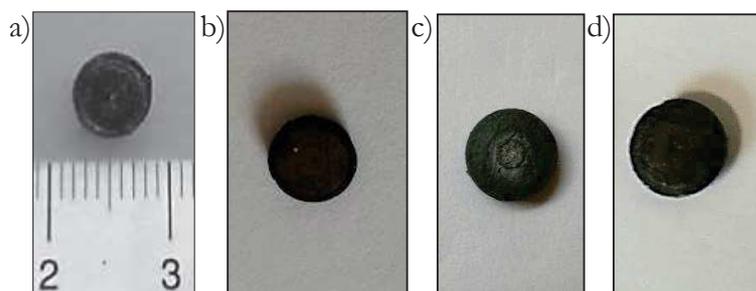


Figure III.29 : Photos numériques des échantillons **SiC-Ti-10** (a), **SiC-Ti-3** (b), **SiC-Ti-1** (c), **SiC-Ti-1/3** (d)

Ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure III.30. Tous les diffractogrammes ont été tracés en prenant en référence le pic le plus intense situé à  $2\theta \sim 42^\circ$  (100%).

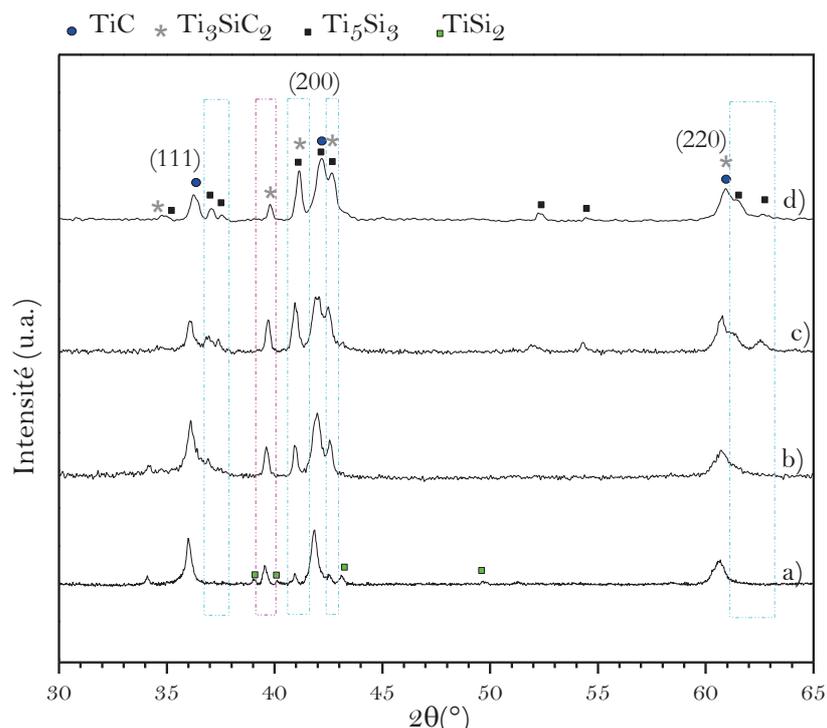


Figure III.30 : Diffractogrammes des échantillons **SiC-*Ti*-10** (a), **SiC-*Ti*-3** (b), **SiC-*Ti*-1** (c), **SiC-*Ti*-1/3** (d)

Toutes les pièces révèlent la présence de TiC comme nous l'avions déjà démontré sur les poudres à travers notamment les pics majoritaires (111), (200), (220). Les phases  $Ti_3SiC_2$  et de siliciures de titanes  $Ti_5Si_3$  et  $TiSi_2$  sont également identifiées et confirment les données DRX des poudres. Seul l'échantillon **SiC-*Ti*-10** présente la phase de siliciure de titane  $TiSi_2$  et les pics de diffraction de la phase  $Ti_5Si_3$  ont tendance à être plus intenses à mesure que la quantité de titane augmente au détriment des phases TiC et  $Ti_3SiC_2$ .

La taille moyenne des cristallites de TiC des matériaux **SiC-*Ti*-10**, **SiC-*Ti*-3**, **SiC-*Ti*-1** augmente de 20, à 34 nm avec l'augmentation de la quantité de Ti. Au rapport  $x=1/3$ , cette taille diminue atteignant 20 nm.

La présence de carbone libre est observable sur les spectres Raman (Figure III.31) pour les quatre matériaux **SiC-*Ti*-X** ( $X=10, 3, 1$  et  $1/3$ ). Les spectres sont similaires à celui du SiC obtenu à partir de l'AHPCS.

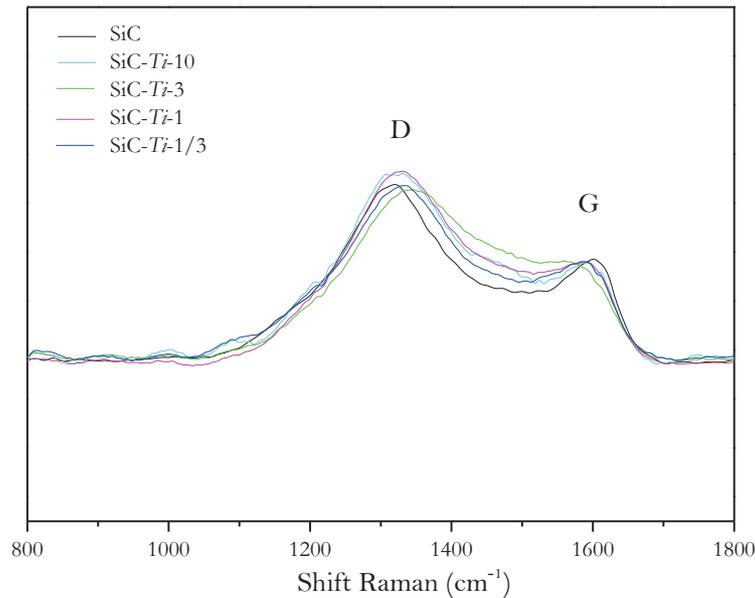


Figure III.31 : Spectres Raman des surfaces des pièces **SiC** et **SiC-Ti-X (X=10, 3, 1 et 1/3)**

Des analyses par microscopie électronique à balayage couplées à des analyses dispersives par rayons X et par diffraction des électrons rétrodiffusés ont été mises œuvre dans la partie suivante.

#### III.3.4. Caractérisation des (nano)composites par microscopie électronique à balayage

##### *i Analyses par microscopie électronique à balayage et analyses en énergie dispersive des rayons X*

Les (nano)composites **SiC**, **SiC-Ti-10** et **SiC-Ti-1** ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et la composition déterminée par analyses en énergie dispersive par rayons X (EDX) (fig.III.32).

Le SiC élaboré à partir de l’AHPCS (Fig.III.32) a une composition (surfactive)  $\text{Si}_1\text{C}_{1.1}\text{O}_{0.3}$  déterminée par EDX. Il faut préciser que le carbure de silicium se passive facilement rendant compte d’une composition en oxygène non négligeable en surface.

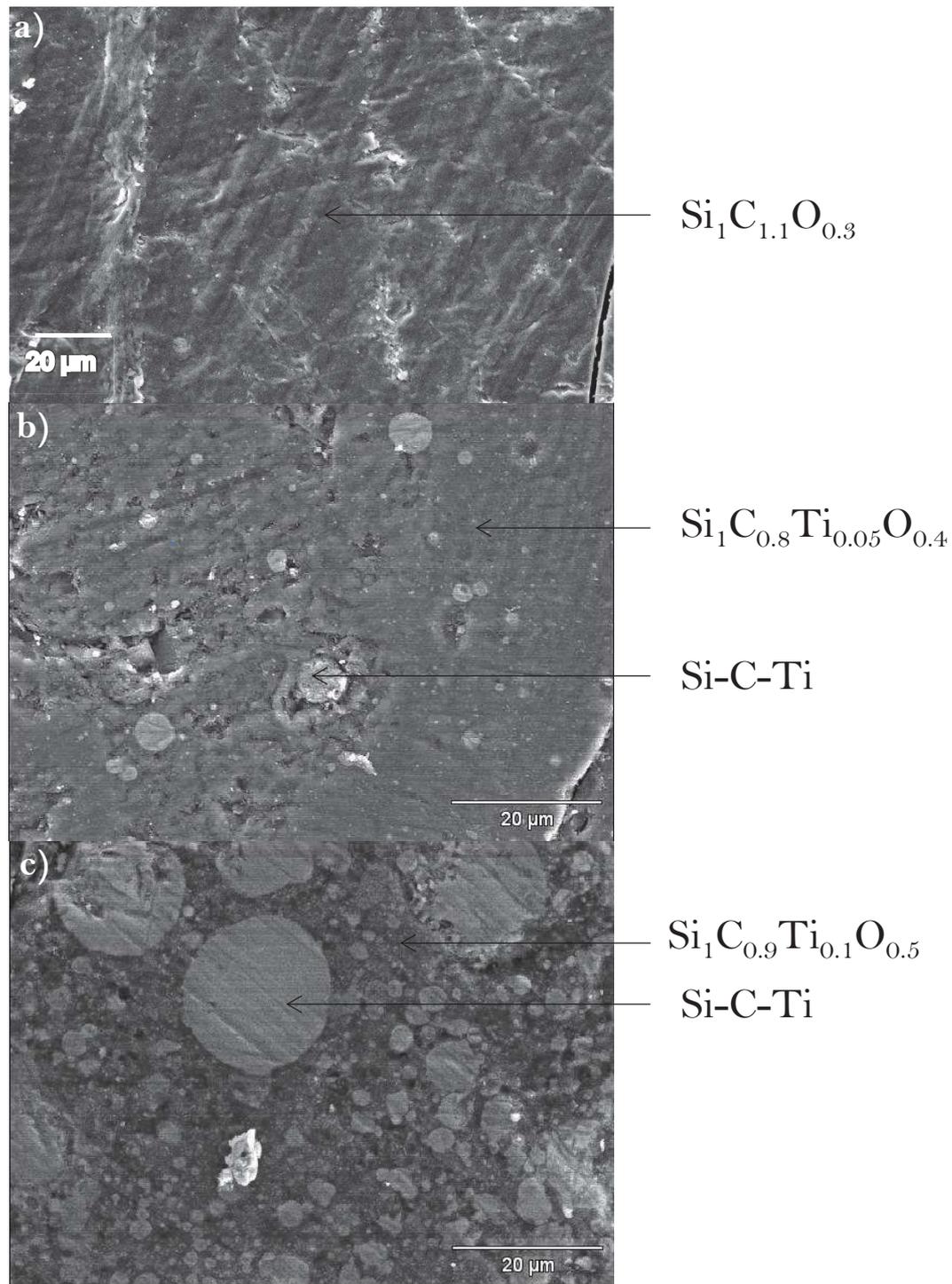


Figure III.32 : Images MEB et compositions des échantillons (a) **SiC**, (b) **SiC-Ti-10**, et (c) **SiC-Ti-1**

Les échantillons **SiC-Ti-10** et **SiC-Ti-1** présentent une matrice riche en silicium ainsi que des zones Si-C-Ti où le titane est l'atome majoritaire atteignant 50 à 86% atomique, ce pourcentage variant dans une même zone sphérique analysée. Ces zones qui s'apparentent à des particules sphériques augmentent avec la quantité du titane et sont exemptes d'oxygène.

*ii Caractérisation des composites par diffraction des électrons rétrodiffusés EBSD*

L'analyse EBSD généralement mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage (MEB) est une technique permettant l'analyse cristallographique locale d'un échantillon en exploitant les diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Il faut dès lors mettre l'accent sur la préparation de l'échantillon, qui est primordiale. Pour cela, il faut éliminer la couche de passivation sans engendrer d'écaillage superficiel ou de rugosité excessive. La préparation des échantillons débute par un polissage mécanique doux et progressif. Le matériau **SiC-Ti-1** fait l'objet de cette analyse et la figure III.33 présente le matériau enrésinée et poli.



Figure III.33 : Pièce **SiC-Ti-1** polie puis enrésinée pour l'analyse EBSD

Dans le cadre de ces travaux de thèse, toutes les cartes EBSD ont été réalisées avec un pas de 0,1 $\mu$ m. Les caractéristiques cristallines spécifiques à chaque phase (nature, composition, structure cristalline et paramètres de mailles) identifiées par DRX ont été au préalable retranscrites dans la base de données du logiciel OMNITEC servant à l'analyse. D'autres phases non identifiées en DRX ont aussi été ajoutées telles que le titane Ti, le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> et le siliciure de titane TiSi. La figure III.34, présente une image MEB de la surface de la pièce **SiC-Ti-1**, après polissage mécanique.

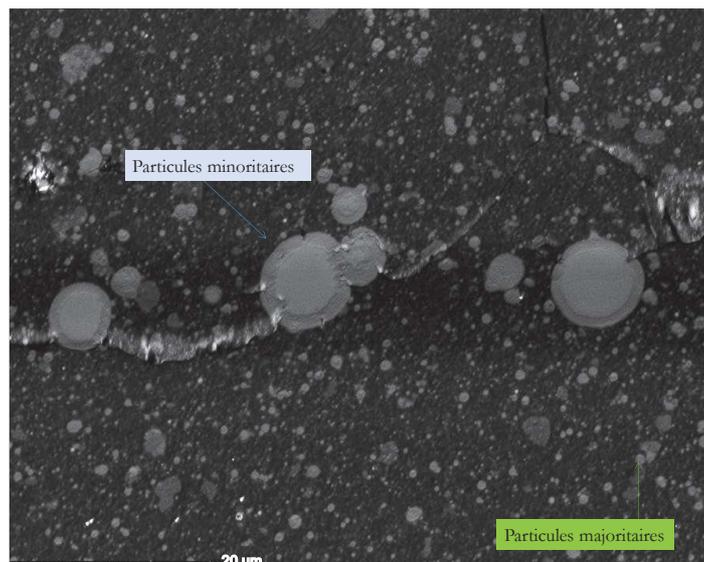


Figure III.34 : Image MEB de l'échantillon **SiC-Ti-1** après polissage mécanique



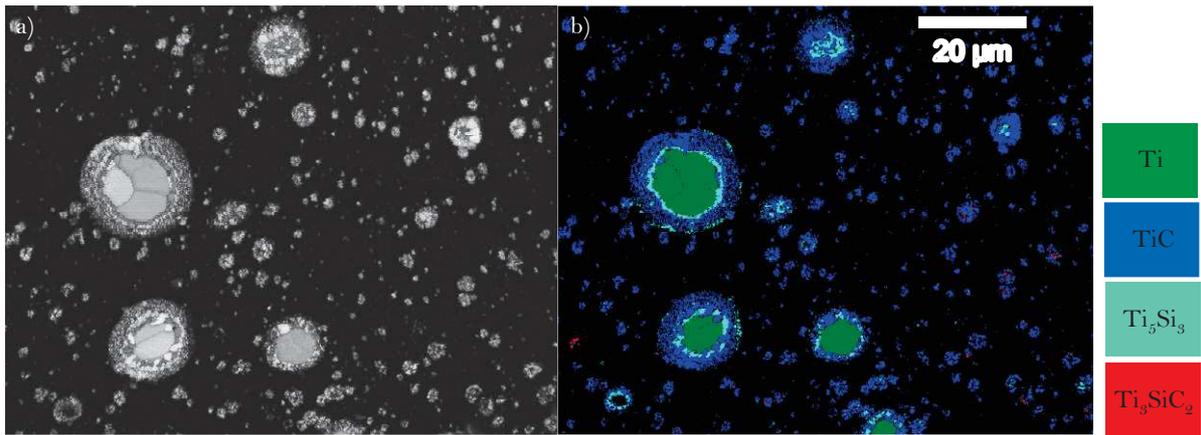


Figure III.36 : Micrographies (a) en contraste de bande et (b) distribution des phases à faible grossissement de la surface des (nano)composites **SiC-Ti-1** par EBSD

Cette première cartographie décrit quatre types de particules sphériques. La première particule minoritaire dont le diamètre peut atteindre 20µm présente un cœur de titane entouré d'un derme  $Ti_5Si_3$ ; cette dernière étant entourée d'une enveloppe TiC. Par ordre décroissant des tailles, on observe une deuxième particule de diamètre inférieur à 10µm composée d'un cœur de  $Ti_5Si_3$  entouré de TiC, d'une troisième majoritaire composée de l'unique phase TiC et la dernière particule minoritaire se compose de la phase  $Ti_3SiC_2$ .

La figure III.37 présente un grossissement de ces particules minoritaires.

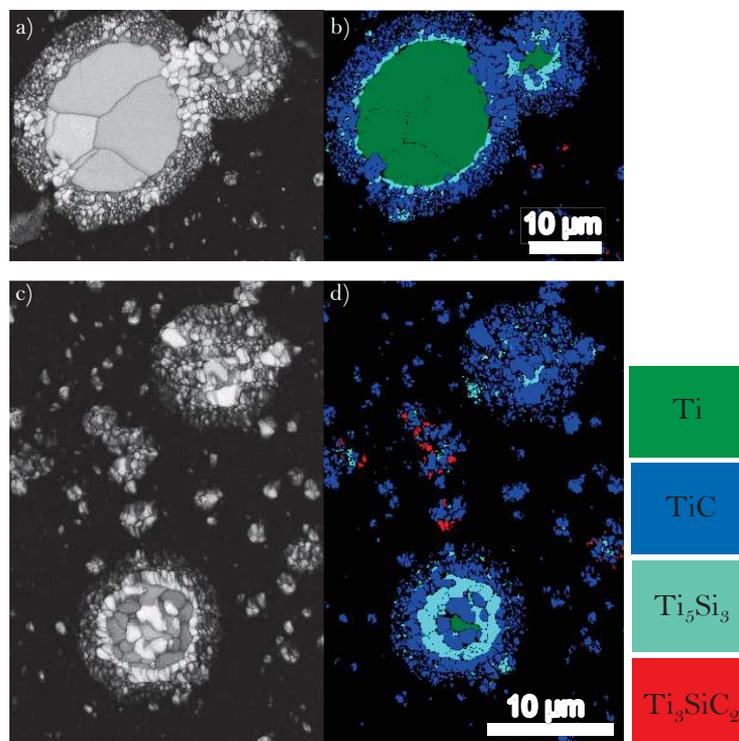


Figure III.37 : Micrographies (a) et (c) en contraste de bande et (b) et (d) distribution des phases à fort grossissement de la surface du matériau **SiC-Ti-1** par EBSD

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

Les images (a) et (b) permettent d'observer que le cœur de titane se compose de plusieurs grains monocristallins de taille moyenne de  $8\mu\text{m}$ . Ainsi il est supposé finalement que le titane réagit en première lieu avec le silicium de l'AHPCS pendant sa conversion pour former les siliciures de titane de tailles proche de  $1.7\mu\text{m}$  qui à leur tour réagissent avec le carbone (provenant des espèces gazeuses émanant de l'AHPCS et/ou provenant de l'AHPCS) pour générer les phases de TiC. Les phases  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  de taille proche de  $0.5\mu\text{m}$  se forment en périphérie des particules de faible diamètre présentant en majorité du TiC. Les grains attribués au TiC dans les particules de diamètre élevé mesurent en moyenne  $1.5\mu\text{m}$  et sont inférieurs à  $1\mu\text{m}$  en dehors. On peut se rendre compte que le TiC est la phase majoritaire dans les (nano)composites **SiC-Ti-1**. Les phases MAX et Ti sont minoritaires.

La figure III.38 résume les observations à partir des différentes techniques mises en œuvre précédemment dans l'échantillon **SiC-Ti-1**.

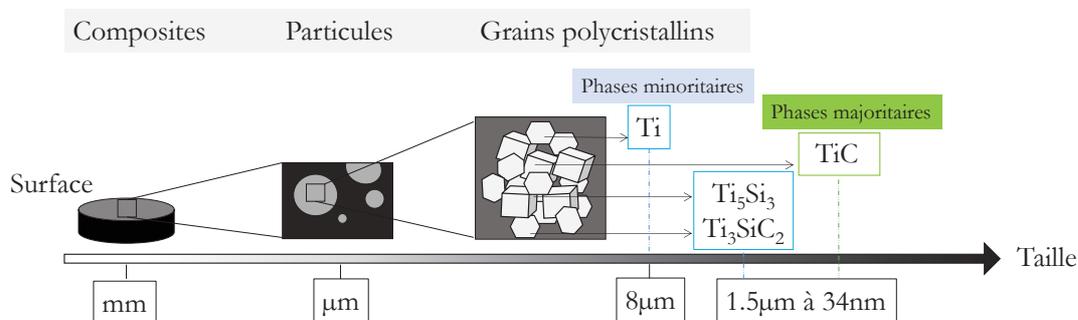


Figure III.38 : Tailles des particules et grains du matériau **SiC-Ti-1**

Dans la suite de l'étude, nous allons suivre l'évolution structurale des échantillons **SiC-Ti-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ .

#### III.3.5. Évolution microstructurale des pièces **SiC-Ti-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) entre $1000$ et $1400^\circ\text{C}$

##### *i Évolution microstructurale suivie par diffraction des rayons X*

L'étude en température des matériaux **SiC-Ti-X** ( $X=1/3 \rightarrow 10$ ) a pour but de suivre l'évolution des phases cristallines et de la matrice de carbure de silicium au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ . La figure III.39 présente les diffractogrammes des (nano)composites **SiC-Ti-1** obtenus après pyrolyse sous argon de  $1000$  à  $1400^\circ\text{C}$ . L'évolution structurale est identique pour les autres formulations. Dès  $1200^\circ\text{C}$ , les pics des phases secondaires de siliciures de titane disparaissent au profit de la phase TiC observables aux raies de diffraction situées aux alentours de  $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 60^\circ$  et  $72^\circ$  attribuées aux plans (111), (200), (220) et (311). Seul le matériau **SiC-Ti-1** à  $1200^\circ\text{C}$  présente en plus la phase

de carbure de titane de type  $Ti_2C$  de structure cubique et hexagonale. La phase  $Ti_2C$  est en principe identique à la phase  $TiC$ , elle n'est que la limite en composition du domaine de non stœchiométrie. Il est aussi possible que des structures induites par la mise en ordre de lacunes induisant la présence de nouveaux pics de diffraction. Le diagramme de phase présenté à la figure III.40 permet d'estimer à nouveau la quantité atomique molaire de carbone et de titane proche de la stœchiométrie ce qui correspond au rapport molaire fixé dans les mélanges (zone rose). Le (nano)composite le plus riche en titane conserve une phase secondaire de siliciure de titane  $TiSi_2$  à cette même température. A  $1400^\circ C$ , le carbure de silicium cubique cristallise et de manière croissante en fonction de la quantité croissante de titane et des (nano)composites  $TiC/SiC$  sont obtenus quel que soit le rapport Si: Ti.

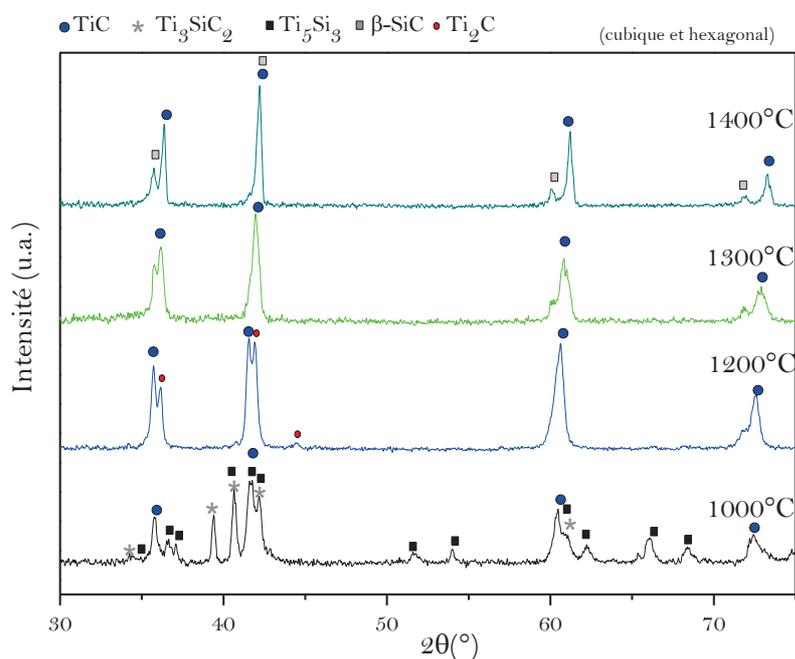


Figure III.39 : Évolution des diffractogrammes de 1000 à  $1400^\circ C$  des matériaux **SiC-*Ti*-1**

Les tailles moyennes des cristallites de carbure de titane ont donc été calculées pour tous les rapports molaires à  $1200^\circ C$  et  $1300^\circ C$  et sont présentées sur le tableau III.2.

Composites <b>SiC-<i>Ti</i>-X</b>	Tailles moyenne des cristallites de $TiC$ (nm)
SiC- <i>Ti</i> -10 ( $1200^\circ C$ )	25
SiC- <i>Ti</i> -3 ( $1200^\circ C$ )	20
SiC- <i>Ti</i> -1 ( $1200^\circ C$ )	22
SiC- <i>Ti</i> -1/3 ( $1300^\circ C$ )	21

Tableau III.2 : Tailles moyennes des cristallites de  $TiC$  des matériaux **SiC-*Ti*-X** entre  $1200^\circ C$  et  $1300^\circ C$

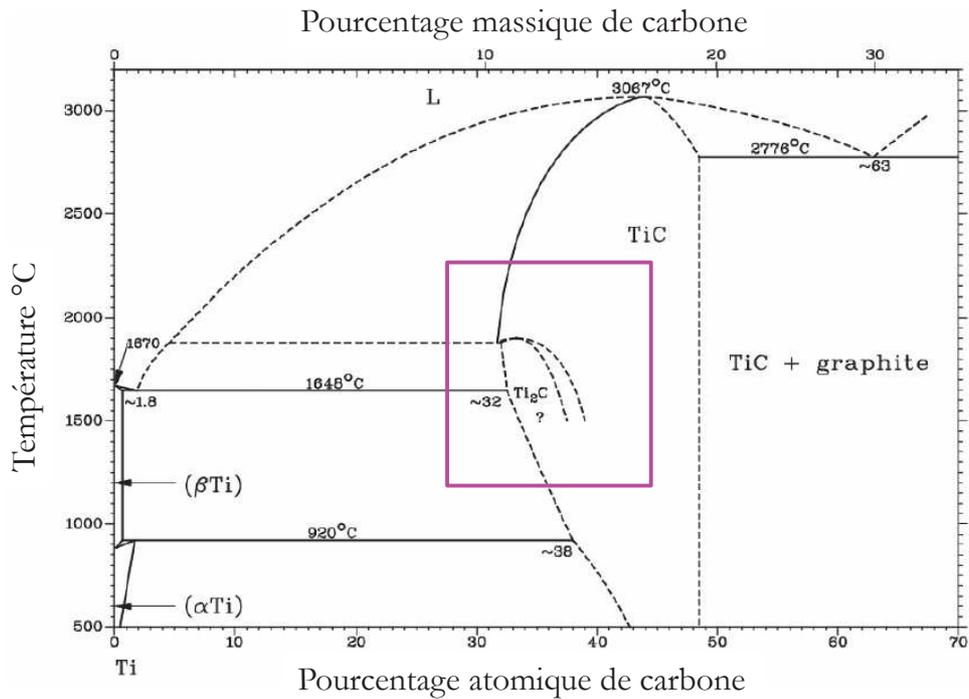


Figure III.40 : Diagramme de phases Ti-C en température<sup>[40]</sup>

ii Évolution microstructurale suivie par spectroscopie Raman

La figure III.41 présente l'évolution des spectres Raman en température du matériau **SiC-Ti-10**. Les deux modes D et G sont les seuls bandes observables. A 1600°C, les deux bandes d'absorption sont plus intenses résultant d'une meilleure organisation du carbone libre.

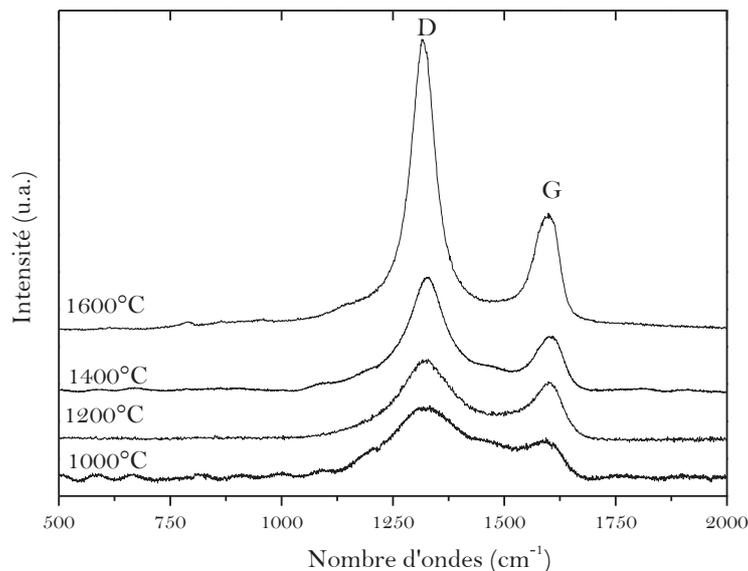


Figure III.41 : Spectres Raman du matériau **SiC-Ti-10** de 1000 à 1600°C

Les spectres Raman du matériau **SiC-Ti-1** présentent un profil différent dès 1200°C comme illustré sur la figure III.42. En effet, trois nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 256, 392 et 608 cm<sup>-1</sup> à 1200°C et 1400°C liées aux liaisons Ti-C aux modes TA/LA et TO/LO. Ces bandes sont plus intenses à 1200°C car, à la température supérieure, le carbone est plus ordonné et son coefficient d'absorption est plus important que celui du carbure de titane.

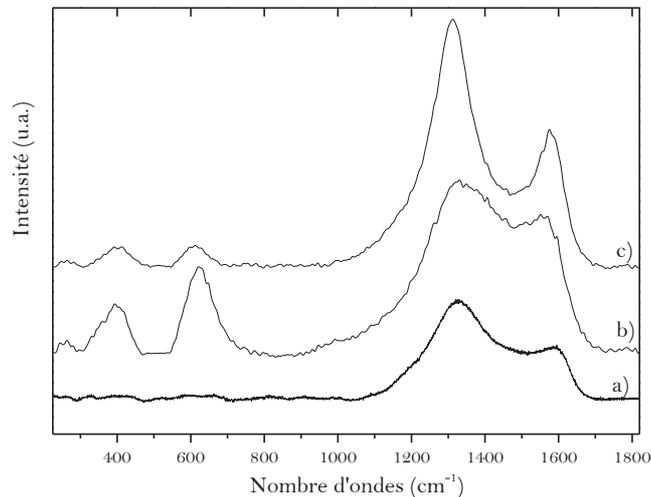


Figure III.42 : Spectres Raman du matériau **SiC-Ti-1** a) 1000°C, b) 1200°C et d) 1400°C

Les (nano)composites **SiC-Ti-X** élaborés par dispersion de NPs Ti dans l'AHPCS sont des matériaux complexes structurellement. Dans la suite de l'étude, nous allons étudier l'effet de cette structure sur leur résistance vis-à-vis de l'implantation hélium.

### III.3.6. Caractérisations complémentaires des (nano)composites

Les matériaux entrant dans la composition des gaines à combustible doivent présenter des propriétés spécifiques telles qu'une conductivité thermique élevée, une faible densité, une résistance à haute température et une stabilité environnementale. De plus, ils doivent conserver des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des températures élevées de l'ordre de 1400°C à 1600°C. Et toutes ces propriétés doivent être maintenues sous flux neutronique.<sup>[41]</sup> Dans un premier temps, nous avons réalisé des tests de microindentation sur les (nano)composites **SiC-Ti-1** et **SiC-Ti-10**. Ensuite, nous avons entrepris les tests d'implantation d'hélium.

#### *i* Microindentation

Les mesures de microindentation ont été réalisées sur les échantillons **SiC-Ti-1** et **SiC-Ti-10**. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareillage Hysitron Ubi surmonté d'un indenteur de type Berkovich (BK05) avec une force de 10 mN (20s d'introduction et 20s de retrait). La figure III.43 et le tableau III.3, présentent les résultats obtenus. Il faut préciser que les valeurs des propriétés

mécaniques sont stables en profondeur. Des mesures de micro-indentation ont été entreprises en interne et une dureté  $Hv^{10N} = 9$  GPa ont été obtenues. L'introduction de Ti augmente la dureté des matériaux mais également leur module d'élasticité comme le montre la Figure III.43 et le tableau III.3. Nous allons investiguer dans la partie suivante si ces propriétés mécaniques et structurales particulières des (nano)composites influent sur le comportement des matériaux après implantation d'hélium.

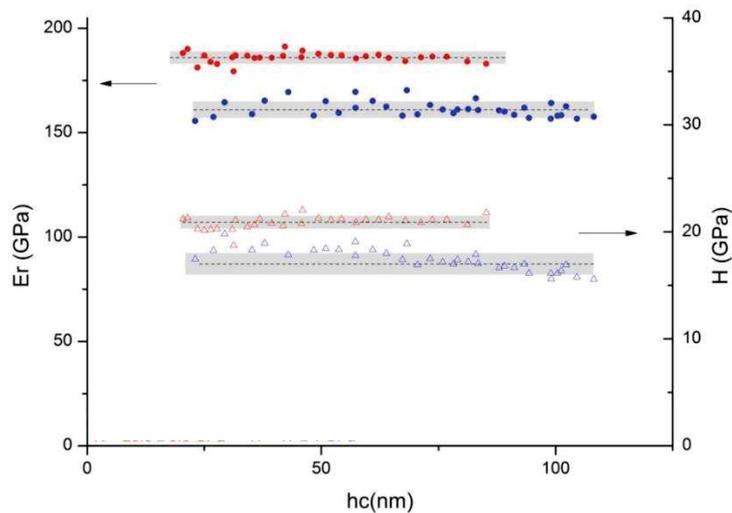


Figure III.43 : Mesures de la dureté H et du module d'élasticité  $E_r$  échantillons  $\blacktriangle$  **SiC-Ti-1** et  $\bullet$   $\triangle$  **SiC-Ti-10** en fonction de la profondeur (hc(nm))

Matériaux	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)
<b>SiC-Ti-10</b>	$17 \pm 1$	$161 \pm 4$
<b>SiC-Ti-1</b>	$20.9 \pm 0.6$	$186 \pm 3$
TiC	$31.38^*$	$439.3^*$

Tableau III.3 : Valeurs expérimentales des duretés et modules d'élasticité des matériaux **SiC-Ti-10**, **SiC-Ti-1** et valeurs bibliographiques TiC \*<sup>[42]</sup>

*ii Implantation d'hélium et analyse par microscopie électronique à transmission*

Dans les réacteurs à fission de 4<sup>ème</sup> génération comme dans le RNR-G, les conditions de fonctionnement extrêmes sont présentées dans le tableau III.4. Les neutrons rapides dont les énergies sont supérieures à 2 MeV seront mis en jeu. Ainsi la probabilité de transformer un atome en un autre par capture d'un neutron augmentera en fonction de l'énergie du neutron incident. Par conséquent, des réactions nucléaires peuvent se produire dans les différents matériaux constituant le réacteur au cours de son fonctionnement, générant de nouveaux éléments comme le magnésium

**Chapitre III :** (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

et le béryllium,<sup>[43,44]</sup> ainsi que des particules  $\alpha$  et des protons qui sont, respectivement, des noyaux d'hélium et d'hydrogène. Dans le cas des réacteurs à fission nucléaire, l'hélium est généré par décroissance radioactive  $\alpha$  des actinides et par infusion du caloporteur.

Contraintes	GFR	Fusion
Irradiation	Neutrons rapides $E_n=2\text{MeV}$	Neutrons rapides $E_n=14\text{MeV}$
Température	550-850°C	500-1200°C
	Décroissance des actinides	
Hélium	/infiltration	Transmutation

Tableau III.4 : Contraintes d'irradiation, de température et d'hélium en fonctionnement pour le RNR-G et les réacteurs à fusion<sup>[45,46]</sup>

La présence d'hélium et les températures élevées sont à l'origine de la détérioration des propriétés physiques des matériaux telle qu'une baisse de la résistance mécanique, l'apparition de gonflements et/ou la diminution de la conductivité thermique.<sup>[43, 47-51]</sup>

*iii L'implantation d'ions*

De manière générale, les matériaux de composition des gaines à combustibles interagissent avec les neutrons par collisions avec les noyaux et par réactions nucléaires. Les premiers atomes frappés sont mis en mouvement suscitant des cascades de collisions atomiques et des excitations électroniques sur leur passage. Ce phénomène se réduit à un bombardement ionique interne ainsi les neutrons peuvent être substitués par un faisceau d'ions, donc l'injection de ces composés par implantation ionique est un outil nous permettant d'étudier le comportement des matériaux dans des conditions proches de celles au sein des cœurs de réacteur. L'implantation ionique est un processus physique utilisé dans le but d'introduire un ou des éléments sous formes d'ions ou d'atomes (accélérés au préalable) dans des matériaux solides (métalliques, semi-conducteurs, isolants). Les ions implantés peuvent changer les propriétés chimiques et structurales du matériau. Les ions implantés vont entraîner la formation de lacunes et interstitiels augmentant le taux de défauts au sein du matériau avant de s'arrêter.

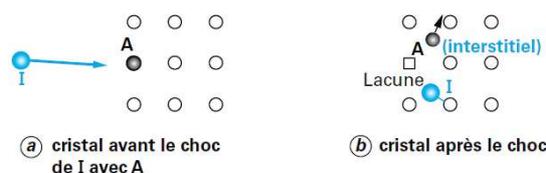


Figure III.44 : Formation d'un défaut primaire par collision d'un ion incident I sur un atome cible

A<sup>[52]</sup>

↑  
Tout au long de la trajectoire d'un ion implanté, des collisions seront mises en jeu soit entre l'ion incident et un atome cible soit entre deux atomes cibles interagissant à leur tour après un gain d'énergie. Deux types d'interactions sont à l'origine du ralentissement des ions implantés, les collisions élastiques et inélastiques. Dans un cas, l'énergie cédée est uniquement transférée à l'atome cible sous forme cinétique, on nomme cela un transfert d'énergie « nucléaire », dans l'autre, les processus d'excitation des électrons de l'atome cible sont regroupés et nommés perte d'énergie « électronique ».<sup>[52]</sup>

L'implantation d'hélium a permis de simuler le flux neutronique subi par les matériaux de structure sans la contrainte liée à la radioactivité. Les atomes d'hélium ont été ionisés afin d'être accélérés à l'aide d'un champ électrique jusqu'à leur faire atteindre une énergie de 50keV. Ces ions sont dirigés sur les matériaux testés ici avec une fluence de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (la fluence étant le nombre d'ions impactant la cible par unité de surface). Les dommages causés sur les matériaux sous implantation tels que les défauts, l'effet de l'accumulation d'hélium sont détaillés dans les récentes publications des auteurs McHargue, Zinkle, Chreneos, et Dai.<sup>[53-56]</sup> La première caractéristique de l'hélium est son insolubilité dans les matériaux solides. Dans un domaine de température où l'ion est mobile, il diffuse dans le matériau et précipite en formant des bulles. Plusieurs types de défauts peuvent être créés tels que des lacunes simples, des interstitiels, des clusters, des substitutions, des boucles de dislocations jusqu'à la perte de la structure cristalline ou l'amorphisation (fig.III.45).<sup>[57]</sup>

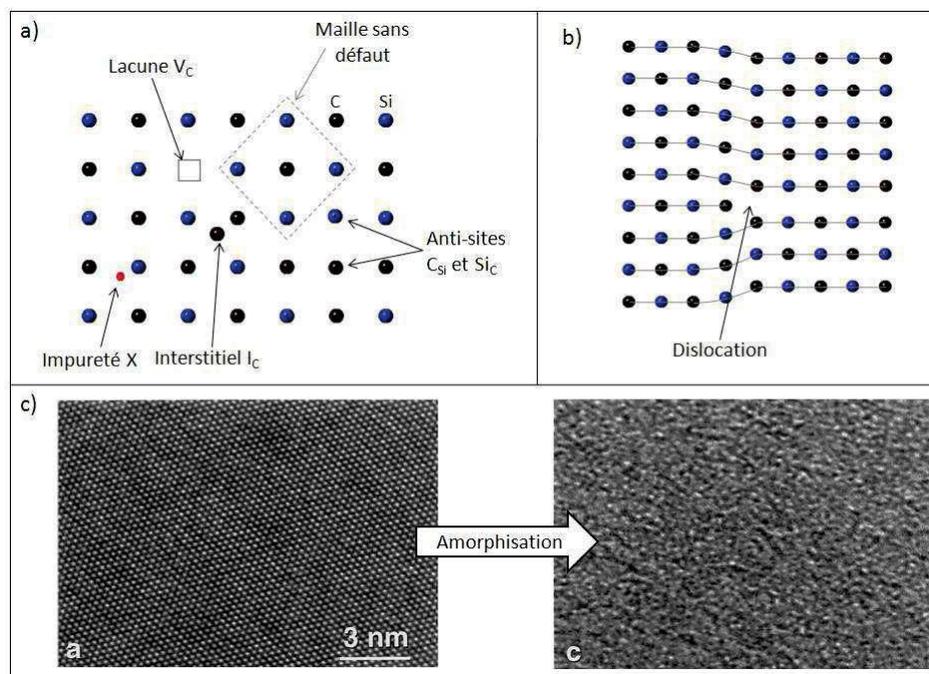


Figure III.45 : Exemple de défauts : a) ponctuels (interstitiel, lacune, impureté...), b) planaire (dislocation), c) amorphisation du SiC

### Chapitre III : (Nano)composites Si-C-Ti par dispersion de nanoparticules à base de titane dans un polycarbosilane hyperbranché

A basse température, l'hélium induit aussi une baisse de la résistance mécanique par sa présence dans les joints de grains.<sup>[58]</sup>

La figure III.46 présente une image numérique des différents échantillons testés qui ont été décrits dans les parties précédentes : les matériaux SiC élaborés à partir de l'AHPCS à 1000°C (**SiC1000**) et 1700°C (**SiC1700**) et les échantillons **SiC-Ti-X** (préparés à 1000°C).



Figure III.46 : Échantillons **SiC1000**, **SiC1700** et **SiC-Ti-X** (implantation He, 50keV, fluence  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

L'image de la figure III.46 montre que les échantillons **SiC1000** et **SiC1700** sont détériorés en sortie d'implantation alors que les (nano)composites semblent mieux résister. Les chercheurs Barbote et *al.*<sup>[59]</sup> ont présenté une diminution de la dureté et du module d'Young proche de la surface d'un matériau  $\alpha$ -SiC après une implantation d'hélium d'une énergie de 50keV et une fluence de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante. L'effet de l'implantation hélium sur les matériaux testés s'observe par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, en MEB et en MET. Par exemple, la figure III.47 présente les diffractogrammes RX et spectres Raman de l'échantillon **SiC1700**. La Fig. III.47 (a), présentant les diffractogrammes de l'échantillon **SiC1700** après élaboration et celui après implantation, ne montre pas de changements structuraux du matériau. En revanche, les spectres Raman (figure III.47 (b)) montrent une amorphisation de la structure SiC.

La spectroscopie Raman met en lumière la chute d'intensité des bandes caractéristiques du SiC et du carbone libre et l'apparition d'une nouvelle bande autour de  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Ces changements correspondent à la dissociation des liaisons Si-C se traduisant par la création de liaisons Si-Si autour de  $200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  et C-C autour de  $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur la figure III.46, les échantillons **SiC-Ti-X** ( $X=1$  et  $1/3$ ) ne présentent pas de défauts visibles à l'échelle macroscopique indiquant l'importance de l'introduction de titane dans l'AHPCS, précurseur SiC.

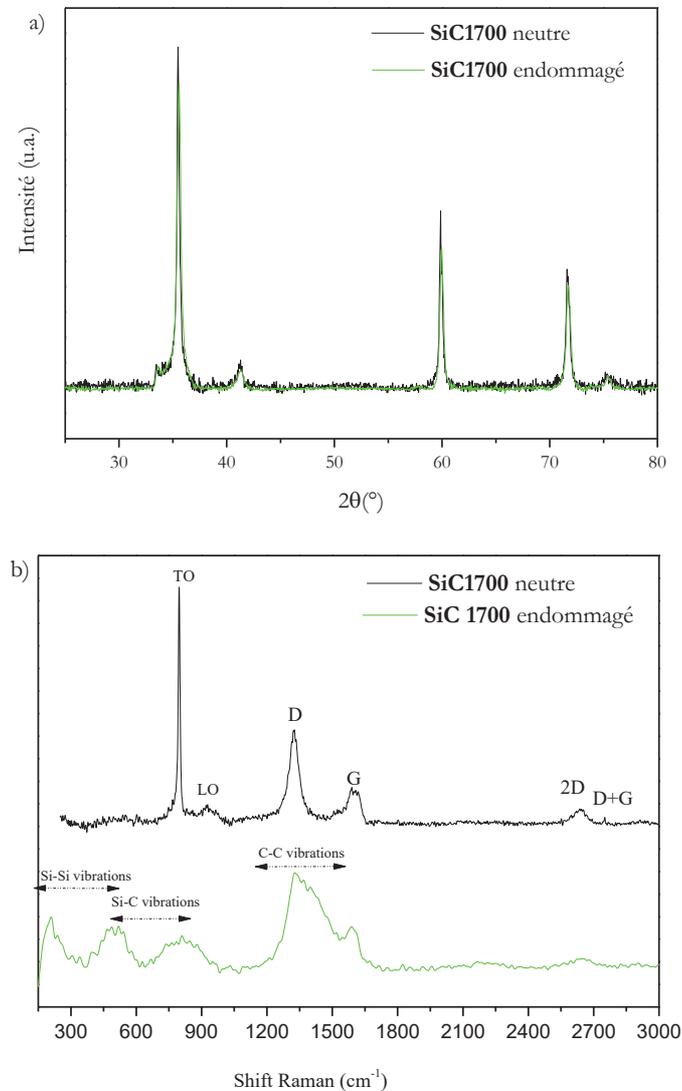


Figure III.47 : a) Diffractogrammes et b) spectres Raman, des matériaux **SiC1700** avant et après implantation He (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Les échantillons **SiC1000** et **SiC-Ti-X** ont été analysés par MEB afin d'observer des dommages à plus petite échelle. Les images a) et b) de la figure III.48 sont celles de l'échantillon **SiC1000** avant et après implantation d'hélium. Des cloques ou blisters proches de  $20\mu\text{m}$  sont observables en surface de l'échantillon, liés à l'importante quantité d'ions. Cette forte dose donne lieu à des micro-cracks à l'intérieur desquels règne une pression importante. Dans certains cas, l'exfoliation dont l'épaisseur correspond à la profondeur de l'implantation laisse des trous<sup>[60]</sup>. Le constat est différent pour les deux matériaux **SiC-Ti-3** et **SiC-Ti-1**, avec l'absence de cloques ou autre défauts en surface (Figure III.48 (c-f)).

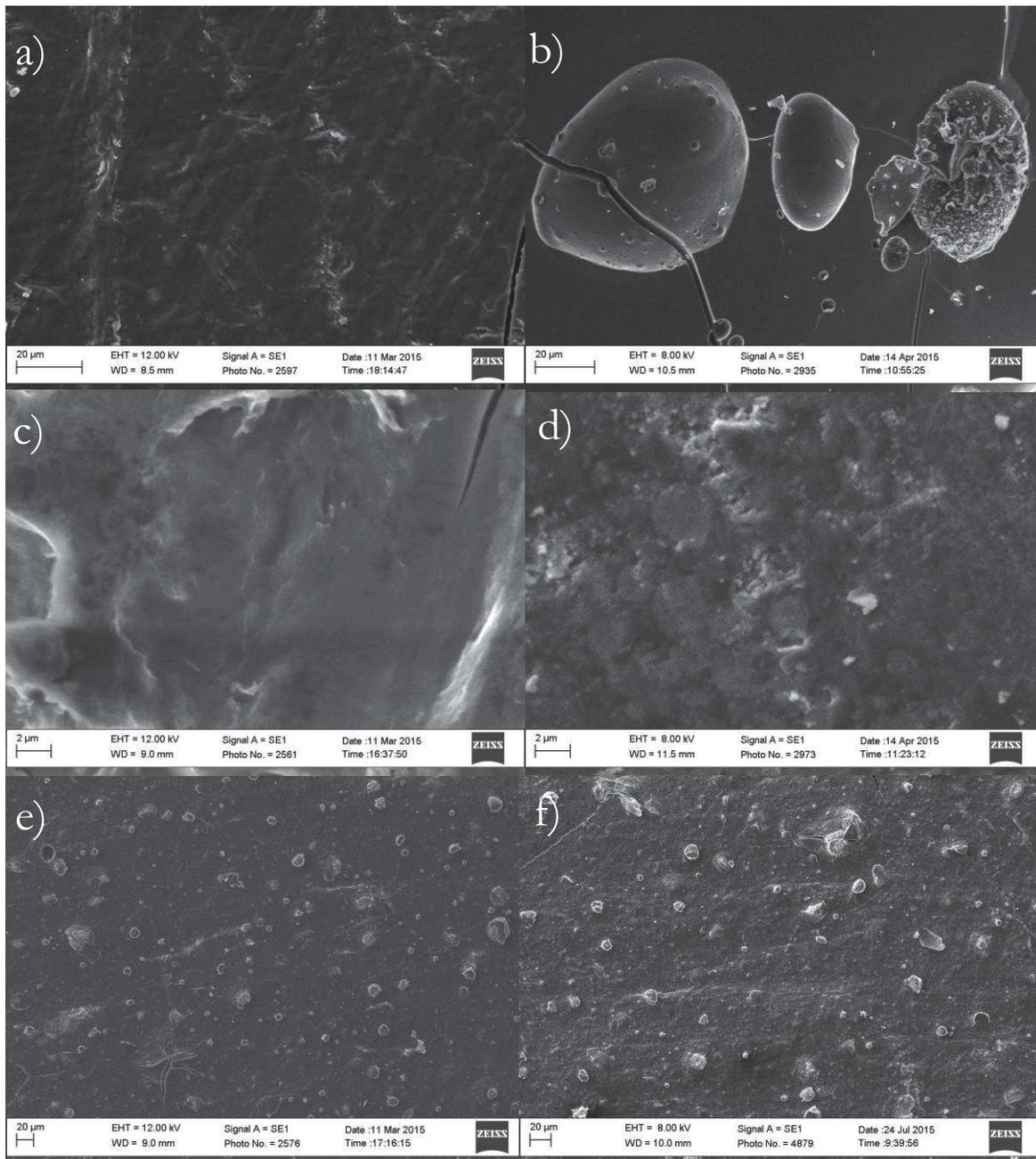


Figure III.48 : Images MEB des pièces avant implantation He a) **SiC1000**, c) **SiC-Ti-3** et e) **SiC-Ti-1** et après implantation He, b) **SiC1000**, d) **SiC-Ti-3** et f) **SiC-Ti-1** (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Afin d'étudier plus profondément les dommages causés par l'implantation, les échantillons **SiC-Ti-1** avant et après implantation ont été analysés par microscopie électronique à transmission après une préparation de lame creusée dans les matériaux par la technique de faisceau d'ions focalisé FiB. Afin que la préparation du matériau soit optimale pour l'analyse microscopique, le profil d'implantation a été réalisé à l'aide du logiciel SRIM 2013 en prenant en compte uniquement la composition et la densité de la cible. Ainsi la moyenne du parcours projeté,  $R_p$ , correspondant à la

distance de pénétration de l'ion par le faisceau incident perpendiculaire à la cible a été déterminée à l'aide des quatre premiers moments physiques caractéristiques de la grandeur. <sup>[61]</sup> SRIM permet de déterminer, pour un ion et une cible, et en fonction de l'énergie de l'ion :

- le parcours moyen projeté des ions dans la cible, ainsi que le *straggling* ;
- le pouvoir d'arrêt électronique maximal de la cible ;
- le pouvoir d'arrêt nucléaire maximal de la cible.

Le straggling de parcours projeté ou déviation standard DRP, représentant l'écart-type de la distribution :  $\Delta R_p = \sqrt{m_2}$  Éq.9

L'obliquité ou *skewness* g, qui mesure l'asymétrie de la distribution, c'est-à-dire le positionnement du sommet de la distribution par rapport à R<sub>p</sub> (g = 0 pour une gaussienne) :

$$Y = m_3 / \Delta R_p^3 \quad \text{Éq.10}$$

Le kurtosis correspondant à l'écrasement du pic et à l'extension de la queue de distribution en volume ( $\beta=3$  pour une gaussienne) :  $\beta = m_4 / \Delta R_p^4$  Éq.11

La simulation nous donne une information sur la profondeur d'implantation théorique qui est essentielle à la découpe de l'échantillon par la technique de FiB pour ainsi étudier les dommages subis dans leur totalité. La figure III.50, représente la simulation du profil de concentration d'hélium pour une énergie de 50keV. La distribution est une gaussienne centrée à la profondeur d'implantation estimée par SRIM à 342nm prenant en compte une couche de SiCO observable sur la figure III.49.

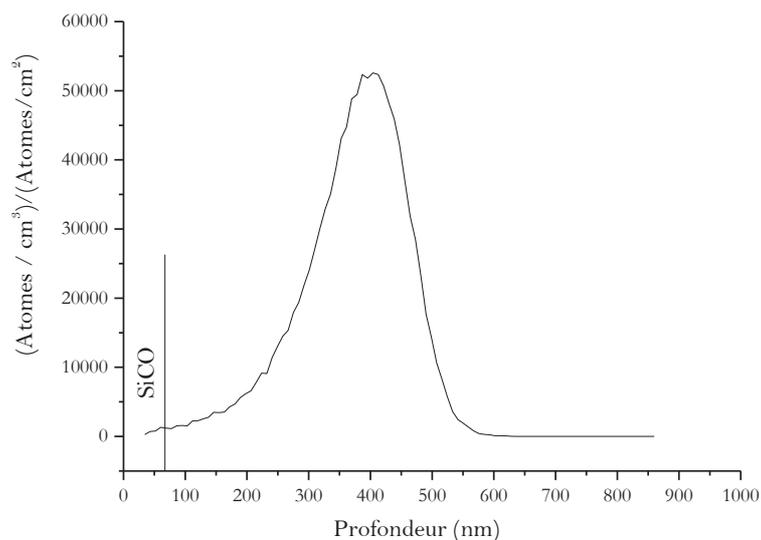


Figure III.49 : Profondeur d'implantation d'ions He (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) par le logiciel SRIM du matériau **SiC-Ti-1** doté d'une couche superficielle SiCO

La figure III.50 présente les images MET de l'échantillon **SiC-Ti-1**. Cette technique de préparation permet de mieux observer la répartition des particules en profondeur dans la matrice jusqu'à  $3\mu\text{m}$ , figure III.50 (a) et ainsi de pouvoir mesurer les grains cristallins d'une taille proche de  $50\text{nm}$  comme illustrée sur la figure III.50 (b). Cette méthode de préparation par FIB couplée à l'analyse est la plus adaptée pour étudier ce type d'échantillons composites.

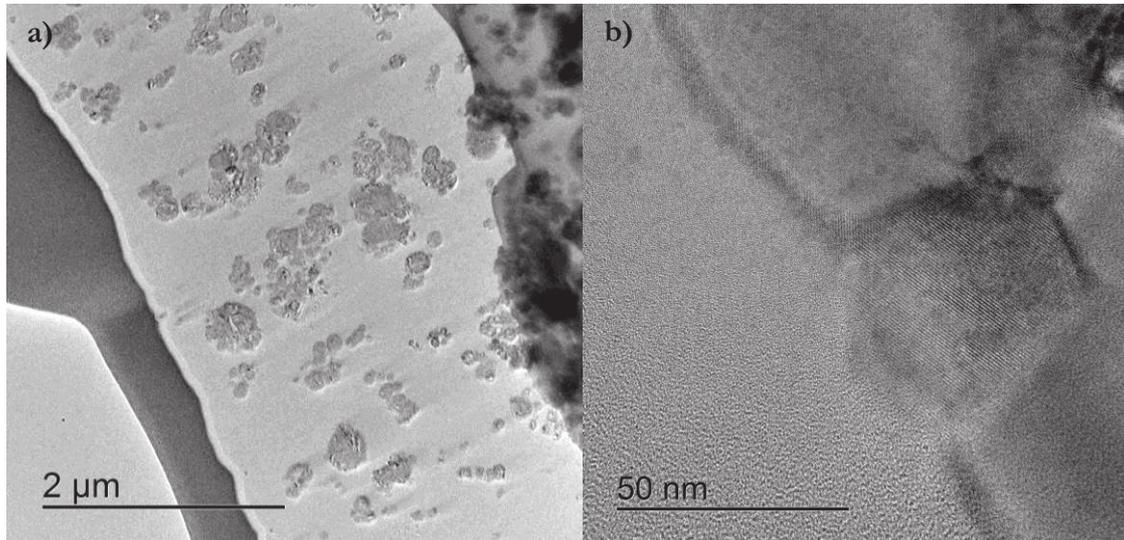


Figure III.50 : Images MET (a) de la répartition des particules et (b) la taille des grains dans l'échantillon **SiC-Ti-1**

La figure III.51 présente la comparaison des échantillons **SiC-Ti-1** avant et après implantation. La première observation est la présence d'une bande de défauts, des bulles quasi sphériques, issues de l'implantation d'hélium parallèles à la surface de l'échantillon.

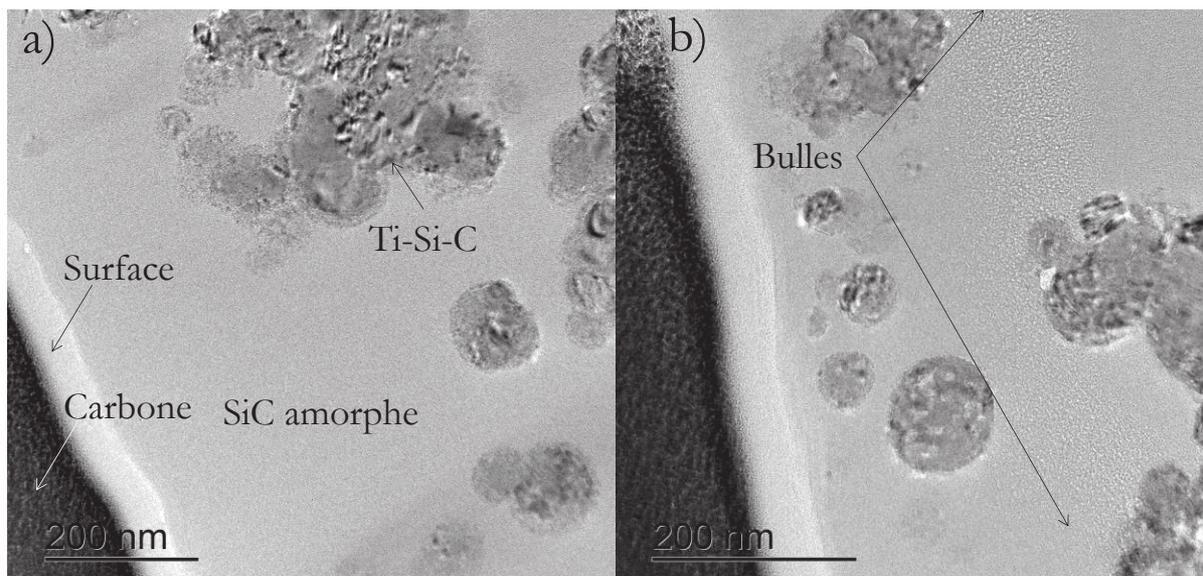


Figure III.51 : Images MET de l'échantillon **SiC-Ti-1** (a) neutre et (b) endommagé (implantation He,  $50\text{keV}$  à  $25^\circ\text{C}$ /fluence  $1.10^{17}\text{cm}^{-2}$ )

La deuxième observation est une couche en surface d'une épaisseur de 60nm, qui correspond à une couche de passivation de composition SiCO. La profondeur moyenne d'implantation  $R_p$  expérimentale de la bande de bulle est mesurée et atteint 340nm ce qui est en accord avec la valeur déterminée par le profil théorique par SRIM d'implantation de l'échantillon **SiC-Ti-1**. La bande de défauts est créée dans la zone d'arrêt des ions.

Les bulles sont en majorité présentes dans la bande de bulles et semblent de tailles uniformes. Deux nouvelles images présentées sur la figure III.52, mettent en évidence des bulles de plus large diamètre à l'interface des grains et de la matrice de carbure de silicium. Une de ces bulles atteint une taille de 40 nm.

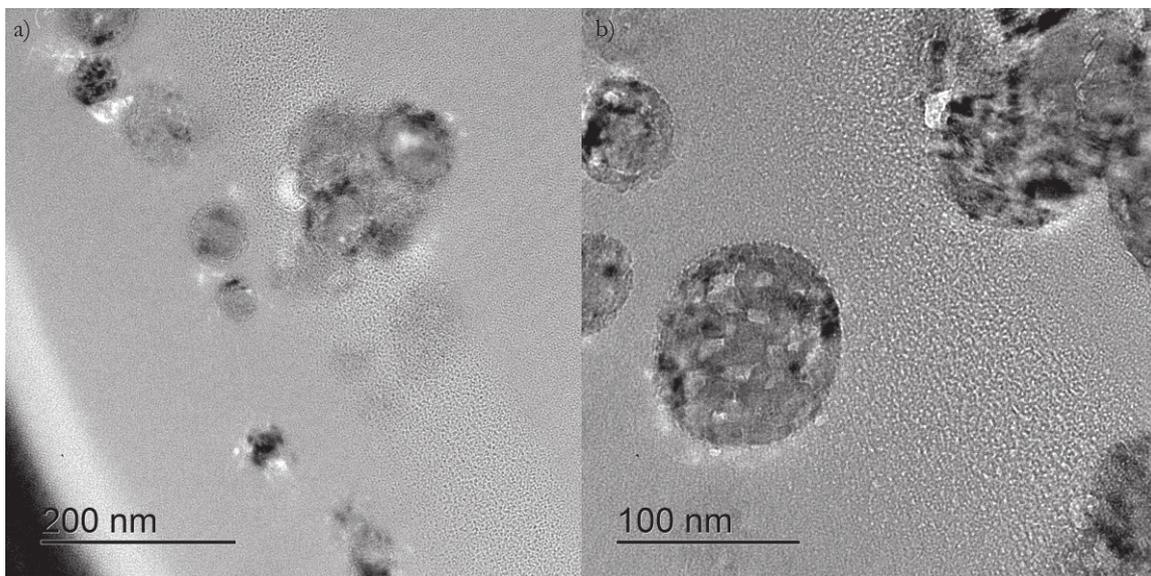


Figure III.52 : Images MET (a) des bulles présentes aux interfaces des grains et de la matrice et (b) dans les grains polycristallins des échantillons **SiC-Ti-1** (implantation He, 50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Entre 1979 et 1983, les auteurs, Harries, Bennetch et Braskid,<sup>[62-64]</sup> ont démontré la présence de bulles d'hélium présentes dans les joints de grains du matériau austénite après implantation.<sup>[58]</sup> Leurs résultats soulignaient que les bulles d'hélium étaient alignées le long des dislocations (défauts linéaires correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline) aux joints de grains à température ambiante. Kesternich et *al.*<sup>[65]</sup> a soutenu que les dislocations interfaciales jouaient un rôle important dans le piégeage de l'hélium à l'interface austénite/TiC. Lane et *al.*<sup>[58]</sup> ont démontré des bulles d'hélium alignées le long des dislocations des joints de grains sur l'austénite, sites préférentiels pour la nucléation des bulles, ce qui est responsable de la fragilité du matériau.

D'autres défauts sont présents dans les grains polycristallins (figure III.53) témoignant de la diffusion de l'hélium car ces défauts se retrouvent éloignés de la bande d'arrêt des ions. La présence

de ces bulles de taille proche de 9nm est à l'origine de l'expansion du réseau cristallin et au début d'amorphisation. En outre, les observations obtenues par DRX sont aussi confirmées par les images MET en diffraction sur la figure III.54. En effet, un cercle diffus est observable sur la figure III.54, b), représentatif d'une perte de cristallinité.

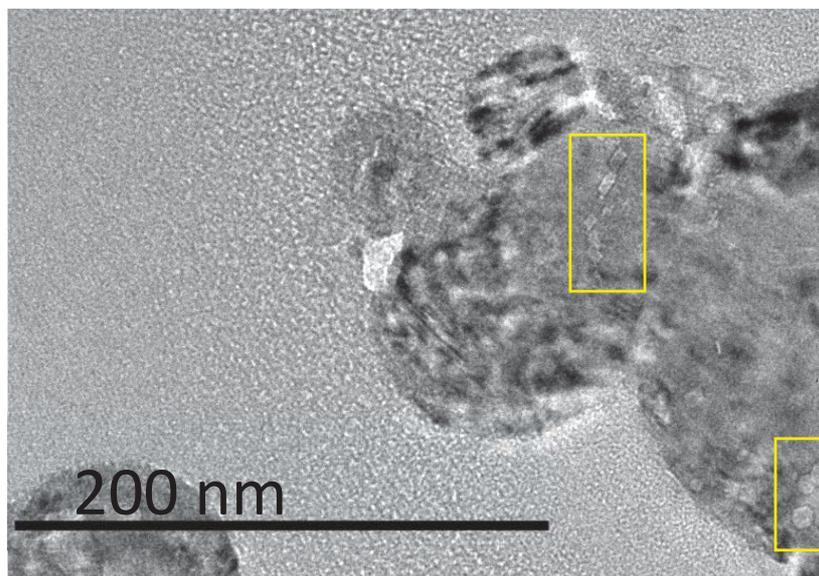


Figure III.53 : Défauts présents dans les grains polycristallins de l'échantillon **SiC-Ti-1** après implantation He (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

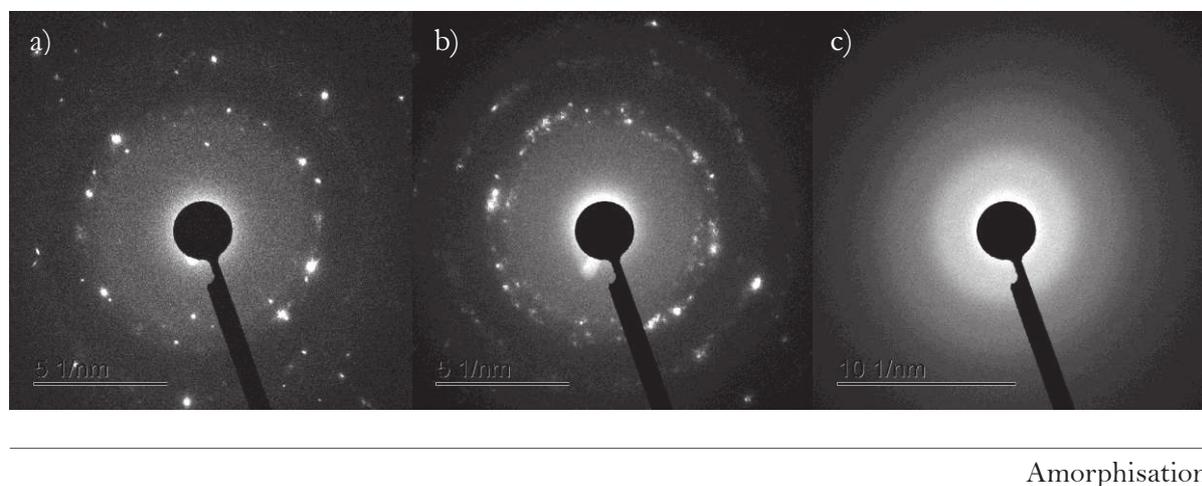


Figure III.54 : Images par diffraction des grains polycristallins de l'échantillon **SiC-Ti-1** (a) avant et (b) après implantation He (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) et (c) de l'échantillon **SiC1000**

Fournier et *al.*<sup>[66]</sup> ont étudié le comportement du matériau TiC sous implantation des ions H avec une énergie de 7keV et une fluence de  $3.10^{17} \text{ cm}^{-2}$  et He à 15keV à  $2.10^{17} \text{ cm}^{-2}$  à très basse température, 15K, afin de s'affranchir des limites de solubilité des ions implantés. Sous l'implantation d'ion H, ils ont démontré une amorphisation du TiC due à l'activité chimique du proton, alors que dans le cas de l'implantation d'ion He, seules des bulles d'hélium ont été observées

+

sans amorphisation. Ceci montre que le nombre d'ions impactant la cible n'est pas le facteur le plus influant sur la cristallinité. L'amorphisation est en partie dépendante de l'énergie d'implantation et de la température.

Les échantillons **SiC1000** et **SiC-Ti-1** après implantation d'He sont comparés sur la figure III.55. On observe une même bande de bulle dans les deux matériaux avec une profondeur d'implantation plus élevée de 352nm pour l'échantillon **SiC1000**. Cette bande est parallèle à la surface dans l'échantillon **SiC1000**, elle est représentée par la ligne blanche sur l'image (a). Dans l'échantillon **SiC-Ti-1**, la bande de bulles ne suit pas la ligne théorique parallèle à la surface et représentée en pointillés mais elle suit plutôt celle représentée par une ligne rose. La bande dévie à la rencontre des grains : ceux-ci retiennent des ions hélium ce qui entraînerait une diminution de la taille des bulles de la bande.

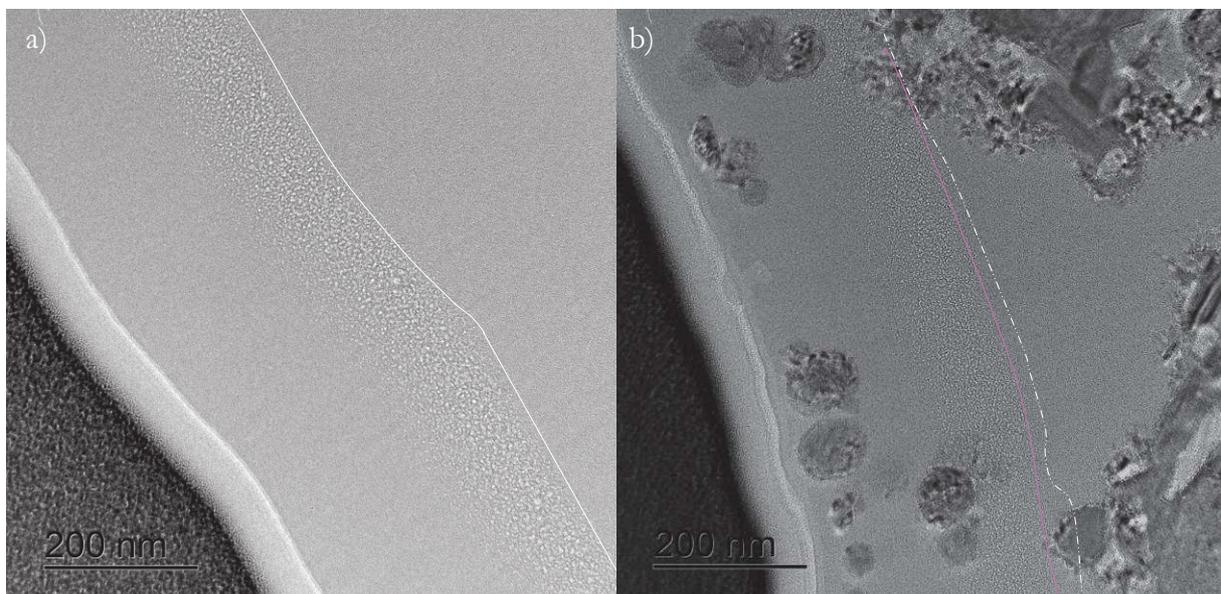


Figure III.55 : Images MET des bandes de bulles des échantillons (a) **SiC1000** et (b) **SiC-Ti-1**

En effet, les figures III.56 et III.57, mettent en évidence que le diamètre des bulles est inférieur dans l'échantillon **SiC-Ti-1**. Ces bulles sont généralement présentes lorsque le matériau est recuit à des températures élevées comme démontré par Barbot et al.,<sup>[67]</sup> dans le cas du 4H-SiC cristallisé implanté par des ions He à 50keV et  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  après un recuit à 750°C. Les bulles des échantillons testés dans cette étude vont donc avoir tendance à augmenter de taille si l'on augmente la température ce qui engendrerait des défauts plus importants rendant les matériaux plus fragiles.

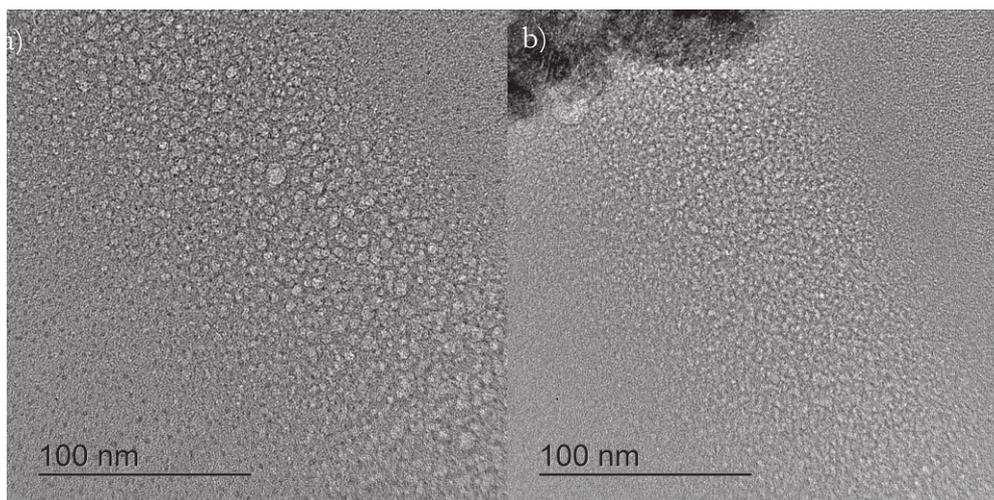


Figure III.56 : Images MET agrandies des bandes de bulles des matériaux (a) **SiC1000** et (b) **SiC-Ti-1**

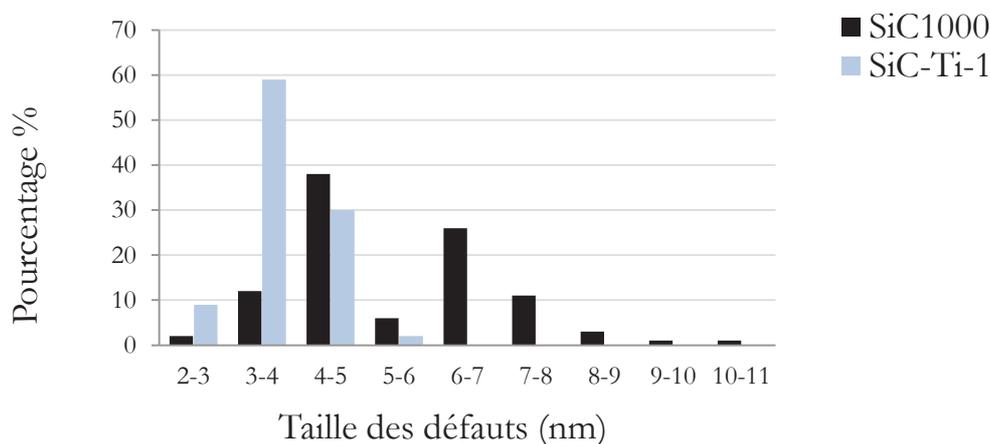


Figure III.57 : distribution de taille des bulles d'hélium dans les matériaux **SiC1000** et **SiC-Ti-1**

Dans le matériau **SiC-Ti-1**, l'ajout des NPs dans l'AHPCS permet de limiter le diamètre des bulles d'hélium présentes dans la matrice de carbure de silicium par une accumulation d'hélium dans les grains polycristallins et aux interfaces grains/SiC. Ceci peut être un avantage permettant de limiter les dommages au sein de la matrice.

Cette étude préliminaire montre que les (nano)composites autour du système Si-C-Ti pourraient présenter un potentiel plus intéressant que le SiC comme matériau constituant les gaines à combustible dans les réacteurs à fission de génération IV. Toutefois, il nous est difficile d'estimer le rôle des phases secondaires de type siliciures métalliques dans les (nano)composites élaborés et testés dans ce chapitre. Le chapitre IV visera donc à travailler la chimie de polytitanocarbosilanes pour éviter la formation de ces phases secondaires.

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'allylhydridopolycarbosilane. Ce chapitre avait pour objectif l'élaboration de matériaux (nano)composites par dispersion de titane dans l'AHPCS. Cette première stratégie d'élaboration a permis de mettre en évidence le caractère actif de l'additif de titane pour l'obtention d'un matériau multiphasique. A 1000°C, des phases cristallines de carbure de titane, de siliciure de titane  $Ti_5Si_3$  et  $TiSi_2$ , et de phase MAX  $Ti_3SiC_2$  ont été identifiées croissant dans une matrice amorphe de carbure de silicium. Un deuxième paramètre d'influence, la température, a entraîné la formation d'un (nano)composite de type TiC/SiC dès 1200°C. Toutes ces phases ont été identifiées par différentes techniques d'analyses telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ou les microscopies électroniques à balayage et à transmission couplées respectivement à l'EBSA ou l'EDX. Cette approche a permis d'améliorer le rendement céramique de l'AHPCS et de diminuer le retrait volumique observé lors de la pyrolyse. Par ailleurs, l'incorporation de NPs Ti dans l'AHPCS permet d'augmenter les valeurs de dureté et de module d'Young du SiC.

L'implantation d'ions hélium à 50keV avec une fluence  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  a été réalisée sur les matériaux SiC et sur les systèmes Si-C-Ti à différents rapports molaires à 1000°C et sur un matériau SiC cristallisé à 1700°C. A température ambiante, une détérioration des matériaux SiC à 1000 et 1700°C a pu être observée ainsi que la présence de cloques sur la surface du matériau à 1000°C. Ces observations ont mis en évidence la meilleure tenue mécanique des (nano)composites. Les matériaux **SiC1000** et **SiC-Ti-1** (rapport molaire de 1 entre l'AHPCS et le titane) à 1000°C ont été implantés par des ions He et préparés par FiB pour une analyse en microscopie électronique à transmission. Des bandes de nanobulles d'hélium ont été observées dans les deux matériaux à hauteur des zones d'arrêts théoriques calculées par SRIM. Les défauts mesurés ont présenté un diamètre plus faible dans le matériau **SiC-Ti-1** dû à la présence des grains cristallins piégeant les ions en leur sein et aux interfaces grains/matrice SiC avec un phénomène de diffusion. La détérioration des phases SiC a été observée par Raman via l'apparition des bandes attribuées à la dissociation de la liaison Si-C et les phases cristallines ont montré un début d'amorphisation.

- [1] K. Sarabjeet, "Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 2014, p.3571–3578
- [2] L. V. Interrante, "High yield polycarbosilane precursors to stoichiometric SiC. Synthesis, pyrolysis and application", Proceedings of the 1994 MRS Spring Meeting, Apr 4-8 1994, San Francisco, CA, USA, 346, pp. 593-603.
- [3] F. Hurwitz, "Conversion of polymers of methyl- and vinylsilane to SiC ceramics", *J. Eng. Appl. Sci.*, 1994, 346, p. 623-628.
- [4] R. Sreeja, "Allylhydridopolycarbosilane (AHPSC) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites", *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, 168, p.204–207
- [5] P. Gerakines, "the infrared band strengths of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures", astro-ph/9409076, 1995
- [6] P. Launer, "Infrared analysis of organosilicon compounds : spectra-structure correlations", reprinted from *Silicone Compounds Register and Review.*, edited by Arkles B., Petrach Systems, 1987
- [7] D. R. Anderson, "analysis of Silicones", Smith A. L. editor, Wiley-interscience, 1974, New-York, Ch.10
- [8] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3<sup>rd</sup> ed., Chapman and Hall, 1975, London, Ch. 20
- [9] A. L. Smith, *Spectrochim. Acta.*, 1960, 16, 87
- [10] J. Peng, "Photocatalytic Printing of Inorganic Nanopatterns via Poly(styrene-block-carbosilane) Copolymer Thin Films on Titania Substrates" Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (C) The Royal Society of Chemistry 2008
- [11] T. Zhang, "Synthesis of Comb-Type Polycarbosilanes via Nucleophilic Substitution Reactions on the Main-Chain Silicon Atoms" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 984–997 (2003)
- [12] H. Cousin, "Synthesis, NMR Spectroscopic Characterization and Polysiloxane-Based Immobilization of the Three Regioisomeric Mono-octenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrins and Their Application in Enantioselective" *GC Eur. J. Org. Chem.* 2003 , 3273 3287
- [13] Taki T., "A study of the nitridation process of polycarbosilane by solid-state high-resolution NMR", *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, 8, p.1119-1121
- [14] J. M. Hook, "Heterogeneously catalysed crosslinking of polycarbosilane with divinylbenzene", *J Mater Sci*, 2008, 43:2666–2674
- [15] D. A. Stanislawski, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 204, pp. 295–305
- [16] M.H. Huang, "Synthesis and properties of liquid polycarbosilanes with hyper-branched structures", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 113, pp.1611–1618
- [17] Z Yu., "Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics", *J. Ceram. Int.*, 2013, 39, 4, p. 3999-4007
- [18] V. Blechta, "<sup>29</sup>Si NMR in LC-NMR analysis of silicones", *Magn. Reson. Chem.*, 2006, 44, pp.7-10
- [19] M.L. O'Neil, "Optimized Materials Properties for Organosilicate Glasses Produced by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Air Products and Chemicals, Inc., 7201 Hamilton Blvd., Allentown, PA 18195
- [20] E. G. Shockey, "Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS) Macromers: New Graftable POSS Hydride, POSS  $\alpha$ -Olefin, POSS Epoxy, and POSS Chlorosilane Macromers and POSS-Siloxane Triblocks", *Appl. Organometal. Chem.*, 1999, 13, pp. 311–327
- [21] J. Dickson, "A direct route towards preparing pH-sensitive graphene nanosheets with anti-cancer activity", *RSC Adv.*, 2014, 4, 4085-4093
- [22] N. Janakiraman, "Fabrication and characterization of fully dense Si–C–N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 2, 91, p.163–173
- [23] E. Bernardo, "Advanced Ceramics from Pre-ceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review", *Materials*, 2014, 7, pp.1927-1956

- [24] P. Greil, “Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78, p. 835–848
- [25] J. Liu, “Reaction synthesis of  $\text{TiSi}_2$  and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  by ball-milling and shock loading and their photocatalytic activities”, *J. Alloy. Comp.*, 2013, 555, p.375–380
- [28] T. Y. Huang, “Synthesis of nano-laminated  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  from  $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$  and CNTs » *Mat. Sci. Eng. A*, 2007, 466, p.148–155
- [26] Y. Zou, “Synthesis of High-Purity  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  through Pulse Discharge Sintering of  $\text{TiH}_2/\text{SiC}/\text{C}$  Powder Mixture”, *Mater. Trans.*, 2007, 48, 2, p. 133-138
- [27] D. Gu, “In situ synthesized  $\text{TiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (nano)composites by high-energy mechanical alloying: Microstructural development and its mechanism”, *Mater. Sci. Eng., A*, 2010, 527, p.6340–6345
- [28] T. Erny, “Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis” *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, pp.207-213
- [29] T. Hayashi, “TiC Coating on Titanium by Carbonization Reaction Using Spark Plasma Sintering”, *Mater. Trans.*, 2013, 54, 11, p. 2098- 2101
- [30] Y. Zhu, « Surface carbonization of titanium for abrasion-resistant implant materials”, *J. Dent. Mater.*, 2007, 26, 2, p.245-253
- [31] S. Jonsson : Doctoral Thesis, Royal Inst. of Technology, Stockholm, Sweden (1992)
- [32] K. Albertsen, *Metallkde.* 1995, 86, p.319
- [33] B. H.Lohse, “Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling », *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 114912
- [34] Y. Du, “Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium–Silicon–Carbon System”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83, 1, p.197–203
- [35] W. J. J. Wakelkamp, “Phase Relations in the Ti–Si–C System,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, 8, 135–39
- [36] Z. Tang, “High temperature oxidation behavior of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -based intermetallics”, *Intermetallics*, 2008, 16, p.1118–1124
- [37] M. J. Abu, “Effect of Excess Silicon on the Formation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Using Free Ti/Si/C Powders Synthesized via Arc Melting” *ISRN Ceramics* 2012, 10
- [38] W. M. Haynes, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015, accessed December 2014
- [39] M Sherif El-Eskandarany, “Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders” *J. Alloy. Comp.*, 2000, 305, 1–2, p.225–238
- [40] J.L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. ASM International, 1987
- [41] J.P. Bailon and J.-M. Dorlot *Des Matériaux*, 3ème édition Presses Internationales Polytechnique, 2000
- [42] JF. Shackelford, Alexander W. *CRC materials science and engineering handbook*: CRC press; 2010
- [43] R.H. Jones, “Promise and challenges of SiCf/SiC composites for fusion energy applications”, *J. Nucl. Mater.*, 2002, 307-311, p.1057-1072
- [44] L.H. Rovner, “Ceramic materials for fusion”, *Nuclear Technology*, 1976, 29, p.274-302
- [45] A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, in, GIF-002-00, U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, 2002.
- [46] P. Yvon, F. Carre, “Structural materials challenges for advanced reactor systems”, *J. Nucl. Mater.*, 2009, p.217-222
- [47] Y. Katoh, “Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications”, *J. Nucl. Mater.*, 2007, 367, p.659-671
- [48] G. Newsome, “Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites”, *J. Nucl. Mater.*, 2007, 371, p.76-89
- [49] L.L. Snead, “Handbook of SiC properties for fuel performance modelling”, *J. Nucl. Mater.*, 2007, 371, p.329-377.

- [50] G.W. Hollenberg, “The effect of irradiation on the stability and properties of monolithic silicon carbide and SiCf/SiC composites up to 25 dpa”, *J. Nucl. Mater.*, 1995, 219, p.70-86
- [51] L.L. Snead, “Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials”, *J. Nucl. Mater.*, 2004, 329-333, Part A, p.524-529
- [52] F. Fortuna, E. Oliviero, « Faisceaux d'ions - Théorie et mise en œuvre, DOSSIER Techniques de l'Ingénieur », M 4 395, 2012
- [53] C.J. McHargue, “Ion beam modification of ceramics”, *Mater. Sci. Eng.* 1998, A253, p.94-105
- [54] S.J. Zinkle, “On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics”, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 2002, B 191, p.758–766
- [55] A. Chronos, “Fundamental point defects properties in ceramics”, Chapter 1.02 in *Comprehensive Nuclear Materials*, edited by R.J.M. Konings, 2012, Elsevier, p.47-64
- [56] Y. Dai, “The effects of helium in irradiated structural alloys”, Chapter 1.06 in *Comprehensive Nuclear Materials*, edited by R.J.M. Konings, 2012, Elsevier, pp. 141-193
- [57] W.J. Weber, “Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide”, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1998, 253 p. 62-70
- [58] P. L. Lane, “Helium bubble nucleation at grain boundaries”, *Philosophical Magazine A*, 1983, 48:6, 965-986
- [59] J.F. Barbot, “Helium implantation into 4H-SiC” *Phys. Status Solidi A*, 2009, 206, 8, p.1916–1923
- [60] S. Reboh, “The mechanisms of surface exfoliation in H and He implanted Si crystals”, *Scripta Materialia*, 2011, 65, p.1045–1048
- [61] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Mater”, 2010
- [62] DR.Harries, 1980, AERE Harwell Report R-9733, p. 422.
- [63] J. Bennetch, , *J. Nucl. Mater.*, A., 1979, 85-86, 665
- [64] N. Braskid, *J. Nucl. Mater.*, 1979,83, 265
- [65] Kesternicwh, *J. Nucl. Mater.*, 1981, 103-104, 845
- [66]D.Fournier, “TiC amorphization under H implantation at low temperature”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B19/20*, 1987, p.559-562
- [67] J. F. Barbot “Swelling and stacking fault formation in helium implanted SiC”, *J. Nucl. Mater.*, 2011, 413, p.162–165



---

# Chapitre IV

## LES (NANO)COMPOSITES DU SYSTEME SI-C-TI DERIVES DE POLYTITANOCARBOSILANES



# Table des matières

<b>IV.1. Introduction</b>	<b>163</b>
<b>IV.2. Elaboration des (nano)composites Si-C-Ti à partir de polytitanocarbosilanes obtenus en une étape</b>	<b>164</b>
IV.2.1. Synthèse des polytitanocarbosilanes : Réaction entre le dichlorure de titanocène et l'AHPCS	164
IV.2.2. Conversion des polytitanocarbosilanes en céramiques	167
IV.2.3. Caractérisation des céramiques et évolution structurale à haute température par diffraction des rayons X	168
<b>IV.3. Elaboration des (nano)composites Si-C-Ti à partir de polytitanocarbosilanes obtenus en deux étapes</b>	<b>170</b>
IV.3.1 Réaction du dichlorure de titanocène et des réactifs de Grignard	170
IV.3.2 Caractérisation des alkyl-bis-(cyclopentiényl) de titane par IR-TF	171
IV.3.3 Synthèses et caractérisations des polytitanocarbosilanes PPTiCS-X et PAMTiCS-X	173
<i>i</i> Caractérisation des polytitanocarbosilanes par spectroscopie IR-TF	173
<i>ii</i> Caractérisation des polytitanocarbosilanes par RMN solide	175
IV.3.4 Conversion des polytitanocarbosilanes en céramique	179
<i>i</i> Comportement thermique des polytitanocarbosilanes	179
<i>ii</i> Analyse IR-TF des intermédiaires réactionnels isolés jusqu'à 1000°C	181
IV.3.5 Étude en température des matériaux de 1000 à 1600°C	182
IV.3.6 Élaboration de monolithes	185
<i>i</i> Implantation d'ions bélium (Collaboration avec Pprime, Dr. Marie-France Beaufort)	187
<i>ii</i> Propriétés optiques (Collaboration avec ICSM, Dr. Xavier Deschanels)	191
<b>IV.4. Conclusion</b>	<b>196</b>



## IV.1. INTRODUCTION

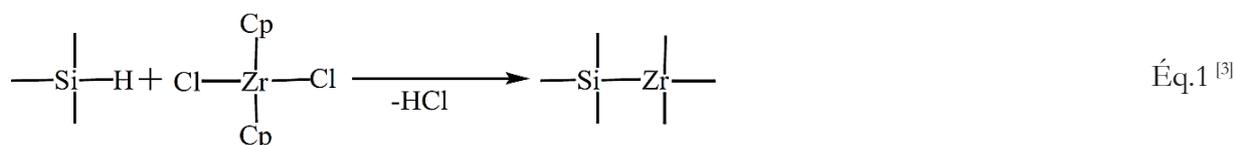
Nous avons vu dans le chapitre III l'intérêt de préparer des (nano)composites autour du système Si-C-Ti sous forme massive pour améliorer certaines des propriétés du SiC (propriétés mécaniques et stabilité vis-à-vis de l'implantation d'hélium). Toutefois, il s'avère assez complexe de contrôler précisément la composition de ces (nano)composites comme l'atteste la présence de phases secondaires dans le matériau final. Le seul recours pour contrôler cette composition est la chimie. Dans ce chapitre, les céramiques Si-C-Ti sont toujours élaborées par la voie « polymères précéramiques ». Cependant, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse de polymères à source unique, c'est-à-dire contenant les éléments des matériaux visés et dont la proportion est contrôlée et ajustée à l'échelle moléculaire. C'est ce qui est entrepris dans les premières et deuxièmes parties de ce chapitre à travers l'utilisation de titanocène de type  $Cp_2TiCl_2$ , de réactifs de Grignard et du précurseur SiC déjà utilisé dans le chapitre précédent, l'AHPCS. Comme dans le chapitre III, nous avons cherché à étudier chaque étape du procédé d'élaboration de ces matériaux allant des polymères aux matériaux massifs finaux en passant par le procédé de mise en forme par pressage uniaxial. Cette étude complète a notamment été conduite en faisant appel à des techniques de caractérisation telles que la RMN solide pour la caractérisation des polymères et la microscopie électronique pour la caractérisation des matériaux finaux. Ces matériaux seront alors implantés sous hélium dans la troisième partie de cette étude pour étudier leur potentialité comme première barrière aux produits de fission radioactifs. Une comparaison sera faite par rapport aux matériaux décrits dans le chapitre III. Leur signature spectrale sera également étudiée afin de déterminer leur sélectivité pour la conversion photothermique de l'énergie solaire en collaboration avec le CEA et l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

## IV.2. ELABORATION DES (NANO)COMPOSITES SI-C-TI A PARTIR DE POLYTITANOCARBOSILANES OBTENUS EN UNE ETAPE

Dans cette partie, une réaction directe entre le dichlorure de titanocène et l’AHPCS sera entreprise. Cette réaction a déjà été rapportée.<sup>[1]</sup> Cependant, notre objectif a été de mettre en œuvre cette stratégie pour élaborer les (nano)composites sous forme massive pour qu’ils servent de référence à notre seconde stratégie qui consiste à synthétiser les polytitanocarbosilanes en deux étapes.

### IV.2.1. Synthèse des polytitanocarbosilanes : Réaction entre le dichlorure de titanocène et l’AHPCS

En 2002, Amoros et al,<sup>[2]</sup> publiaient des travaux sur la synthèse de nouveaux matériaux SiC-MC élaborés à partir de bicyclopentadiényles métalliques  $Cp_2MCl_2$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ) et de polycarbosilanes. Ces polymères ont été transformés en céramique dès 900°C avec l’inconvénient d’un rendement céramique très faible de l’ordre de 30%. La perte de masse mesurée pourrait être diminuée par l’utilisation d’un polymère dont ses fonctions conduiraient à des réactions de réticulation *via* des réactions d’hydrosilylation, voire de déshydrogénation à basse température. L’AHPCS est un polymère de choix, notamment exploité dans les travaux de Yu et al.<sup>[1,3]</sup>, afin d’élaborer des matériaux SiC-MC exempt d’oxygène à partir de  $Cp_2MCl_2$  ( $M=Ti$  ou  $Zr$ ). Ces travaux ont montré le rôle de catalyseur des  $Cp_2MCl_2$ , d’ailleurs bien connus dans diverses réactions notamment celle de déshydrogénation<sup>[4-17]</sup> et d’hydrosilylation.<sup>[18-24]</sup> En outre, il a été démontré que le métal pourrait être incorporé dans les chaînes polymériques par réaction de déshydrochloration comme présenté dans l’équation Éq.1.



Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la réaction entre l’AHPCS et le dichlorure de titanocène en faisant varier la quantité de ce dernier.<sup>[1]</sup>

En considérant la possible réaction de déshydrochloration et la structure de l’AHPCS définie dans le chapitre III, nous avons choisi de travailler avec trois rapports molaires  $n(\text{SiH})/n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$  de 10, 5 et 1. Ce dernier rapport molaire utilisé devrait entraîner une réaction complète de substitution des chlores puisqu’il considère la réaction de 1.8 fonctions réactives Si-

H du polymère et de 2 fonctions TiCl. Le tableau IV.1 présente les caractéristiques des trois synthèses réalisées.

Synthèse	Rapport molaire	Rendement %	Couleur	Solubilité
<b>AHP TiCS-10</b>	10	71		THF
<b>AHP TiCS-5</b>	5	x	Vert brun	Toluène
<b>AHP TiCS-1</b>	1	72		

Tableau IV.1 : Caractéristiques des synthèses issues de l'AHPCS et du  $Cp_2TiCl_2$

Suite à l'addition des précurseurs, par l'élimination du solvant, aucun excès de précurseur métallique n'est observable. Cependant, le protocole expérimental requiert un chauffage à  $170^\circ C$ , qui entraîne un changement de couleur du milieu réactif, passant du rouge brique au vert-brun additionné d'un dégagement gazeux. Il s'agit d'une observation commune aux trois synthèses. Le dichlorure de titanocène présente un point de sublimation en dessous de cette température, à  $160^\circ C$ .<sup>[25, 26]</sup>

Les polymères obtenus ont tout d'abord été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF, figure IV.1.

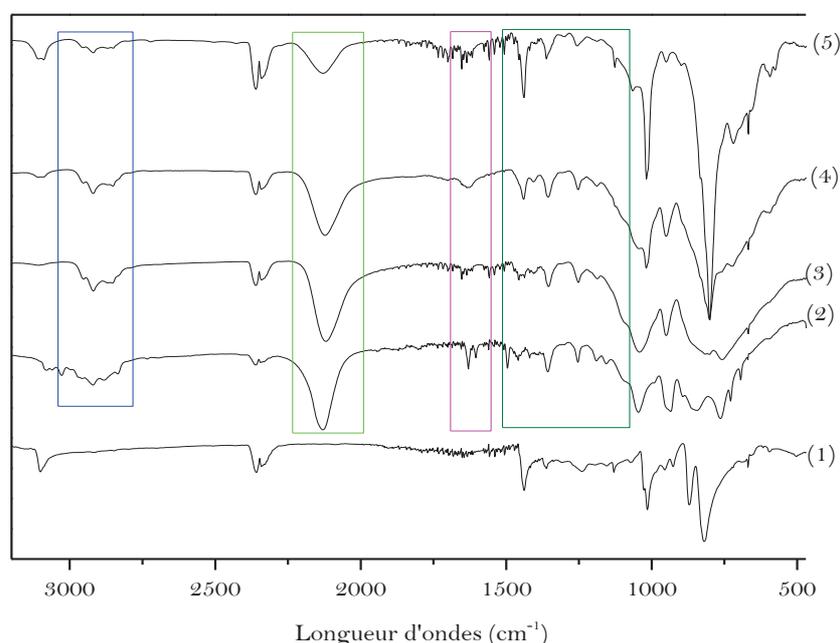


Figure IV.1 : Spectres IR-TF : (1)  $Cp_2TiCl_2$ , (2) AHPCS, (3) **AHP TiCS-10**, (4) **AHP TiCS-5** et (5) **AHP TiCS-1**

Les spectres IR-TF 3), 4) et 5) figure IV.1 des polymères **AHP TiCS-10**, **AHP TiCS-5** et **AHP TiCS-1**, présentent les bandes d'absorption caractéristiques de l'AHPCS (spectre 2) par la présence des bandes attribuées aux liaisons d'élongation  $\nu C-H$  à  $2958-2818\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu C=C$  (du

groupement CH=CH<sub>2</sub>) à 1628 cm<sup>-1</sup>, νSi-H et de déformation δSiH à 2123 et 938cm<sup>-1</sup>, νSiCH<sub>3</sub> à 1458 et 1254 cm<sup>-1</sup>, νSi-CH<sub>2</sub>-Si à 1354 cm<sup>-1</sup> et νSiC à 843 cm<sup>-1</sup>. Ils présentent aussi les bandes d'absorption caractéristiques du Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> par les bandes attribuées aux liaisons d'élongation νC-H à 3098 cm<sup>-1</sup>, et νC-C à 1439cm<sup>-1</sup> et de déformation δC-H à 1014 et 818 cm<sup>-1</sup> des cyclopentadiényles. [1, 27] Les liaisons Ti-Cl ne sont pas observables, elles doivent apparaître autour de 400-450cm<sup>-1</sup> d'après la littérature [28-31] se situant à la limite de détection de l'appareil.

Après l'ajout de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, l'intensité des bandes des liaisons C-H, Si-H, et C=C autour de 2900, à 2123 et 938, et à 1628 cm<sup>-1</sup> respectivement diminue. Cette diminution continue à mesure que la quantité de précurseur métallique augmente. La consommation des liaisons Si-H est probablement due à leur réaction avec les fonctions TiCl (Éq.1), mais la diminution parallèle de l'intensité des bandes attribuées aux fonctions allyles rend également compte de réactions d'hydrosilylation (Éq.2) qui sont par ailleurs catalysées par Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>.



Le polymère **AHP TICS-10** a été analysé par RMN <sup>1</sup>H en solution à deux niveaux de sa synthèse : après mélange (**AHP TICS-10\_1**) et en fin de réaction à 170°C (**AHP TICS-10\_2**). Les spectres RMN <sup>1</sup>H de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> et de l'AHPCS sont également présentés (fig.IV.2).

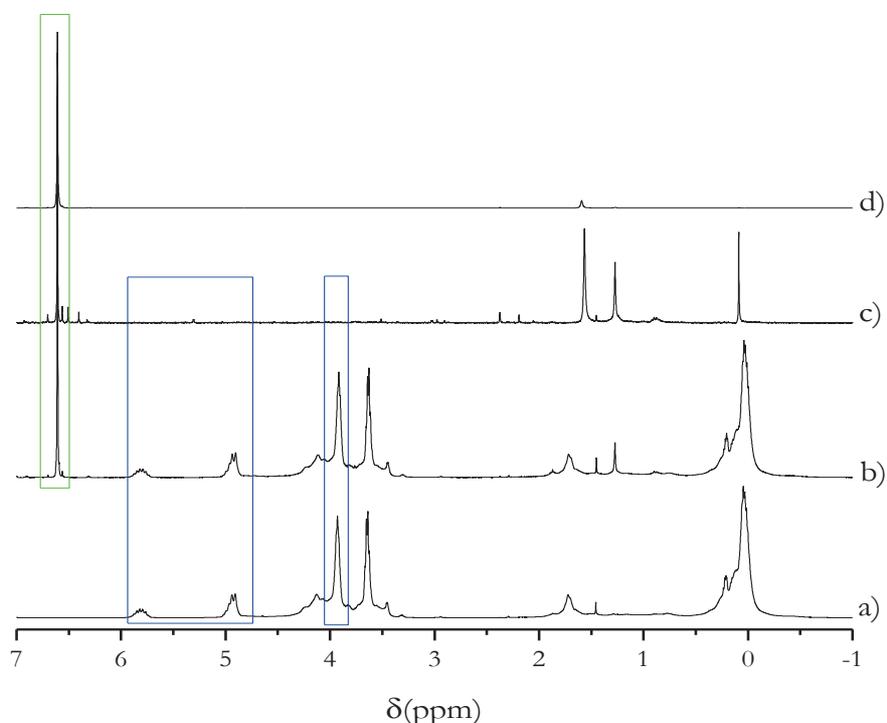


Figure IV.2 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : (a) AHPCS, (b) **AHP TICS-10\_1**, (c) **AHP TICS-10\_2** et (d) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère AHP $\text{TiCS}$  (spectre a)) est décrit au chapitre III. Les spectres b) et c) sont propres au composé **AHP $\text{TiCS}$ -10**. Avant la montée en température à 170°C, le spectre de l'**AHP $\text{TiCS}$ -10\_1** (spectre b)) présente les signaux des protons caractéristiques des deux précurseurs, alors que le spectre RMN de l'échantillon **AHP $\text{TiCS}$ -10\_2** permet de confirmer les résultats IR-TF: Les signaux relatifs aux fonctions allyles  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (à 1.72, 4.91-4.94, et 5.76-5.88ppm) et Si-H (3.90-3.95ppm) disparaissent au bénéfice des groupements alkyls de types  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Si})-\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$  qui apparaissent dans le domaine 1.27 - 1.54 ppm.<sup>[32]</sup> Ceci rend compte de réactions d'hydrosilylation qui avaient été confirmées par les travaux de Yu et *al.*<sup>[1-3]</sup> Dans le spectre d), les cinq protons des cyclopentadiènes du matériau  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  résonnent à 6.61 ppm et produisent un singulet du fait d'un environnement identique pour chacun d'eux.

#### IV.2.2. Conversion des polytitanocarbosilanes en céramiques

Les polytitanocarbosilanes ont été étudiés par analyse thermogravimétrique jusqu'à 1000°C sous argon (figure IV.3) afin de suivre la perte de masse associée à la conversion polymère-céramique et de calculer un rendement céramique.

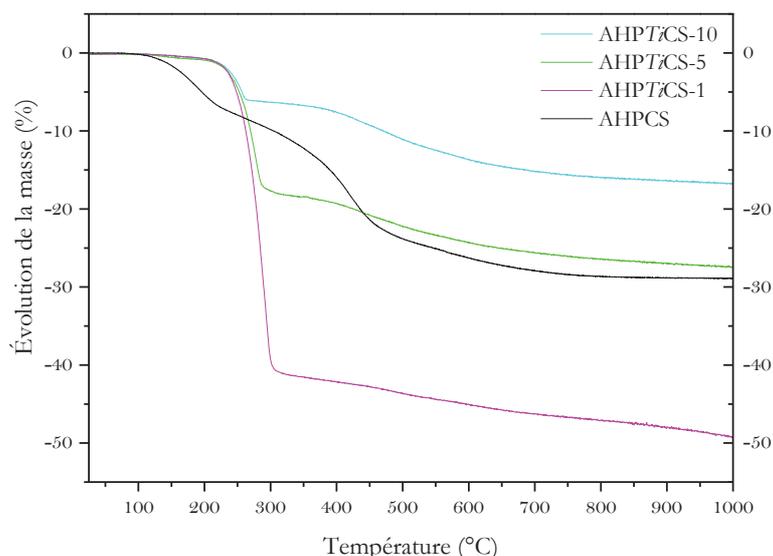


Figure IV.3 : Courbes ATG de l'AHP $\text{TiCS}$ , et des polymères **AHP $\text{TiCS}$ -10**, **AHP $\text{TiCS}$ -5** et **AHP $\text{TiCS}$ -1**

Le profil des courbes ATG des **AHP $\text{TiCS}$ -10**, **AHP $\text{TiCS}$ -5** et **AHP $\text{TiCS}$ -1** est assez semblable; en particulier au niveau de la première perte de masse entre 230°C et 300°C qui diminue avec l'augmentation du rapport Si:Ti. A 1000°C, les matériaux céramiques issus des polymères **AHP $\text{TiCS}$ -10**, **AHP $\text{TiCS}$ -5** et **AHP $\text{TiCS}$ -1** présentent des rendements céramiques de 83, 73 et 51%, respectivement. Les valeurs mesurées pour les polymères **AHP $\text{TiCS}$ -10**, **AHP $\text{TiCS}$ -5** sont

supérieures à celle de l'AHPCS en raison des réactions d'hydrosilylation (augmentant le degré de réticulation des polymères et donc leur rendement céramique) qui sont mises en œuvre, aidées par la présence de  $Cp_2TiCl_2$ . L'évaporation d'oligomères observée durant les premières étapes de la conversion de l'AHPCS est supprimée. Pour le polymère **AHP*TiCS*-1**, les liaisons Si-H sont plutôt mises en œuvre dans les réactions avec les liaisons Ti-Cl de  $Cp_2TiCl_2$  et les réactions d'hydrosilylation sont donc minoritaires.

#### IV.2.3. Caractérisation des céramiques et évolution structurale à haute température par diffraction des rayons X

A 1000°C, les matériaux nommés **SiC*TiX*** (X= 10, 5 et 1) sont issus des polymères **AHP*TiCS*-10**, **AHP*TiCS*-5** et **AHP*TiCS*-1** et présentent une structure amorphe comme le montrent les différents diffractogrammes RX de la Fig. IV.4 (a), (b) et (c).

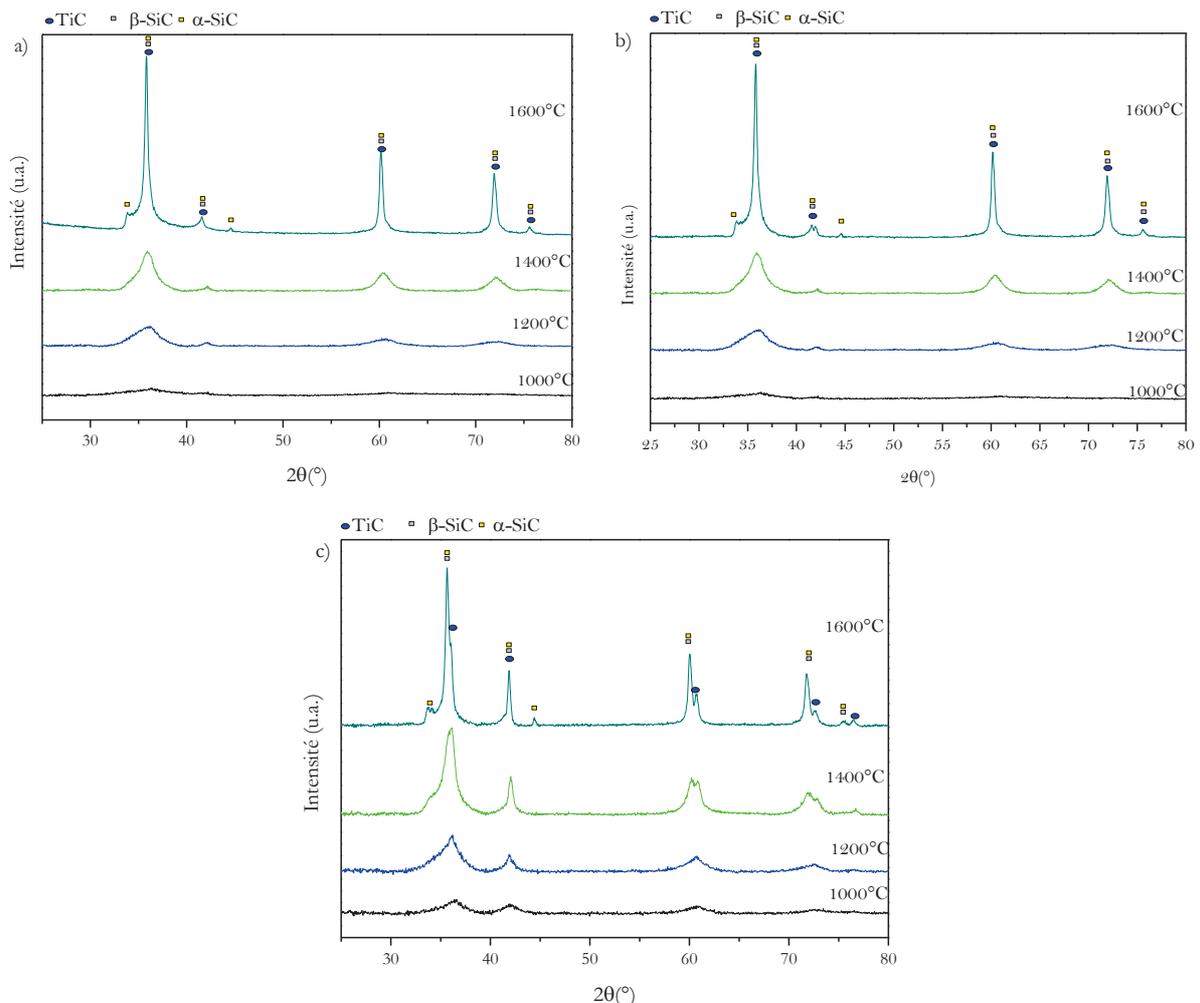


Figure IV.4 : Diffractogrammes des matériaux : (a) **SiC*Ti10***, (b) **SiC*Ti5*** et (c) **SiC*Ti1*** de 1000 à 1600°C sous argon

Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus dans le chapitre III qui montraient que les matériaux obtenus par dispersion de NPs Ti dans l'AHPCS étaient multiphasiques après pyrolyse à 1000°C sous argon. L'augmentation de la température jusqu'à 1600°C induit la précipitation de la phase cubique du carbure de titane (TiC) et des phases  $\alpha$  puis  $\beta$  du SiC majoritaire et il est difficile de distinguer les différents matériaux en fonction du rapport Si:Ti. S'il on compare les diffractogrammes des matériaux de types Si-C-Ti des chapitres III (**SiC-Ti-1**) et IV (**SiCTi1**) après pyrolyse à 1400°C (fig. IV.5), les phases de cristallines de TiC ne suivent pas la même évolution.

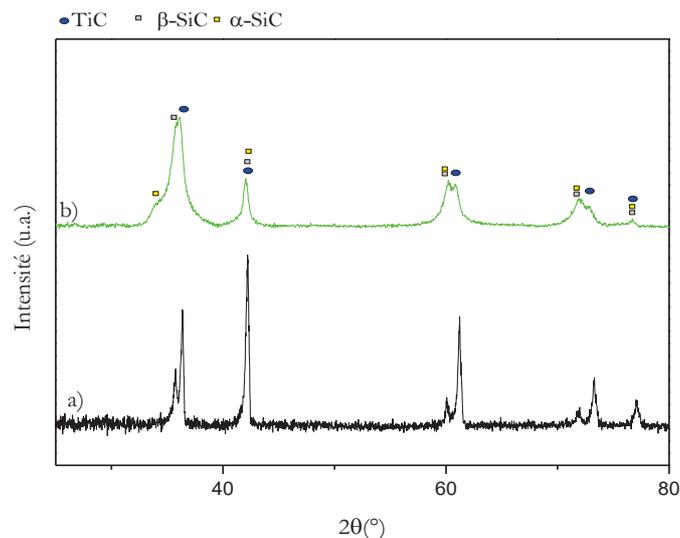


Figure IV.5 : Diffractogrammes des matériaux : (a) **SiC-Ti-1** et (b) **SiCTi1** à 1400°C sous argon

Le diffractogramme du matériau **SiC-Ti-1** représente celui d'un matériau cristallisé fait de pics TiC relativement fins alors que le diffractogramme du matériau **SiCTi1** est composé de pics plus diffus. Par ailleurs, les phases SiC ont des cristallinités différentes selon la stratégie employée. Les différences se situent également au niveau de la « processabilité » des précurseurs : alors qu'il était possible d'élaborer des structures massives dans le chapitre III, l'approche présentée ici ne permet pas d'élaborer des structures denses. Les matériaux finaux sont systématiquement poreux. En couplant cette observation et les courbes ATG (Fig. IV.3), nous suggérons que le dichlorotitanocène ne réagit pas de façon appropriée avec l'AHPCS. De ce fait, il reste en excès dans le polymère et est libéré par sublimation au cours du saut (relativement important) de la première perte de masse observée sur les courbes ATG. Sa sublimation entraîne l'effondrement de la structure et l'apparition de pores dans le matériau final. Par ailleurs, la réaction directe de polymères organosiliciés avec des précurseurs à base de chlore entraîne souvent la présence de résidus chlorés dans le matériau final. Une autre stratégie, en travaillant la chimie moléculaire, a donc été envisagée pour améliorer l'incorporation de titane dans le réseau de l'AHPCS. Elle est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

### IV.3. ELABORATION DES (NANO)COMPOSITES SI-C-TI A PARTIR DE POLYTITANOCARBOSILANES OBTENUS EN DEUX ETAPES

Comme mentionné précédemment et en raison des difficultés liées à l'élaboration de (nano)composites denses par réaction directe du dichlorotitanocène et de l'AHPCS, notre objectif a été de mettre en œuvre une seconde stratégie qui consiste à synthétiser les polytitanocarbosilanes en deux étapes.

Cette voie de synthèse met en œuvre l'ajout de composés organomagnésiens (réactifs de Grignard) comme agent d'alkylation sur le dichlorotitanocène pour substituer les deux atomes de chlore et introduire des groupements de types pentényle et allyle dans l'intermédiaire réactionnel. Nous attendons de ce dernier qu'il réagisse avec l'AHPCS *via* des réactions d'hydrosilylation.

#### IV.3.1 Réaction du dichlorure de titanocène et des réactifs de Grignard

Lors de cette première étape de synthèse, nous nous sommes reportés aux travaux de Hendrix et *al.*<sup>[33]</sup> afin de synthétiser des précurseurs sources de Ti (des alkyl-bis-(cyclopentiényl) de titane), le pentényle de titanocène **Cp<sub>2</sub>TiP** et l'allylméthyle de titanocène **Cp<sub>2</sub>TiAM** issus des réactions du Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> avec respectivement le bromure de penténylmagnésium C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>MgBr, et le chlorure d'allylméthylmagnésium C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>MgCl qui permettraient de produire des précurseurs contenant des groupement pentényles et allyles susceptibles de mieux réagir lors d'une seconde étape avec l'AHPCS *via* les liaisons Si-H.

En se basant sur les structures des précurseurs, nous avons considéré la réaction entre 1mole de dichlorure de titanocène et 2.2 moles d'organomagnésien dans le THF.

Les travaux de Hendrix et *al.*<sup>[33]</sup> tendent à montrer que le produit issu de ces réactions présente un atome de titane au degré d'oxydation +III avec un seul groupement alkyle substituant les deux chlores initialement présents dans le précurseur Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Le titane existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal), +II (TiCl<sub>2</sub>) et +IV (TiO<sub>2</sub>), mais aussi -I ([Ti(bipy)<sub>3</sub>]) et +III ([Ti(urea)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup>). La publication de référence fait état d'analyses chimiques et massiques rendant compte de cette monosubstitution.<sup>[33]</sup> Le tableau IV.2 résume les caractéristiques des synthèses réalisées et présente les structures des précurseurs Cp<sub>2</sub>TiR attendues.

Au cours de cette synthèse, lors de l'ajout du premier équivalent du réactif de Grignard (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + 2RMgX → Cp<sub>2</sub>TiClR + RMgX + MgX<sub>2</sub>, X= Br ou Cl), le mélange initialement rouge brique se colore en vert brun. Cette première observation est traduite par la présence du chlorure de

titanocène  $\text{Cp}_2\text{TiCl}^\bullet$  ( $\text{Cp}_2\text{TiClR} \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}^\bullet + \text{R}^\bullet$ ) d'après Hendrix et *al.* [33] L'ajout du deuxième équivalent du réactif entraîne une coloration violette synonyme de réaction totale ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}^\bullet + \text{RMgX} \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiR} + \text{MgX}_2$ ) et conduit au produit  $\text{Cp}_2\text{TiR}$  alors que le produit  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  serait attendu.

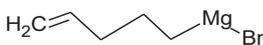
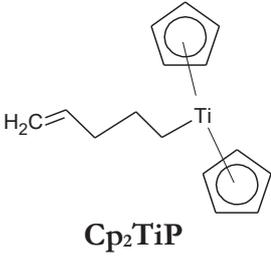
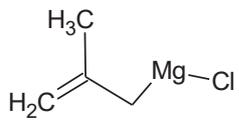
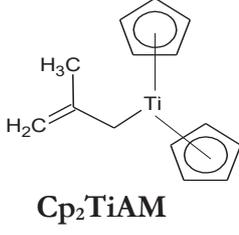
Réactifs de Grignards	Masse molaire (g/mol)	$\text{Cp}_2\text{TiR}$	Masse molaire (g/mol)	Rdt	Morphologie
	114.86	 <b><math>\text{Cp}_2\text{TiP}</math></b>	247.18	75%	Pâte violette
	173.33	 <b><math>\text{Cp}_2\text{TiAM}</math></b>	233.16	30%	Poudre violette foncée

Tableau IV.2 : Caractéristiques des réactifs et produits se synthèses

Les composés  $\text{Cp}_2\text{TiR}$  sont solubles dans le THF et le toluène, sont stables mais très sensibles à l'air. Dans la suite de cette étude et afin de confirmer le changement de degré d'oxydation du titane après cette première étape, ces alkyl-bis-(cyclopentiényl) de titane sont analysés à chaque étape de leur synthèse par spectroscopie IR-TF alors que les polytitanocarbosilanes sont analysés par spectroscopie IR-TF et RMN solide.

#### IV.3.2 Caractérisation des alkyl-bis-(cyclopentiényl) de titane par IR-TF

Il faut préciser que les deux types d'intermédiaires réactionnels synthétisés que l'on a nommé  **$\text{Cp}_2\text{TiP}$**  et  **$\text{Cp}_2\text{TiAM}$**  sont des complexes paramagnétiques, leur moment magnétique correspond à un électron apparié par unité de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}$ . Il n'a donc pas été possible de les caractériser par RMN en solution ce qui pose évidemment un problème pour identifier la présence d'un ou de deux groupements alkyles autour du titane. Par conséquent, seule la spectroscopie IR-TF a été mise en œuvre.

Le spectre de l'intermédiaire **Cp<sub>2</sub>TiP** est présenté à la figure IV.6. Il est comparé à ceux du dichlorure de titanocène et du bromure de penténylmagnésium (réactif de Grignard). Les bandes d'absorption à 3116, 1439 (C-C *stretch in rings*), 1018 (C-H *in plane deformation in rings*) et 798 cm<sup>-1</sup> (C-H *out of plane deformation in rings*) sont attribuées aux liaisons de vibrations des cyclopentadiènes (Cp), <sup>[1,27]</sup> identifiables dans le dichlorure de titanocène et le composé intermédiaire **Cp<sub>2</sub>TiP**. Les bandes à 2961-2838, 1539, 1367 et 1294-1195 cm<sup>-1</sup> sont assignées aux liaisons de la chaîne CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- issue du réactif de Grignard, la contribution de la liaison alcène est aussi présente et confondue dans les bandes d'absorption à 3110-3021 et à 1439cm<sup>-1</sup>.<sup>[33,34]</sup>

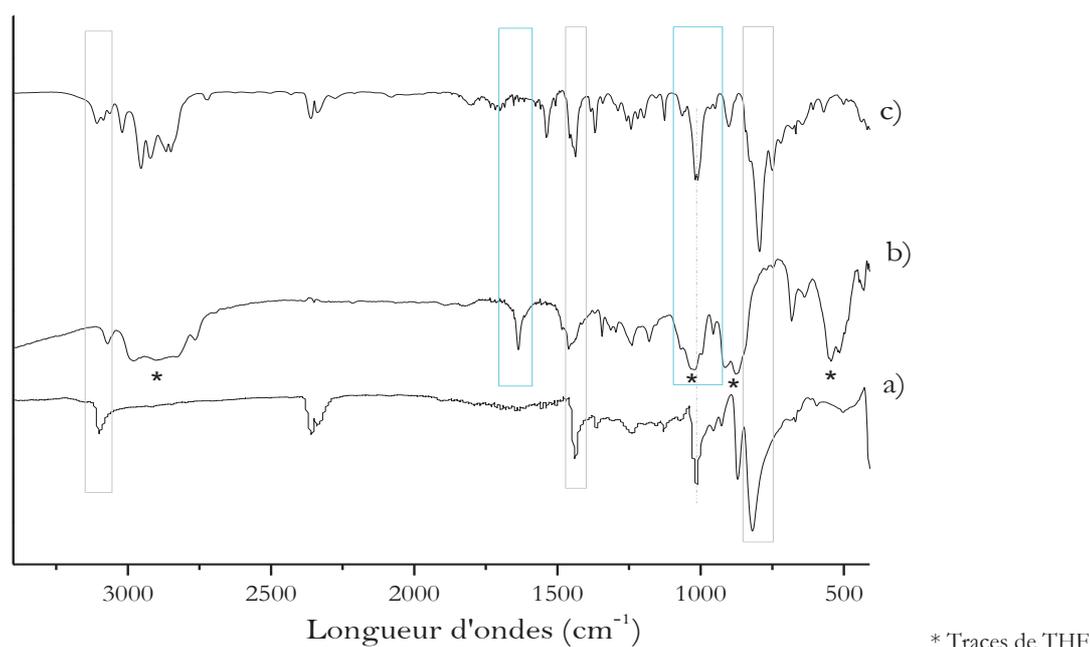


Figure IV.6 : Spectres IR-TF, a) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, b) C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>MgBr, et c) **Cp<sub>2</sub>TiP**

Les bandes d'absorption des liaisons Ti-CH<sub>2</sub> du réactif **Cp<sub>2</sub>TiP** sont confondues avec les bandes d'absorption larges situées autour de 1200 et de 3000 cm<sup>-1</sup>. De plus, le spectre du réactif **Cp<sub>2</sub>TiP** ne présente pas les bandes d'absorptions attribuées à la liaison Mg-Br à 1637 et 1034 cm<sup>-1</sup> caractéristique du réactif de Grignard.<sup>[35,36]</sup> A l'issue de ces premiers résultats, le réactif **Cp<sub>2</sub>TiP** présente les caractéristiques des groupements pentényle et cyclopentadiényle et l'absence des bandes des liaisons Mg-Br permettent de suggérer une substitution complète des atomes de chlore.

La figure IV.7 présente le spectre de l'échantillon **Cp<sub>2</sub>TiAM**. Les bandes d'absorption des cyclopentadiènes sont à nouveau observables à 3115, 1441, 1020 et 797 cm<sup>-1</sup> ainsi que celles liées aux méthyles et méthylènes du réactif de Grignard à 3074-2846, 1604, 1494, 1434, 1380, 1023 et 568 cm<sup>-1</sup>, la bande d'absorption située à 445 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la liaison de déformation C-C-C.<sup>[33, 34, 37]</sup> Les bandes caractéristiques de la liaison Mg-Cl sont situées à 1638 cm<sup>-1</sup> et à 1020 cm<sup>-1</sup>.<sup>[38-40].</sup>

La première bande, la plus caractéristique, n'est pas présente dans le spectre du **Cp<sub>2</sub>TiAM**. Par ailleurs, ce réactif présente les bandes spécifiques des groupements allyles et cyclopentadiényles résultant d'une réaction de substitution.

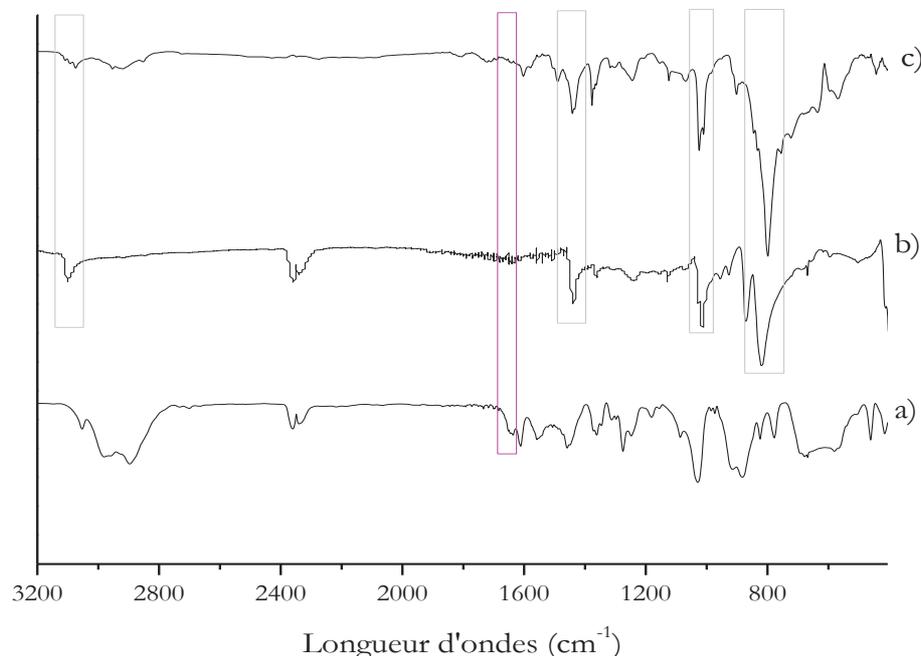


Figure IV.7 : Spectres IR-TF, (a)  $C_4H_7MgCl$ , (b)  $Cp_2TiCl_2$ , et (c) **Cp<sub>2</sub>TiAM**

Les données IR-TF permettent de confirmer les réactions du  $Cp_2TiCl_2$  avec respectivement le bromure de penténylmagnésium  $C_5H_9MgBr$ , et le chlorure d'allylméthylmagnésium  $C_4H_7MgCl$  pour générer les intermédiaires réactionnels **Cp<sub>2</sub>TiP** et **Cp<sub>2</sub>TiAM**. Par contre, il ne nous est pas possible de confirmer la substitution par un ou deux groupements alkyls. En raison de l'extrême sensibilité à l'air de ces intermédiaires, il ne nous a pas été possible de réaliser des analyses élémentaires. Dans ce contexte et sur la base des travaux des chercheurs Hendrix *et al.* [33], nous supposons que ces intermédiaires réactionnels ne présentent qu'une seule fonction aliphatique pour la suite de l'étude.

#### IV.3.3 Synthèses et caractérisations des polytitanocarbosilanes **PPTiCS-X** et **PAMTiCS-X**

##### *i* Caractérisation des polytitanocarbosilanes par spectroscopie IR-TF

En synthétisant les précurseurs précédemment caractérisés, notre objectif était de favoriser les réactions d'hydrosilylation entre les intermédiaires réactionnels et l'AHPCS et d'éviter la présence d'atomes de chlore dans les matériaux finaux. Trois rapports molaires par intermédiaire réactionnel (**Cp<sub>2</sub>TiP** et **Cp<sub>2</sub>TiAM**) ont été étudiés en ajustant les quantités d'AHPCS et de précurseurs métalliques. Dans le cas d'une réaction complète, un groupement SiH de l'AHPCS

est amené à réagir avec un groupement pentényle ou allyle des deux intermédiaires réactionnels. Sur la base de la structure de l'unité monomère de l'AHPCS, ce dernier contient 1.8 groupements SiH pour une mole d'AHPCS. Un rapport molaire AHPCS:Cp<sub>2</sub>TiR (Si:Ti) de 1:2 soit un rapport molaire SiH:Cp<sub>2</sub>TiR 1:1, serait représentatif d'une réaction complète. De ce fait, trois rapports molaires de 1:1, 4:1 et 13:1 ont été étudiés à partir des échantillons **Cp<sub>2</sub>TiP** et de 1:1, 5:1 et 8:1 à partir des échantillons **Cp<sub>2</sub>TiAM**. Les composés sont dénommés **PPTiCS-X** (obtenu à partir de l'échantillon **Cp<sub>2</sub>TiP** avec X = 1, 4 et 13) et **PAMTiCS-X** (obtenu à partir de l'échantillon **Cp<sub>2</sub>TiAM** avec X = 1, 5 et 8). Les polytitanocarbosilanes synthétisés sont sous forme de poudres de couleurs foncées. Les spectres IR-TF des composés **PPTiCS-X** (X = 1, 4 et 13) et **PAMTiCS-X** (X = 1, 5 et 8) sont reportés sur les figures IV.8 et IV.9.

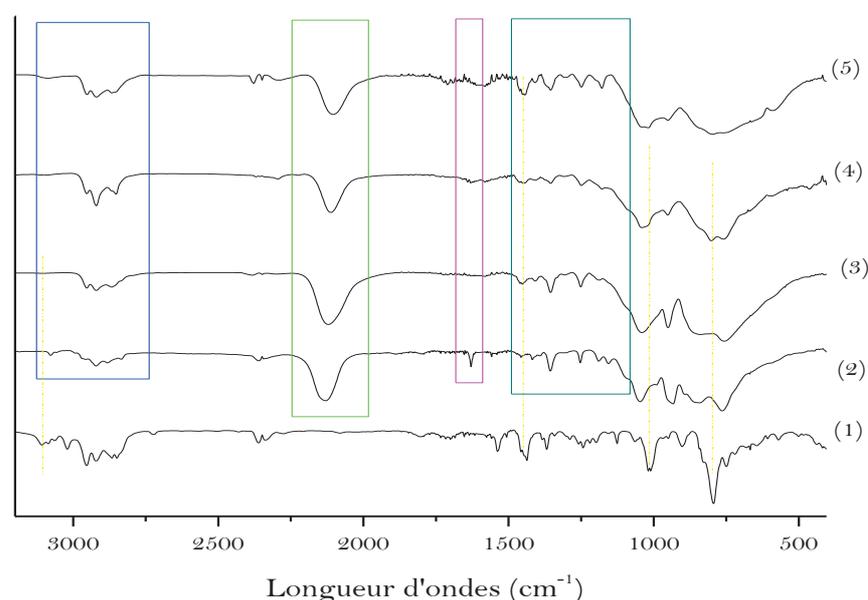


Figure IV.8 : Spectres IR-TF des matériaux (1) **Cp<sub>2</sub>TiP**, (2) AHPCS, (3) **PPTiCS-13**, (4) **PPTiCS-4** et (5) **PPTiCS-1**

En confrontant les spectres à ceux de l'AHPCS et du **Cp<sub>2</sub>TiP**, on retrouve les bandes d'absorption des liaisons C-H et C-C des cyclopentadiènes vers 3115, 1449 cm<sup>-1</sup> (C-C *stretch in rings*), 1020 cm<sup>-1</sup> (C-H *in plane deformation in rings*) et 797 cm<sup>-1</sup> (C-H *out of plane deformation in rings*), ainsi que les bandes d'absorption des liaisons Si-H et Si-CH<sub>3</sub> à 2100 et 1252cm<sup>-1</sup>. L'intensité des bandes caractéristiques des groupements CH<sub>2</sub>=CH- (1539 et autour de 1294 cm<sup>-1</sup> avec un décalage de la bande à 1367 vers 1355 cm<sup>-1</sup>) du précurseur **Cp<sub>2</sub>TiP** est faible, ce qui tend à indiquer leur participation dans le mécanisme de polymérisation. Il y a peu d'évolution liée à l'intensité de la bande associée aux liaisons Si-H (2120 cm<sup>-1</sup>). Les bandes d'absorption des fonctions allyles autour de 3100 cm<sup>-1</sup> sont confondues avec celles de la fonction pentényle.

L'échantillon **PPTiCS-1** présente une intensité de ces bandes plus élevée, probablement en raison de la quantité importante de précurseurs métalliques en excès n'ayant pas réagi. Une bande caractéristique de ponts Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Ti apparaît vers 1180cm<sup>-1</sup> et l'intensité de sa bande correspondante augmente avec l'augmentation du rapport molaire confirmant l'introduction du précurseur métallique dans la structure de l'AHPCS. [40] Les mêmes interprétations peuvent être appliquées à partir de l'analyse des spectres IR-TF (figure IV.9) des polymères **PAMTiCS-X** (X = 8, 5 et 1). Les fonctions spécifiques du **Cp<sub>2</sub>TiAM** sont présentes dans les matériaux et de manière plus intenses à mesure que la quantité de précurseur métallique augmente.

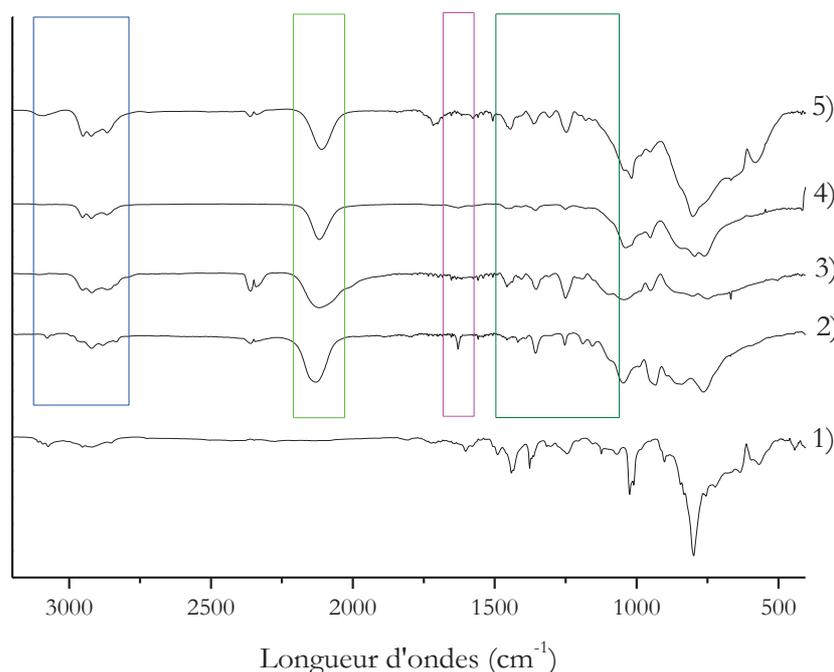


Figure IV.9 : Spectres IR-TF des matériaux (1) **Cp<sub>2</sub>TiAM**, (2) AHPCS, (3) **PAMTiCS-8**, (4) **PAMTiCS-5** et (5) **PAMTiCS-1**

### ii Caractérisation des polytitanocarbosilanes par RMN solide

La spectroscopie RMN solide <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si a été mise en œuvre pour déterminer l'environnement chimique autour des différents noyaux atomiques, des polytitanocarbosilanes. La figure IV.10 présente les spectres <sup>1</sup>H des matériaux **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** (Fig.IV.10 (a)) et **PAMTiCS-8**, **PAMTiCS-5** (Fig.IV.10 (b)). Le polymère **PAMTiCS-1** n'a pu être analysé.

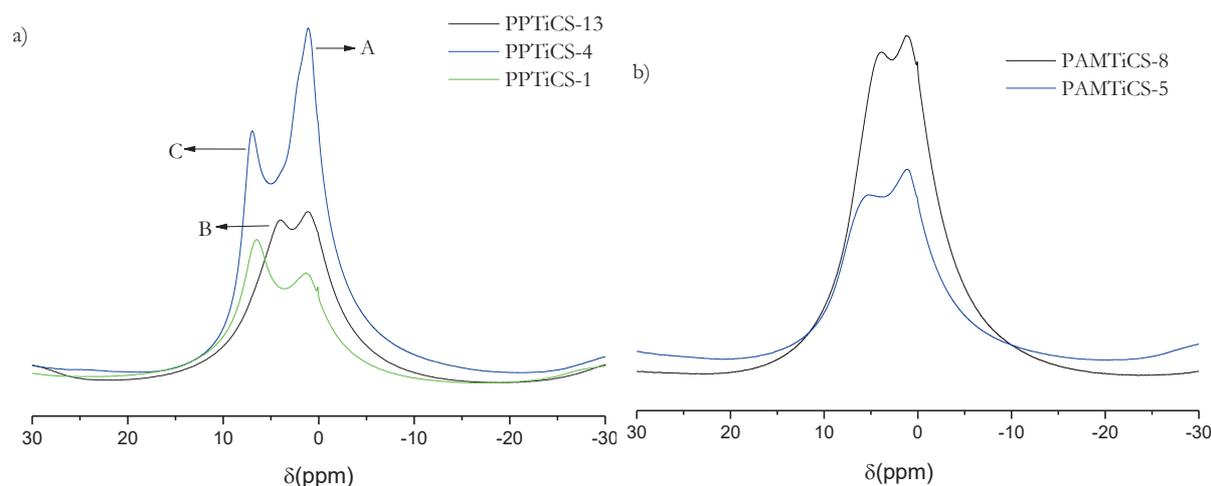


Figure IV.10 : Spectres RMN Solide  $^1\text{H}$  (300 MHz) des polytitanocarbosilanes a) **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** et b) **PAMTiCS-8** et **PAMTiCS-5**, 10 kHz

Les polymères **PPTiCS-X** présentent trois signaux A, B et C différents en fonction de la quantité de **Cp<sub>2</sub>TiP** additionnée au cours de la synthèse. Deux signaux A et B situés autour de 0 et 4ppm, caractéristiques des protons du polymère AHPCS, sont observés dans le polymère **PPTiCS-13**. Plus précisément, le signal A est attribué aux protons des unités Si-CH<sub>3</sub> et Si-CH<sub>2</sub> et le signal B aux protons des unités Si-H et CH<sub>2</sub>=CH-. En augmentant la quantité de **Cp<sub>2</sub>TiP** (**PPTiCS-4**), l'intensité du signal A augmente et se décale vers les déplacements chimiques positifs synonymes de la présence de nouveaux groupements méthylènes, qui s'accompagnent de la disparition du signal B évoquant les réactions de polymérisation de type hydrosilylation. Un nouveau signal C plus déblindé autour de 7ppm est identifié. Ce signal est attribué en partie aux protons des cyclopentadiényles. Les mêmes observations sont faites pour les polymères **PAMTiCS-X**. L'étude est complétée par des analyses en RMN  $^{13}\text{C}$  dont les spectres des polymères **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1**, et **PAMTiCS-8** et **PAMTiCS-5** sont présentés sur la figure IV.11, respectivement a) et b).

Le spectre RMN du polymère **PPTiCS-13** (figure IV.11(a)) présente les signaux caractéristiques des carbones des méthyles et méthylènes liés à un silicium Si-CH<sub>2</sub> et Si-CH<sub>3</sub>, autour de -7ppm. Le signal à 18ppm est attribué aux carbones aliphatiques générés par la réaction d'hydrosilylation, ce qui est confirmé par la disparition des signaux à 114 et 134ppm caractéristiques de la liaison allyle dans l'AHPCS. Le signal à 50ppm est attribué aux groupements -OR. Les composés métalliques **Cp<sub>2</sub>TiP** peuvent présenter une aptitude à se coordonner avec des systèmes  $\pi$  tels que les fonctions allyles *via* le titane, et présenter une haptacité (c'est-à-dire le nombre des atomes,  $n$ , par lesquels un ligand se lie à un métal, défini par  $\eta^n$ ) comme définie à l'aide du tableau IV.3. <sup>[41]</sup>

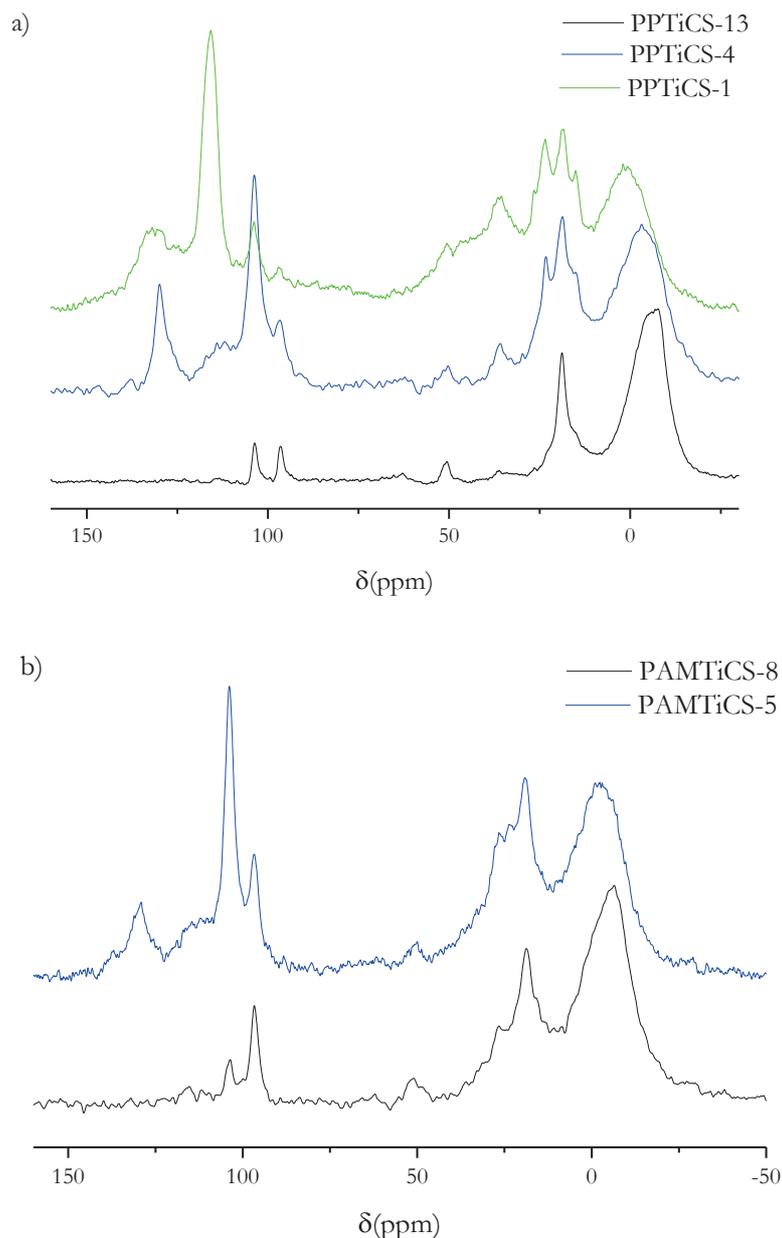


Figure IV.11 : Spectres RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$  des polytitanocarbosilanes a) **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** et b) **PAMTiCS-8** et **PAMTiCS-5**

$\eta^5\text{-Cp}$	$\eta^3\text{-Cp}$	$\eta^3\text{-allyl}$	$\eta^1\text{-allyl}$

Tableau IV.3 : Hapticité en fonction des ligands <sup>[42]</sup>

Le précurseur **Cp<sub>2</sub>TiP** pourrait se coordonner avec les fonctions allyles qui n'ont pas toutes réagi par hydrosilylation et cette coordination pourrait entraîner de nouveaux déplacements chimiques

à 97 et 104 ppm. Le méthylène de la fonction allyle restant (lié au silicium) présente un signal autour de 22 ppm.

Des études menées par Kruger et al.<sup>[43]</sup> ont démontré que pour le complexe  $\pi$ -allyle-Nickel, les carbones des ligands présentent des phénomènes semblables, avec de nouveaux déplacements chimiques des fonctions allyles ainsi que de la fluxionalité des signaux en spectroscopie RMN.

Etant donné la faible quantité du précurseur **Cp<sub>2</sub>TiP**, les signaux caractéristiques des groupements Cp ne sont pas observables pour le polymère **PPTiCS-13**. En augmentant la quantité de précurseur **Cp<sub>2</sub>TiP** dans les polymères **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1**, les signaux attribués aux carbones CH<sub>3</sub>-Si et CH<sub>2</sub>-Si s'élargissent et se démultiplient entre 15 et 36 ppm rendant compte de la présence des carbones aliphatiques de la fonction pentényle.

Les travaux de Thorn et al.<sup>[44]</sup> ont permis l'identification des déplacements chimiques des méthylènes directement liés au titane autour de 95ppm et des méthylènes voisins autour de 31 ppm. Ainsi les signaux des unités -Ti-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- et -Ti-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- seraient attribuables aux signaux situés à 36 et 97ppm pour les polymères **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1**. Les signaux des unités -Ti-CH<sub>2</sub>- et des carbones des méthines coordonnés au titane pourraient être confondus.

La suite des attributions se focalise sur le spectre du polymère **PPTiCS-1**. En effet, compte tenu de la quantité en excès de précurseur métallique l'interprétation des signaux peut s'avérer plus productive. Le signal mesuré à 104 ppm est attribué au groupement =CH<sub>2</sub> et celui à 132 ppm au groupement =CH- de la fonction pentényle.<sup>[45]</sup> Le signal caractéristique des groupements Cp est mesuré à 115ppm.<sup>[1]</sup> Et notamment, ce dernier signal est absent dans le polymère **PPTiCS-4**.

Les spectres RMN des échantillons **PAMTiCS-8** et **PAMTiCS-5** (fig.VI.11, b)) présentent les mêmes signaux caractéristiques du polymère **PPTiCS-13**, avec l'absence du pic à 36 ppm car la fonction allyle ne présente pas d'unité-Ti-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> mais -Ti-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Cette dernière unité peut être définie par les pics à 111ppm (=CH<sub>2</sub>), 104ppm (Ti-CH<sub>2</sub>), 137(-C(CH<sub>3</sub>)-) et 27ppm (CH<sub>3</sub>) à l'aide du spectre du **PAMTiCS-5**.<sup>[46]</sup>

Les spectres <sup>29</sup>Si RMN des polytitanocarbosilanes sont présentés sur la figure IV.12. Les spectres de la fig.IV.12 sont similaires pour les polymères aux rapports molaires de 13 à 4 et présentent trois signaux à -37, -12 et 9 ppm attribués aux unités C<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>SiH et SiC<sub>4</sub>. Les groupements hydrogénés sont majoritaires pour ces quatre polymères. Le polymère le plus riche en titane, **PPTiCS-1**, présente un spectre différent dont le signal attribué à l'unité SiC<sub>4</sub> est plus intense et plus large. Cette dernière analyse permet de mettre en évidence le caractère actif de la liaison Si-H en présence du précurseur de titane.

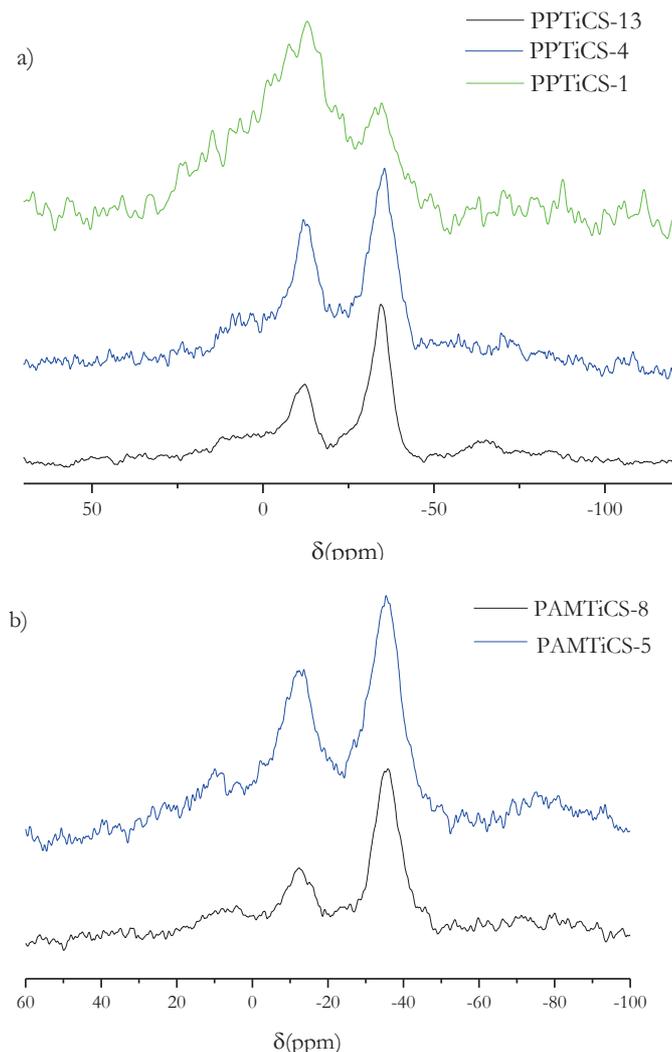


Figure IV.12 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS des polytitanocarbosilanes a) **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** et b) **PAMTiCS-8** et **PAMTiCS-5**

Les analyses par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ , ne nous permettent pas d'identifier la structure des polymères et la totalité des mécanismes réactionnels. La perspective envisagée est la poursuite de cette étude en RMN 2D proton-proton et proton-carbone afin d'obtenir les corrélations nécessaires définissant les structures des deux polymères.

#### IV.3.4 Conversion des polytitanocarbosilanes en céramique

Dans un premier temps, les polytitanocarbosilanes n'ont pas été mis en forme. Nous avons tout d'abord étudié leur comportement au cours de leur pyrolyse sous argon.

##### *i Comportement thermique des polytitanocarbosilanes*

L'étude du comportement thermique des matériaux a débuté par une analyse thermogravimétrique jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  sous argon. Les figures IV.13 et IV.14 présentent les courbes ATG des différents polymères.

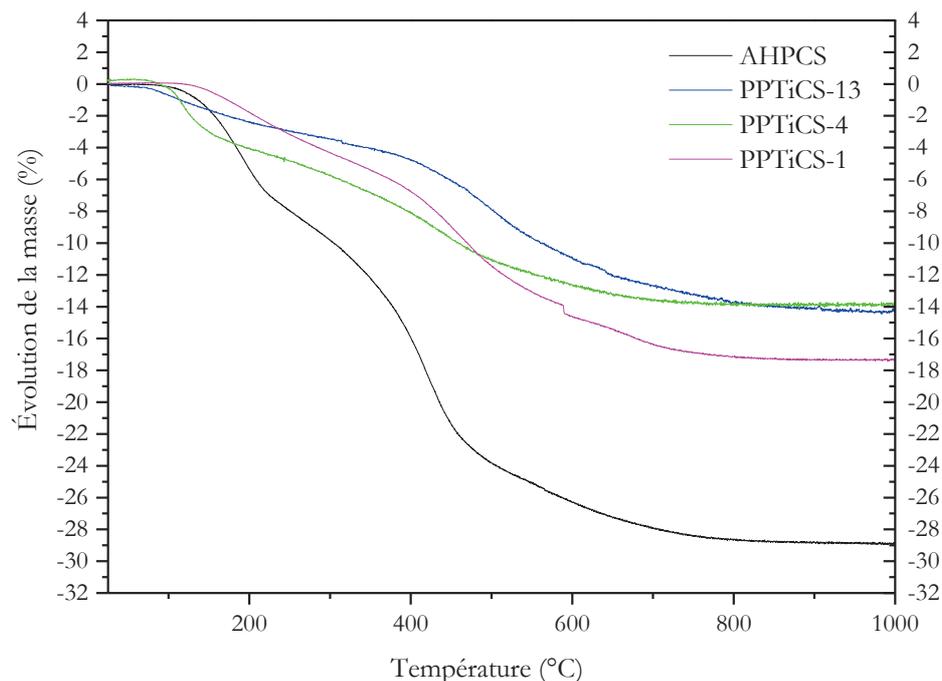


Figure IV.13 : Courbes ATG de l'AHPCS et des polytitanocarbosilanes **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1**

Les polytitanocarbosilanes **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** présentent des rendements céramiques élevés par rapport à celui de l'AHPCS (+12-15%) et relativement proches. En détail, les polytitanocarbosilanes sont stables jusqu'à 100°C, température à laquelle une perte de masse débute. A 400°C une perte de masse de 4-7% est enregistrée alors qu'elle est déjà de 15% pour l'AHPCS, ce qui rend compte de l'absence de dégagement d'oligomères à partir des polytitanosilazanes. Ceci tend à démontrer que les réactions de réticulation par hydrosilylation ont bien eu lieu pendant la synthèse et/ou ont lieu pendant la pyrolyse à basse température. Au-dessus de 400°C, cette différence est maintenue ce qui suggère que la principale différence en termes de comportement à la pyrolyse entre l'AHPCS et les polytitanocarbosilanes **PPTiCS-13**, **PPTiCS-4** et **PPTiCS-1** se fait en-dessous de 400°C. La plus forte perte de masse du polymère **PPTiCS-1** peut être due à l'évaporation du précurseur **Cp<sub>2</sub>TiP** n'ayant pas réagi.

Concernant les polytitanocarbosilanes **PAMTiCS-8**, **PAMTiCS-5** et **PAMTiCS-1** (fig. IV.14), une perte de masse en une étape est identifiée pour **PAMTiCS-8** et en deux étapes pour **PAMTiCS-5** et **PAMTiCS-1**. Comme pour l'étude précédente, la perte de masse des polytitanocarbosilanes augmente avec la diminution du rapport Si:Ti et la différence de perte de masse entre l'AHPCS et ces polytitanocarbosilanes se fait essentiellement à basse température. Le polymère **PAMTiCS-8** est stable jusqu'à 250°C avant de subir une perte de masse de 13.5% à

1000°C. Un rendement céramique de 86.5% est calculé. Les polymères **PAMTiCS-5** et **PAMTiCS-1** sont stables jusqu'à 100°C et présentent des rendements céramiques de 84%.

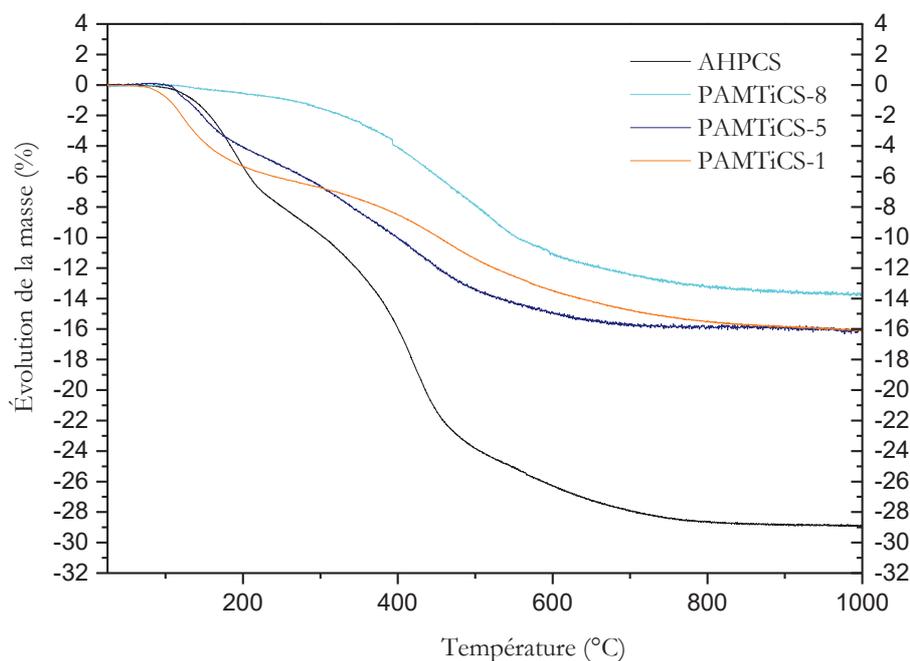


Figure IV.14 : Courbes ATG des polytitanocarbosilanes **PAMTiCS-8**, **PAMTiCS-5** et **PAMTiCS-1**

Afin d'étudier les mécanismes liés à la pyrolyse jusqu'à 1000°C, des intermédiaires réactionnels ont été isolés entre 200 et 1000°C à partir des polymères **PPTiCS-13** et **PPTiCS-1** et caractérisés par spectroscopie IR-TF.

#### ii Analyse IR-TF des intermédiaires réactionnels isolés jusqu'à 1000°C

La caractérisation a été faite par spectroscopie IR-TF et tous les spectres à 25, 200, 500, 800 et 1000°C sont présentés à la figure IV.15 ci-après.

Peu de changements structuraux sont observés en dessous de 200°C: toutes les bandes présentes dans les polymères **PPTiPS-X** se retrouvent dans le spectre de l'intermédiaire isolé à 200°C. Seule l'intensité de la bande attribuée aux liaisons Si-H diminue dans le polymère **PPTiPS-1**. C'est en total accord avec les données ATG qui ne montraient qu'une très faible perte de masse dans ce domaine de température. Au-dessus de 200°C, des changements structuraux s'opèrent : les bandes relatives à la vibration des liaisons Si-H ( $2100$  et  $940\text{cm}^{-1}$ ) continuent de diminuer en intensité, avec en parallèle celles des unités  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2=\text{CH}$ . Ces unités disparaissent dans le spectre du matériau isolé à 1000°C. Ces changements sont très semblables à ceux observés dans le spectre IR-TF de l'AHPCS et de ses intermédiaires réactionnels (chap. III) et nous conduisent à proposer que les polytitanocarbosilanes se décomposent thermiquement *via* un mécanisme multi-étapes radicalaire. A 1000°C, un solide noir est généré et le spectre IR-TF correspondant

identifie deux bandes larges caractéristiques du réseau SiC amorphe ( $780\text{ cm}^{-1}$ ). La seconde bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est souvent associée aux liaisons Si-O-Si mais aussi Ti-C. Les liaisons Ti-C se créent au-dessus de  $800^\circ\text{C}$  et sont identifiées à  $1000^\circ\text{C}$  dans le domaine  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ .

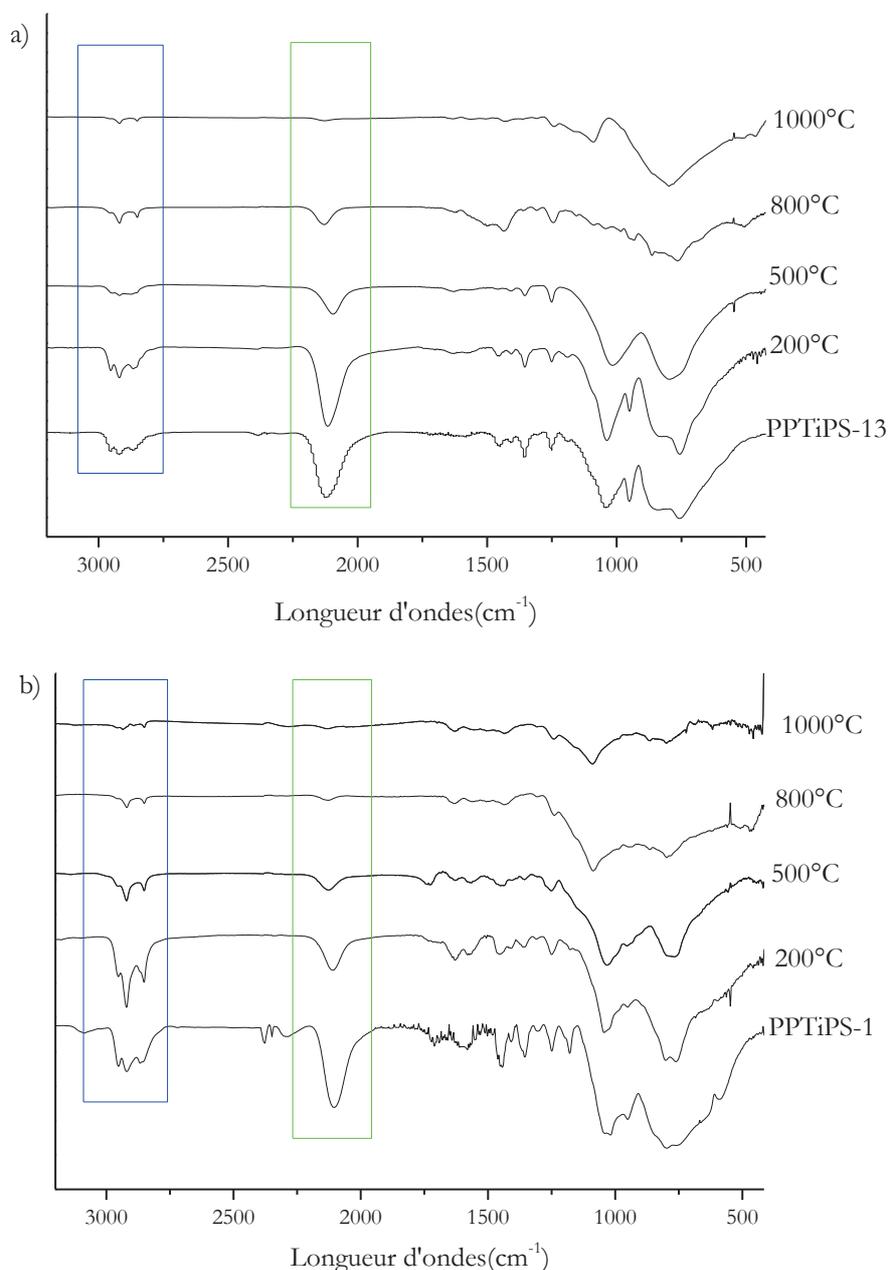


Figure IV.15 : Spectres IR-TF des polytitanocarbosilanes a) **PPTiPS-13** et b) **PPTiPS-1** jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$

#### IV.3.5 Étude en température des matériaux de $1000$ à $1600^\circ\text{C}$

Les échantillons obtenus à  $1000^\circ\text{C}$  à partir des polymères **PPTiCS-X** et **PAMTiCS-X** sont respectivement nommés **PSiCTiX<sub>10</sub>** et **AMSiCTiX<sub>10</sub>**. Ces matériaux sont globalement amorphes à cette température comme mis en évidence par les pics de diffraction diffus dans les

diffractogrammes RX de la figure IV.16 (a), avec comme exemple représentatif l'échantillon **PSiCTi1\_10**. Par rapport au chapitre III, il est intéressant de remarquer qu'aucune phase secondaire de type siliciure n'est présente dans ces matériaux.

Nous avons étudié l'évolution structurale de l'échantillon **PSiCTi1\_10** jusqu'à 1600°C et le diffractogramme de l'échantillon **PSiCTi1\_16** a été comparé à ceux des échantillons **PSiCTi4\_16**, **PSiCTi13\_16** et **AMSiCTi1\_16**.

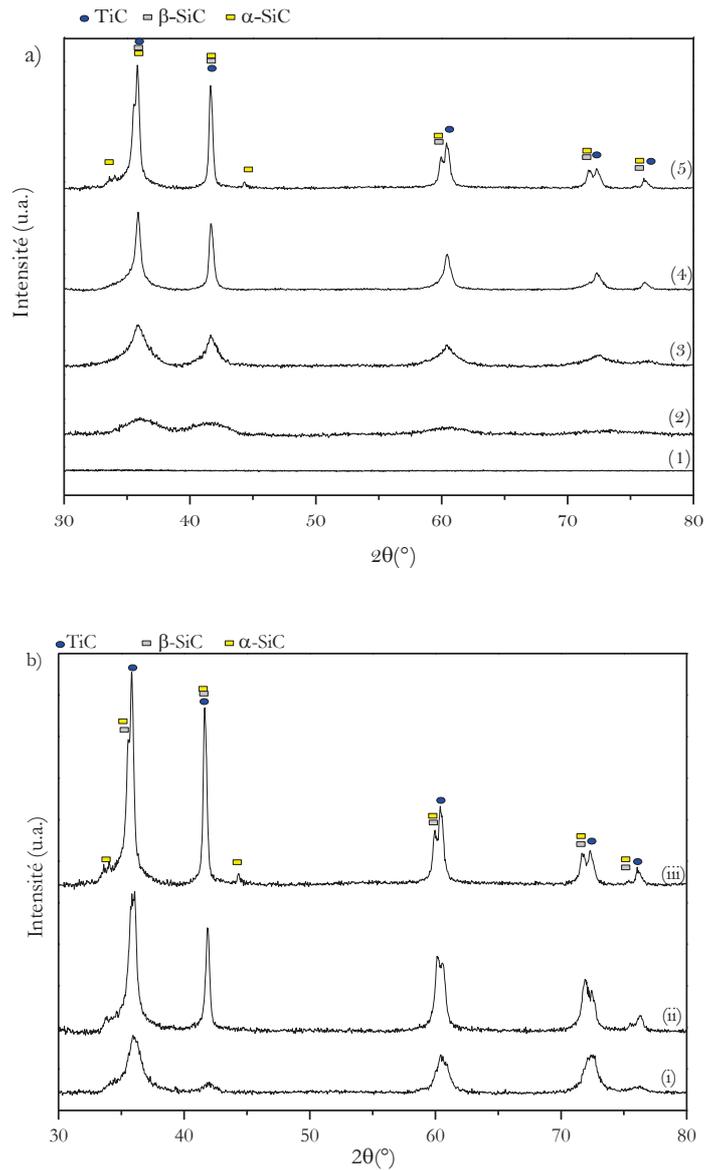


Figure IV.16 : Diffractogrammes RX des matériaux a) (1) **SiC1000**, (2) **PSiCTi1\_10**, (3) **PSiCTi1\_12**, (4) **PSiCTi1\_14**, (5) **PSiCTi1\_16** et b) (i) **PSiCTi13\_16**, (ii) **PSiCTi4\_16** et (iii) **PSiCTi1\_16**

L'augmentation progressive de la température induit d'abord une cristallisation des phases TiC puis SiC (phase  $\beta$ ) bien qu'il soit difficile de distinguer précisément les pics de diffraction de cette dernière phase (figure IV.16 (a)). Sur la figure IV.16 (b), le matériau **PSiCTi1\_16** est le plus cristallisé et fait apparaître les pics de diffraction de la phase cubique du TiC : à  $35.81^\circ$  (111),  $41.61^\circ$  (200),  $60.51^\circ$  (220), et  $72.31^\circ$  (113).<sup>[47]</sup> Il faut préciser que ces mêmes pics peuvent être attribués à la phase  $\beta$  du SiC ( $35.65^\circ$  (111),  $41.40^\circ$  (200),  $60^\circ$  (220), et  $71.78^\circ$  (311)). Il est intéressant de constater qu'à  $1600^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes RX présentent des rapports d'intensité très différents avec la mise en évidence de la phase  $\alpha$  du SiC à  $34.08^\circ$  (101) sous forme d'un épaulement à gauche du pic (111) du  $\alpha$ -SiC à  $35.65^\circ$  ainsi qu'à  $44.3^\circ$  (115) pour le seul matériau **PSiCTi1\_16**.

Dans ces conditions, nous avons réalisé des agrandissements autour des pics à  $60^\circ$  pour observer la cristallisation de ces deux phases après pyrolyse à  $1600^\circ\text{C}$  sur les matériaux **PSiCTi13\_16**, **PSiCTi4\_16** et **PSiCTi1\_16** (fig. IV.17)

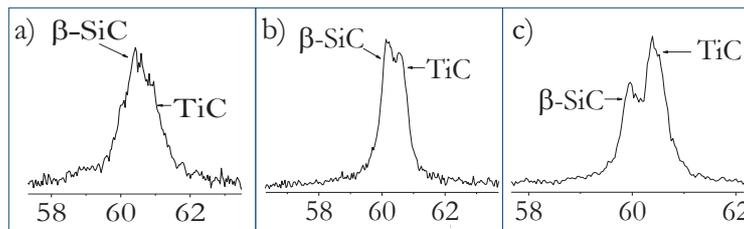


Figure IV.17 : Diffractogrammes RX de  $2\theta=58$  à  $62^\circ$ , des matériaux (a) **PSiCTi13\_16**, (b) **PSiCTi4\_16** et (c) **PSiCTi1\_16**

Le dédoublement des pics de diffraction autour de  $60^\circ$  des échantillons **PSiCTi-13**, **PSiCTi-4** et **PSiCTi-1** et leurs différents rapports d'intensité, permettent une attribution du pic à  $60.4^\circ$  à la phase TiC. La diminution du rapport Si :Ti provoque l'augmentation en intensité de ce pic de diffraction.

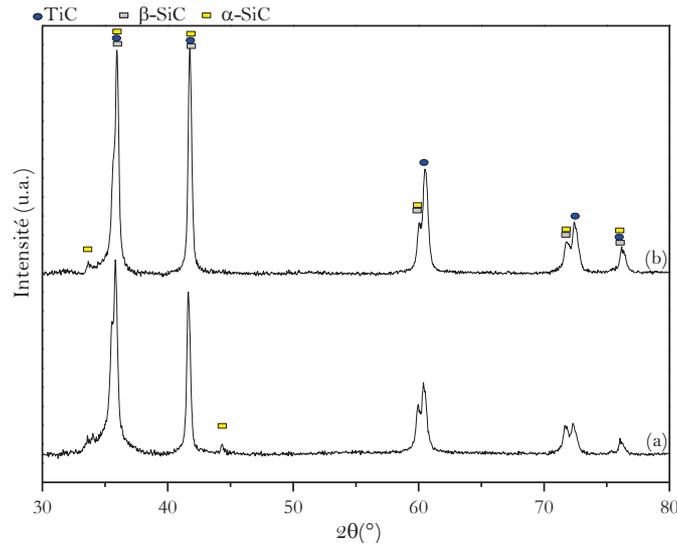


Figure IV.18 : Diffractogrammes RX des matériaux (a) **PSiCTi1\_16** et (b) **AMSiCTi1\_16**

Les diffractogrammes RX des matériaux **PSiCTi1\_16** et **AMSiCTi1\_16** (fig.IV.18) sont similaires avec cependant une cristallisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  SiC plus avancée pour le **PSiCTi1\_16**.

Des observations en microscopie électronique en transmission vont être menées sur ces matériaux pour approfondir nos observations nano-/microstructurales.

#### IV.3.6 Élaboration de monolithes

Afin de tester la fonctionnalité des (nano)composites, les polytitanocarbosilanes de type **PPTiCS-13** et **PPTiCS-1** et **PAMTiCS-1** ont été mis en forme par pressage à chaud dans leur domaine de plasticité. Le pressage uniaxial a été réalisé à une température de 110°C pour des pièces d'un diamètre de 1cm et 2cm.

Deux pièces **PSiCTi-1\_14** et **PSiCTi-1\_16** ont été élaborées en suivant le cheminement de la figure IV.19.

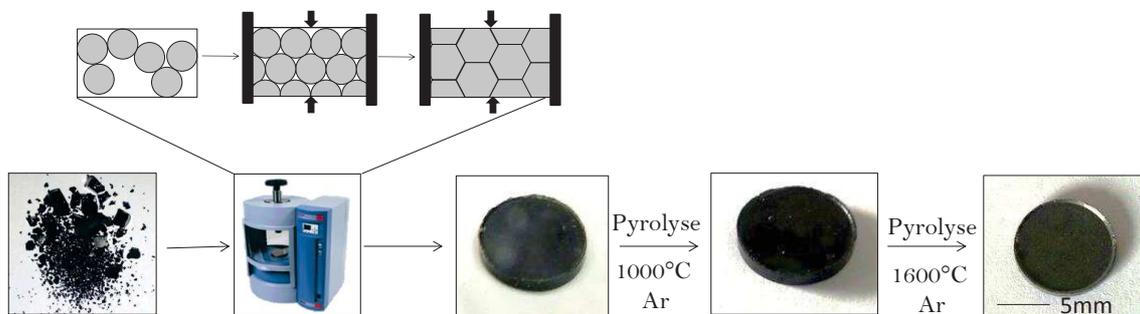


Figure IV.19 : Elaboration des pièces **PSiCTi-1\_14** et **PSiCTi-1\_16**

Tout d'abord et pour faire le lien avec le chapitre III, les (nano)composites ont été testés en implantation d'hélium en vue d'une application comme matériau de structure entrant dans la

composition des gaines à combustible nucléaire. Les matériaux sont analysés avant et après implantation d'hélium dans les mêmes conditions que celles présentées au chapitre III.

Dans la présente étude, les échantillons **PSiCTi-1\_14** et **PSiCTi-1\_16** ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB, (Fig.IV.20 (a) et (b)) et pour confirmer les résultats issus des poudres, par diffraction des rayons X (fig. IV.21) et spectroscopie Raman (fig. IV.22).

A l'issue de l'élaboration à 1400°C et 1600°C, les matériaux sont relativement denses et ne présentent que peu de porosité ouverte comme observé sur les images MEB (Fig.IV.20 (a) et (b)) à différents grossissements.

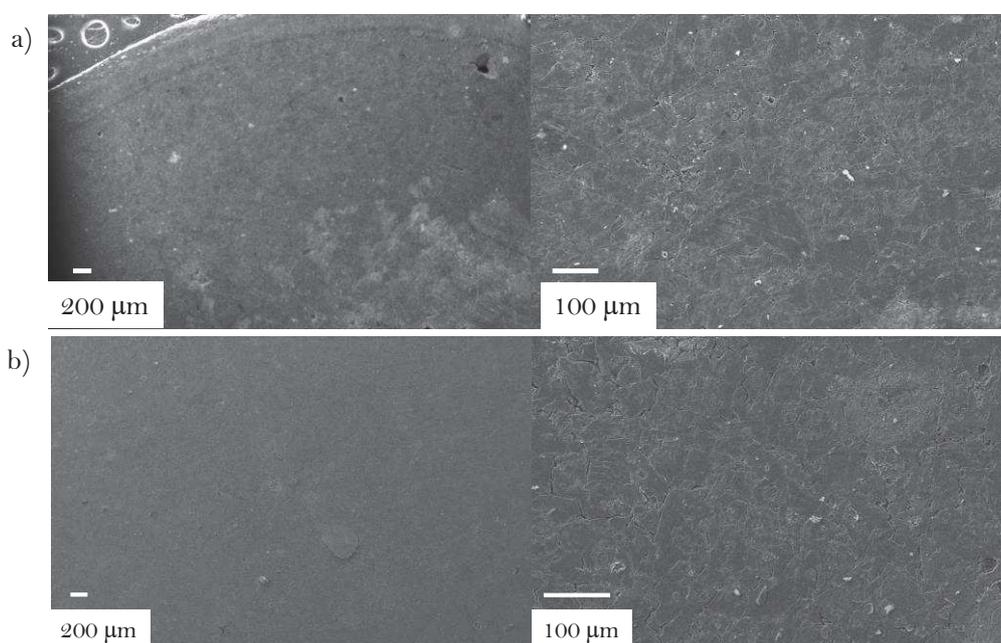


Figure IV.20 : Images MEB des matériaux a) **PSiCTi-1\_14** et b) **PSiCTi-1\_16**

L'analyse par diffraction des rayons X (fig. IV.21) confirme les analyses DRX réalisées sur poudres : les diffractogrammes identifient les pics attribués aux phases cubiques TiC et  $\beta$ -SiC confondus à 1400°C, et distinctes à 1600°C avec la présence d'une troisième phase,  $\alpha$  du SiC à 34.08° sous forme d'un épaulement à gauche du pic le plus intense.

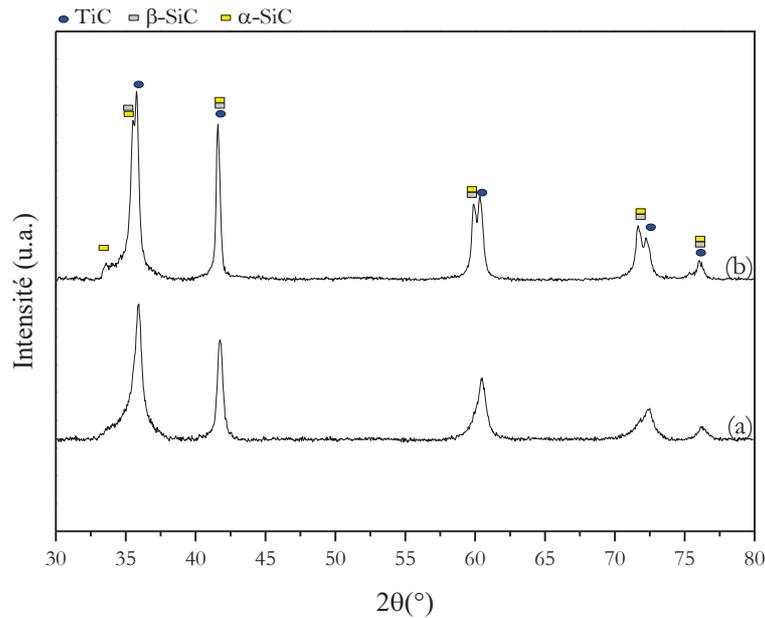


Figure IV.21 : Diffractogrammes des pièces a) **PSiCTi-1\_14** et b) **PSiCTi-1\_16**

Sur la figure IV.22 (a), le spectre Raman du matériau **PSiCTi-1\_16** présente les signaux du carbone libre à 1320 et 1596  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux pics respectifs D et G.

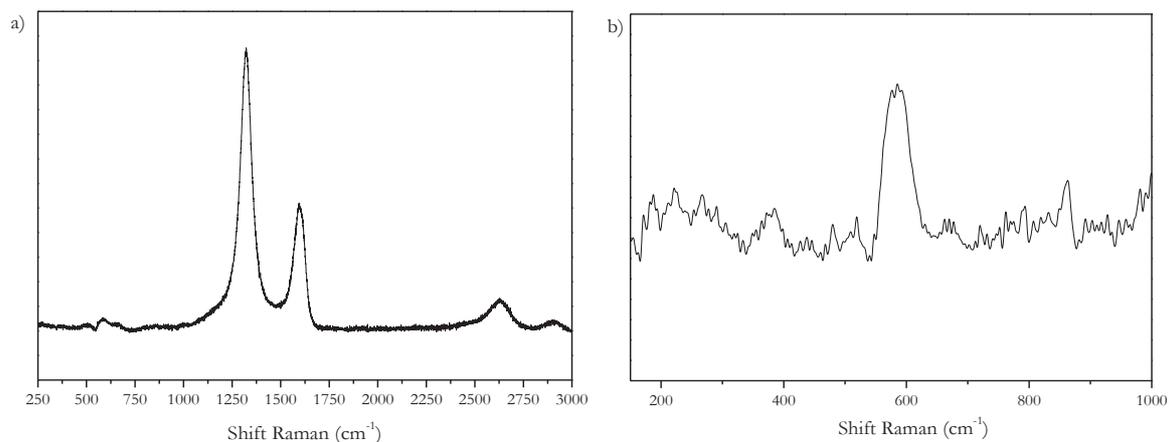


Figure IV.22 : Spectres Raman de l'échantillon **PSiCTi-1\_16** entre 250 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  et entre 175 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

De plus, deux signaux aux modes 2D et D, à 2624 et 2904  $\text{cm}^{-1}$  sont propres à la présence de graphite. Les bandes d'absorption caractéristiques du TiC sont mal résolues, sur le spectre figure IV.22 (b). Il est possible de distinguer les bandes caractéristiques de cette phase aux alentours de 260, 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$ . La bande observable autour de 900  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable au SiC cristallin.

*i. Implantation d'ions hélium (Collaboration avec Pprime, Dr. Marie-France Beaufort)*

L'intérêt de tester les matériaux par implantation hélium a été expliqué dans le chapitre III. Les échantillons ont été implantés avec des ions hélium He à 50keV avec une fluence de  $10^{17} \text{cm}^{-2}$ . La figure IV.23 présente les pièces **PSiCTi1\_14** et **PSiCTi1\_16** avant (fig. IV.23 (a)) et en fin

d'implantation d'ions (fig.IV.23 (b)). Les deux matériaux ne présentent pas de défauts visibles à l'échelle macroscopique prouvant à nouveau le rôle du titane dans la tenue du matériau par rapport au SiC que nous avons étudié dans le chapitre III.

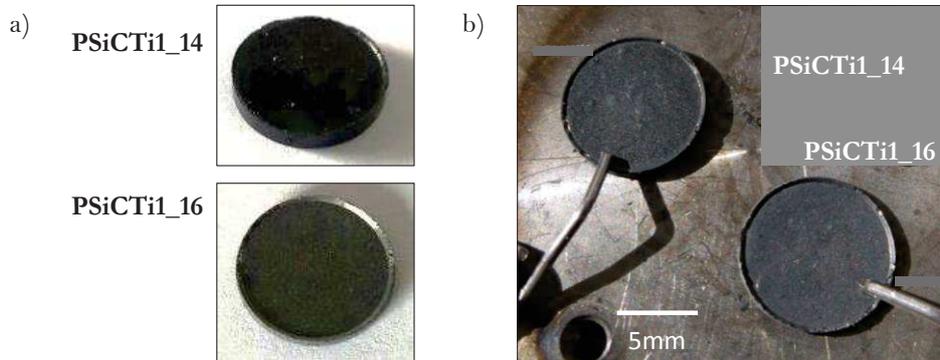


Figure IV.23 : Images des **PSiCTi-1\_14** et **PSiCTi-1\_16** avant (a) et après (b) implantation d'He (50keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Les matériaux élaborés dans le chap. III ne présentaient que très peu de cloques, de fissures ou encore d'exfoliation en surface de l'échantillon en comparaison des mêmes échantillons avant implantation hélium démontrant la bonne durabilité de ces matériaux sous hélium. Les images MEB de la figure IV.24 semblent démontrer une meilleure durabilité des échantillons **PSiCTi1\_14** et **PSiCTi1\_16** non seulement par rapport au SiC mais aussi par rapport aux (nano)composites du chapitre III. Aucun défaut n'est observable en surface des matériaux.

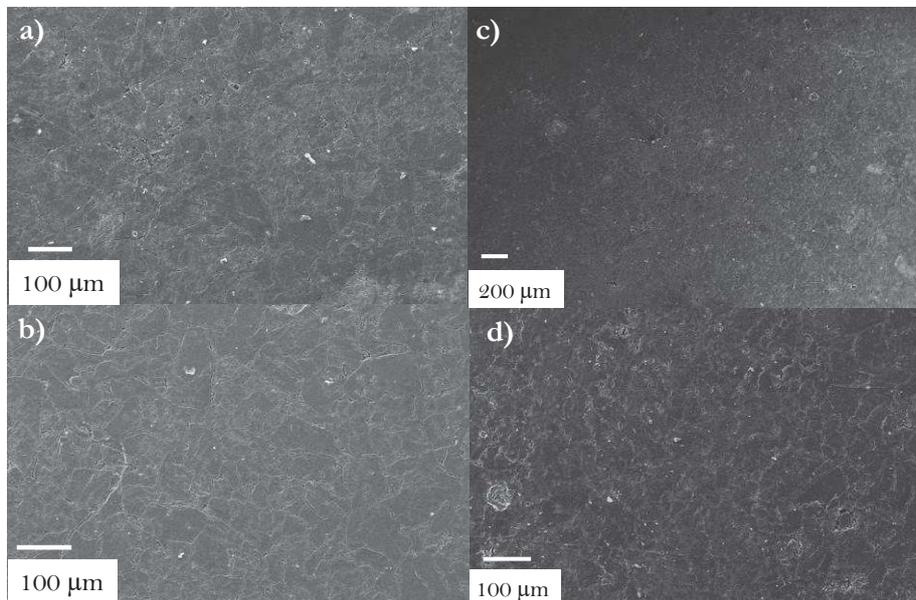


Figure IV.24 : Images MEB des surfaces des pièces **PSiCTi-1\_14**, a) avant et b) après implantation et **PSiCTi-1\_16**, c) avant et d) après implantation (50keV/25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Les figures IV.25 et IV.26 présentent l'étude par diffraction RX et par spectroscopie Raman du matériau **PSiCTi-1\_16** à la suite de l'implantation d'ions. L'observation de ces diffractogrammes

indique une modification de la cristallinité par la diminution de l'intensité des pics de diffraction des phases cubiques TiC et SiC en simultanée. L'implantation d'hélium initie donc une légère amorphisation de ces phases qui ne semble pas atteindre la phase hexagonale SiC. Sur le spectre Raman (Fig. IV.26 (b)), la structure cristalline du SiC dans le matériau **PSiCTi1\_16** endommagé est représentée par les bandes à 758 et 885  $\text{cm}^{-1}$ , et les prémices d'une dissociation des liaisons Si-C se traduisent par la création de liaisons Si-Si attribuées aux bandes à 209  $\text{cm}^{-1}$  et autour de 530  $\text{cm}^{-1}$  et par le début d'une structure désordonnée des liaisons C-C représentée par les bandes à 1317 et 1576  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, cette dernière bande située à 1591  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de la fig. IV.26 (a) du matériau **PSiCTi1\_16** avant implantation hélium se déplace vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ , position caractéristique de la dissociation du SiC. Par ailleurs, les bandes caractéristiques du graphite autour de 2630 et 2900  $\text{cm}^{-1}$  ont disparu. De plus contrairement au spectre (a), le spectre (b) du matériau endommagé permet d'observer la présence de la phase TiC par les bandes situées à 257, 405 et 600  $\text{cm}^{-1}$ .

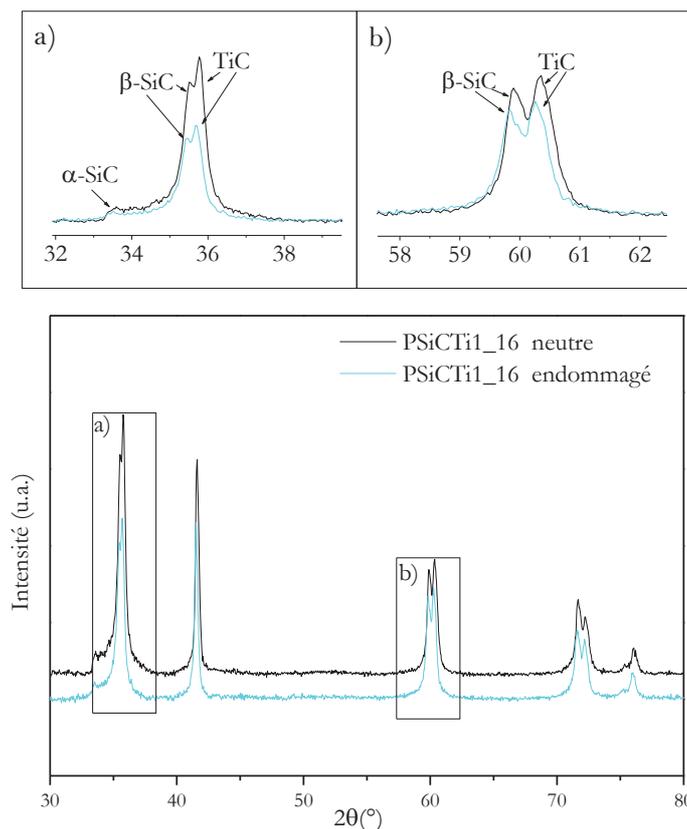


Figure IV.25 : Diffractogrammes RX du matériau **PSiCTi1\_16** avant et après implantation He (50keV/25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

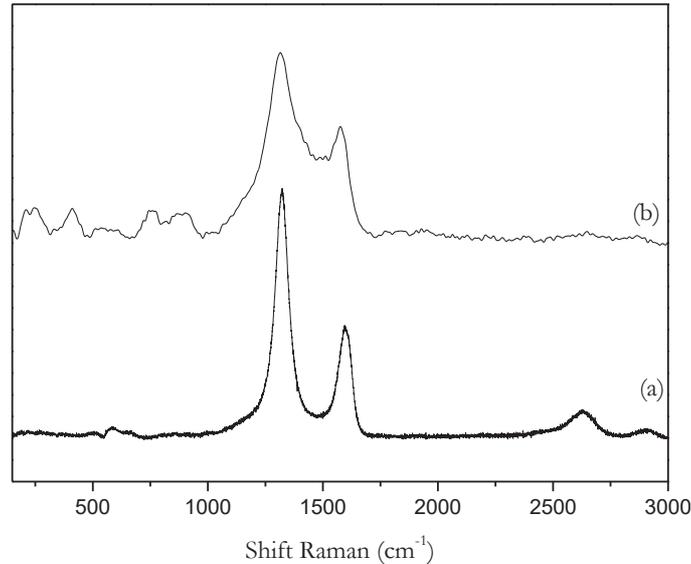


Figure IV.26 : Spectres Raman du matériau **PSiCTi-1\_16** (a) neutre et (b) endommagé par implantation He (50keV à 25°C/fluence  $1.10^{17} \text{ cm}^{-2}$ )

Il semblerait donc que les (nano)composites obtenus ici présentent une meilleure stabilité que les nanocomposites obtenus à partir de NPs Ti (chap. III) sans doute en raison de l'absence de phases secondaires de type siliciures métalliques par exemple et par la présence de SiC cristallin. Cependant, ces matériaux devront faire l'objet d'une étude plus poussée afin d'appréhender plus profondément les dommages causés par l'implantation. Des analyses par microscopie électronique à transmission à haute résolution seront réalisées après une préparation de lames creusées dans le matériau par la technique de faisceau d'ions focalisé FiB.

Les (nano)composites TiC/SiC proposent potentiellement d'autres propriétés intéressantes. En effet, le carbure de silicium (SiC) offre des propriétés thermostructurales appropriées pour les composants de base des récepteurs dans les centrales thermiques solaires à concentration fonctionnant à 900-1000°C. Cependant, il possède une mauvaise sélectivité induisant d'importantes pertes optiques. Les carbures/nitrures métalliques du groupe IV ont une excellente sélectivité mais s'oxydent aux températures visées. Une des idées que nous avons proposées dans cette thèse était de disperser ces carbures/nitrures métalliques du groupe IV dans une matrice SiC. Ici, nous proposons une étude préliminaire sur les nanocomposites TiC/SiC (sous forme de pièces denses). L'idée majeure est de maximiser la sélectivité optique du SiC dans la région du spectre solaire par l'encapsulation de nanocristaux TiC dans la matrice SiC.

Les mesures de réflectance par Infrarouge et UV-visible sont nécessaires à la détermination de l'émissivité et de l'absorptivité solaire de ces matériaux. Elles sont étudiées dans ce paragraphe.

Pour cela, des pièces **PSiCTi-10\_14**, **PSiCTi-1\_14** et **AMSiCTi-1\_14** ont été élaborées et une photographie des pièces **PSiCTi-10\_14** et **PSiCTi-1\_14** est donnée sur la Fig. IV.27.



Figure IV.27 : photographique des pièces **PSiCTi-10\_14** (1) et **PSiCTi-1\_14** (2)

*ii. Propriétés optiques (Collaboration avec ICSM, Dr. Xavier Deschanels)*

La mise en forme de pièce est nécessaire pour l'étude des propriétés optiques des polytitanocarbosilanes. La propriété des surfaces absorbantes réside dans la faculté de pouvoir convertir le rayonnement solaire incident en énergie thermique. De ces matériaux sont attendus une bonne stabilité thermomécanique ainsi qu'une bonne sélectivité spectrale à des températures requises. La sélectivité spectrale est définie comme l'aptitude d'un matériau à absorber un maximum d'énergie du rayonnement solaire incident tout en minimisant ces pertes par radiation dans l'IR. Pour caractériser cette propriété, il est commode de raisonner en termes de réflectance ( $R\%$ ). La réflectance désigne le rapport du flux lumineux réfléchi sur le flux lumineux incident. Comme le montre la figure IV.28, les radiations solaires au niveau du sol s'étendent entre 250 et 2500 nm tandis que la grande partie des radiations thermiques se situent dans le domaine infrarouge (IR) (au-delà de 2500 nm). Un comportement optique sélectif idéal se traduit donc par une grande absorbance dans la région du spectre solaire et une faible émissivité dans la région des radiations thermiques, ce qui implique une réflectance nulle dans la première gamme et de 1 dans la seconde (Figure IV.28).

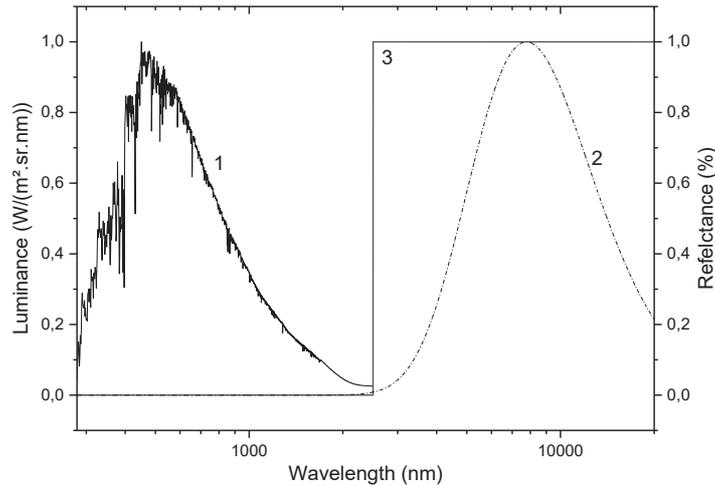


Figure IV.28 : 1) Spectre solaire, 2) Spectre de radiation du corps noir à 100°C et 3) Réflectance d'un absorbeur sélectif idéal <sup>[48]</sup>

Il existe un grand nombre de candidats pour les surfaces sélectives tels que le carbone, le cuivre ou encore l'aluminium. Une surface sélective absorbe et retient une forte quantité d'énergie solaire alors qu'une surface non sélective la perd en grande quantité par radiation. Les absorbeurs sélectifs performants présentent une absorbance  $\alpha$  aussi élevée que 0.95 et une émissivité  $\epsilon$  faible en dessous de 0.1. Des mesures de réflectance par Infrarouge et UV-visible ont donc été réalisées à 25°C sur quatre matériaux dont le carbure de silicium élaboré à 1000°C à partir de l'AHPCS utilisé comme référence et les (nano)composites des pièces **PSiCTi10\_14**, **PSiCTi1\_14** et **AMSiCTi1\_14**. Les courbes relatives aux échantillons sont présentées sur la figure IV.29. Le profil des courbes établies en fonction de la réflectance et de la longueur d'onde décrit un profil caractéristique d'une surface sélective. <sup>[48,49]</sup> Le profil de la courbe du matériau **PSiCTi-10\_14** est proche de celui caractéristique du SiC. En augmentant la quantité de TiC dans le matériau **PSiCTi1\_14**, au-delà de la longueur d'onde de coupure (proche de 2 $\mu$ m), la réflectivité augmente et tend vers un profil caractéristique du carbure de titane, notamment mesuré dans les travaux de Coulibaly *et al.* et présenté sur la figure IV.30. <sup>[48]</sup>

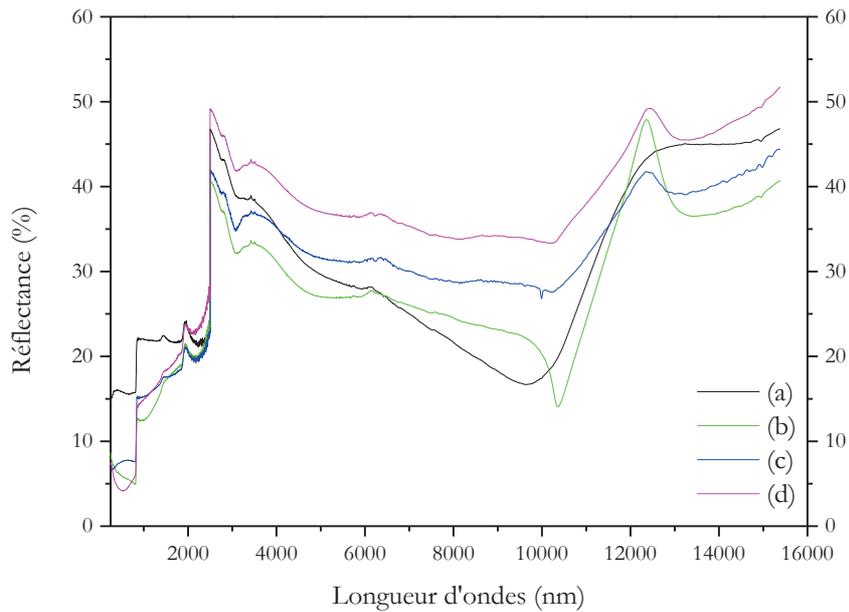


Figure IV.29 : Courbes de réflectances des matériaux (a) SiC, (b) **PSiCTi-10\_14**, (c) **PSiCTi-1\_14** et (d) **AMSiCTi-1\_14**

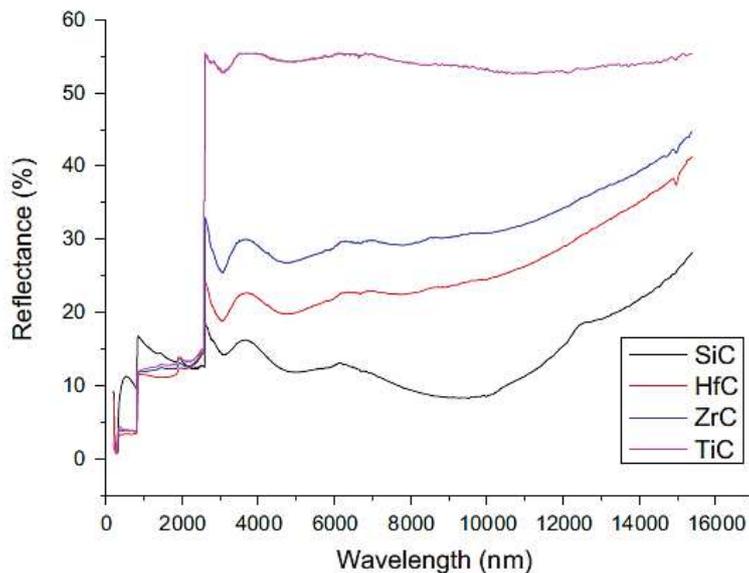


Figure IV.30 : Mesures des réflectances des matériaux SiC, TiC, ZrC et HfC<sup>[48]</sup>

Le matériau **AMSiCTi-1\_14** présente le profil le plus intéressant mais cette interprétation ne suffit pas, la détermination des valeurs  $\alpha$  et  $\epsilon$  est essentielle. D'après les courbes, l'intégration de la réflectance dans l'UV rapportée au spectre d'éclairement solaire permet de calculer l'absorbance  $\alpha$ . Ce coefficient permet donc de quantifier l'efficacité d'un revêtement sur la plage de longueur d'onde de 200 et 2500 nm, plage sur laquelle l'intensité du spectre solaire est la plus importante. Si sa valeur est proche de zéro cela signifie que le revêtement réfléchit une très forte

partie du rayonnement solaire, et *a contrario* si elle est proche de 1, le revêtement est très absorbant.

L'émissivité thermique permet de caractériser le comportement radiatif d'un matériau dans le domaine de l'infrarouge. L'émissivité  $\epsilon$ , concerne principalement la plage de longueurs d'ondes  $3 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ . Si l'on considère un matériau, le flux de rayonnement  $L_\lambda$  qu'il émet par sa surface peut aisément être comparé à celui  $L_{0,\lambda}$  qu'émettrait un corps noir.

$$\epsilon = \frac{L_\lambda}{L_{0,\lambda}} = \frac{\text{luminance du corps réel}}{\text{luminance du corps noir}} \quad \text{Éq.8}$$

Les valeurs d'absorbance  $\alpha$  et d'émissivité  $\epsilon$  ont été calculées à l'aide du logiciel de calcul formel Mathematica et sont présentées dans le tableau IV.4 ci-dessous pour les trois matériaux et le carbure de silicium SiC utilisé comme référence.

Matériaux	Émissivité $\epsilon$	Absorbance $\alpha$
SiC	0.7083	0.8180
<b>PSiCTi-10_14</b>	0.7159	0.9064
<b>PSiCTi-1_14</b>	0.6728	0.8895
<b>AMSiCTi-1</b>	0.6181	0.9051
SiC*	0.75	0.88
TiC*	0.46	0.93

\*Valeurs bibliographiques

Tableau IV.4 : Valeurs d'absorbance  $\alpha$  et d'émissivité  $\epsilon$  pour les matériaux SiC, **PSiCTi-10\_14**, **PSiCTi-1\_14** et **AMSiCTi-1\_14**

La valeur de l'absorbance se rapproche de 95% ce qui est attendu pour une surface sélective performante. L'émissivité est élevée et dépend de la morphologie de la surface. La surface des pièces n'a pas été polie au préalable. D'autres facteurs liés à la structure électronique des matériaux peuvent contribuer au phénomène d'absorption et donc influencer la réflectivité.<sup>[50]</sup> De plus, les mesures ont été effectuées à température ambiante, ces premières données restent donc prometteuses. Le carbone libre identifié par Raman (fig.IV.26) peut améliorer l'absorbance dans l'UV visible du fait de sa couleur noire, mais cette amélioration se fait au détriment de la tenue en atmosphère oxydante. La pièce de carbure de silicium est une pièce de couleur grise avec éclat métallique. Cette caractéristique explique sa faible absorbance dans l'UV visible traduisant une valeur faible d'absorbance  $\alpha$ . Le fait d'introduire du carbure de titane et du carbone libre

obscurcit le matériau et permet d'augmenter l'absorbance tout en favorisant la réémission du rayonnement plus faible après absorption en comparaison du carbure de silicium. Les matériaux **PSiCTi-10\_14**, et **AMSiCTi-1\_14** présentent une couleur plus foncée que celle de **PSiCTi-1\_14**, entraînant des valeurs  $\alpha$  plus élevées. En effet, les deux pièces **PSiCTi-10\_14**, et **AMSiCTi-1\_14** ont été élaborées avec une quantité inférieure de polymères et présentent une densification peut être plus grande, ainsi qu'une surface plus lisse et plus brillante que le matériau **PSiCTi-1\_14**. Par ailleurs, l'émissivité est plus faible avec une valeur de 0,6728 pour le matériau **PSiCTi-1\_14** en comparaison au matériau **PSiCTi-10\_14**. Cette grandeur peut être influencée cette fois-ci par la présence de titane en quantité plus importante au sein du matériau **PSiCTi-1\_14**. Enfin, il faut préciser que le pressage des polytitanocarbosilanes n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. Par conséquent, la densité des matériaux finaux n'est pas optimisée. La porosité ainsi que la rugosité de surface sont autant de paramètres influençant les propriétés optiques des matériaux. Cependant, nous pouvons constater une influence assez nette de la présence de TiC dans le SiC pour les valeurs d'absorbance  $\alpha$  et d'émissivité  $\varepsilon$ . Pour ces raisons, cette étude a fait l'objet d'un dépôt de projet ANR (CARAPASS avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, Marcoule), le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, Limoges), l'institut PROcédé, Matériaux et Energie Solaire (PROMES, Perpignan/Odeillo) et le Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM<sup>2</sup>, Nancy).

## IV.4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la chimie des systèmes Si-C-Ti synthétisé à partir de précurseur dit à « source unique ». La première partie a consisté à préparer des (nano)composites TiC/SiC par réaction directe entre les dichlorures de titanocène et l’AHPCS. Le comportement à la pyrolyse du produit obtenu ne permettait pas cependant d’élaborer des matériaux massifs pour les applications envisagées. Par conséquent, l’objectif premier a été la synthèse de nouveaux précurseurs de titane par réaction de dichlorure de titanocène et d’organomagnésiens. L’idée était alors de faire réagir ces précurseurs *via* leur fonction pentényles et allyles avec les unités SiH de l’AHPCS, précurseur SiC. L’analyse par IR-TF de ces intermédiaires réactionnels a permis d’identifier des composés présentant des groupements cyclopentadiènes ainsi que des groupements aliphatiques conjugués. A partir d’une étude bibliographique, il semblerait que le titane se trouve sous un état d’oxydation différent (+III) comparé au dichlorure de titanocène (+IV). Ces intermédiaires réactionnels ont alors été additionnés à l’AHPCS et nous avons étudié par spectroscopie IR-TF et RMN solide le mécanisme réactionnel. Des réactions entre les groupements SiH du polymère et les groupements aliphatiques des précurseurs métalliques ont bien été mises en évidence à travers notamment l’identification d’unités  $\text{Ti}-(\text{CH}_2)_x\text{-Si}$ . Ces polytitanocarbosilanes présentent des rendements céramiques élevés, supérieurs à 80% comme mesurés à 1000°C et des matériaux amorphes sont obtenus à cette température. L’évolution de leur structure à haute température sous argon a révélé la croissance du carbure de titane TiC cubique jusqu’à 1400°C de telle sorte qu’un (nano)composite TiC/SiC à matrice globalement amorphe est obtenu. Au-dessus de 1400°C, les phases cubiques et hexagonales de SiC sont identifiées.

Pour étudier la multifonctionnalité de ces (nano)composites, des structures massives ont été élaborées. Le contrôle des paramètres de pressage à chaud et de pyrolyse, nous a permis l’élaboration de pièces de diamètres variant entre 1 et 2cm, essentielles pour l’étude des performances de ces matériaux en tant que matériaux de structure ou de surface sélective. Les premières études des pièces sous implantation d’ion hélium à 50keV et à une fluence de  $10^{17} \text{ cm}^2$ , ont révélé une meilleure tenue du matériau en comparaison des systèmes étudiés au chapitre III. Une analyse en profondeur est attendue afin de suivre les dommages au sein du matériau. Dans un tout autre domaine, ces (nano)composites présentent également un potentiel en tant que récepteur pour la conversion des rayonnements solaires. Densifier le matériau et obtenir une surface plus lisse et plus brillante sont les paramètres clés pour optimiser ces matériaux.

- [1] Z. Yu, "Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics", *Ceramics International*, 20013, 39, p.3999–4007
- [2] P. Amoros, "Synthesis and characterization of SiC/MC/C Ceramics (M= Ti, Zr, Hf) starting from totally non oxidic precursor", *Chem. Mater.*, 2001, 14, p.1585-1590
- [3] Z.Yu, "Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp2ZrCl2 hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites", *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2012, 32, p.1291-1298
- [4] M.-S. Cho, "Synthesis, catalytic Si-Si dehydrocoupling, and thermolysis of polyvinylsilanes [CH<sub>2</sub>CH(SiH<sub>2</sub>X)]<sub>n</sub> (X=H, Ph)", *J. Organomet. Chem.*, 2003, 685, p.99-106
- [5] C. Aitken, "Polymerization of primary silanes to linear polysilanes catalyzed by titanocene derivatives". *J. Organomet. Chem.* 1985, 279, C11–C13.
- [6] B.H Kim, "Dehydrocoupling, redistributive coupling, and addition of main group 4 hydrides", *Adv. Organomet. Chem.* 2005, 52, p.143–174.
- [7] J.Y. Corey, "Dehydrocoupling of hydrosilanes to polysilanes and silicon oligomers: A 30 year Overview", *Adv. Organomet. Chem.* 2004, 51, p.1–52.
- [8] G.M. Gray, "Synthesis of polysilanes by new procedures: Part 2 catalytic dehydropolymerisation of hydrosilanes", In *Silicon-Containing Polymer*; Jones, R.G., Ando, W., Chojnowski, J., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, the Netherlands, 2000, p.401–418
- [9] J.F. Harrod, "Catalysis of reactions of Si-H by titanocene and its derivatives", *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 206–207, p.493–531
- [10] V.B. Pukhnavich, "Dehydrocondensation of organylsilanes giving Si–Si bonds", *Russ. Chem. Rev.*, 2000, 69, 137–151
- [11] J.A. Reichl, "Recent progress in transition metal-catalyzed reactions of silicon, germanium, and tin", *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, 43, p.197–265
- [12] F. Gauvin, "Catalytic dehydrocoupling: A general strategy for the formation of element-element bonds", *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, 42, p.363–405
- [13] T. Imori, "The influence of catalyst structure on the dehydropolymerization of Phenylsilane", *Polyhedron*, 1994, 13, p.2231–2243
- [14] T.D. Tilley, "The coordination polymerization of silanes to polysilanes by a "σ-bond metathesis" mechanism., Implications for linear chain growth", *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, p.22–29
- [15] Y. Mu, "Catalytic dehydrocoupling: A general method for the formation of element-element bonds", *Polyhedron*, 1991, 10, p.1239–1245
- [16] J. Y. Corey, "Dehydrogenative coupling reactions of hydrosilanes", In *Advances in Silicon Chemistry*; JAI Press Inc.: Greenwich, CT, UK, 1991; Volume 1, p. 327–387
- [17] , T.D. Tilley, "Mechanistic aspects of transition-metal catalyzed dehydrogenative silane coupling reactions", *Comments Inorg. Chem.*, 1990, 10, p.37–51
- [18] T. Takahashi, "Titanocene-Catalyzed Regioselective syn-Hydrosilation of Alkynes", *Org. Lett.*, 5, 2003, 19, p.3479-3481
- [19] M. Horacek, "Reactivity of SiMe<sub>2</sub>H substituents in permethylated titanocene complexes: dehydrocoupling and ethane hydrosilylation", *Organometal.*, 27, 2008, p. 2635–2642
- [20] T. Takahashi, "Zirconium-catalyzed highly regioselective hydrosilation reaction of alkenes and x-ray structures of silyl(hydrido)zirconocene derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p.8564–8566
- [21] H.G.Woo, "Dehydrogenative polymerization of silanes to polysilanes by zirconocene and hafnocene catalysts. A new polymerization mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* 111(1989)8043–8044
- [22] J.Y.Corey, "Reactions of hydrosilanes and olefins in the presence of Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>/BuLi", *Organomet.*, 11, 1992, p.672–683
- [23] Z.J.Yu, "Preparation of a liquid boron-modified poly-carbosilane and its ceramic conversion to dense SiC ceramics", *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22, p.2409–2414
- [24] Nichia corp., "titanocene dichloride", technical date, 2010

- [25] S. Beck, “ $\alpha$ -Zirconium phosphonates as new supports for metallocene catalysts”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, 220, 2, p.275-284
- [26] D. Bianchini, “Vibrational spectra of silsesquioxanes impregnated with the metallocene catalyst bis(Z5- cyclopentadienyl)zirconium(IV)dichloride”, *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68, p.956–969
- [27] A. Flamini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 454
- [28] W. Skupinski, *J. Organomet., Chem.*, 1981, 220, 39
- [29] W. A. Fowles G., *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1920
- [30] N. N. Greenwood, “Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds”, a specialist periodical report, volume 5, 1971, p.346
- [31] J.Y. Corey, “Reactions of symmetrical and unsymmetrical disilanes in the presence of  $Cp_2MCl_2/nBuLi$  (M=Ti, Zr, Hf)”, *J. Organomet., Chem.*, 1996, 521, p.75-91
- [32] A. M. Hendrix, “Allyldicyclopentadienyltitanium (III) and (II) (dimethylallyl homologues” *J. Organometal. Chem*, 8, 1967, p. 115-128
- [33] H. P. Fritz, *Advances in Organometal. Chem.*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1964, p. 239
- [34] J. Kapitan, “Theoretical Modeling of Magnesium Ion Imprints in the Raman Scattering of Water”, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, p.3574–3582
- [35] A. S. Atavin, “Complex formation in the reaction of 1,3-dioxolanes with Grignard reagent”, UDC 541.49 + 542.957.2 + 547.729.7, p.2458-2462
- [36] H. P. Fritz, *Chem. Ber.*, 1961, 94, p.1217
- [37] B. Smith, “Infrared Spectral Interpretation”, CRC Press, 1999
- [38] B. Atuart, J. Wiley & Sons, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, Ltd., 2004
- [39] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach”, in Encyclopedia of Analytical Chemistry p. 10815-10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000
- [40] Z. Yua, “High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: A hyperbranched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2015, 35, p.851–858
- [41] G.J. Leigh, « Principes de nomenclature de la chimie: introduction aux recommandations de l'IUPAC » *Metanomski*, 2001 vol1 Les essentiels en chimie, ISSN 1373-0207
- [42] G. Stanley, CHEM 4571 – *Organometal. Chem.* - LSU Study Resources, 2006
- [43] Krüger, *Organometal.*, 1985, 4, 285
- [44] M. G. Thorn, “Synthesis and Chemistry of Titanacyclopentane and Titanacyclopropane Rings Supported by Aryloxy Ligand”, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8630-8641
- [45] S. Gomez-Ruiz, “Synthesis, hydrosilylation reactivity and catalytic properties of group 4 ansa-metallocene complexes”, *Polyhedron* 2, 2005, 4, p.1298–1313
- [46] M. E. Fieser, “Dinitrogen Reduction, Sulfur Reduction, and Isoprene Polymerization via Photochemical Activation of Trivalent Bis(cyclopentadienyl) Rare-Earth-Metal Allyl Complexes”, *Organomet.*, 2015, 34, 4387–4393
- [47] S. Yajima, “Synthesis of a polytitanocarbosilane and its conversion into inorganic compounds”, *J. Mater. Sci.*, 1981, 16, p.1349–1355
- [48] M. Coulbaly, “From colloidal precursors to metal carbides nanocomposites MC (M=Ti, Zr, Hf and Si): synthesis, characterization and optical spectral selectivity studies”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 143, p. 473–479
- [49] J. Lafait, “Le chrome noir et la sélectivité aux moyennes températures (100-250 °C)”, *Phys. Appl.*, 1980, 15, p.403-409
- [50] M. Sigrist, « Propriétés optiques des nitrures et carbonitrures de titane- sélectivité spectrale », *J. Phys. Colloques*, 1981, 42 (C1), p.C1-453-C1-463

---

# CHAPITRE V

## NANOCOMPOSITES (CARBO)NITRURES SI-N-M- (C) (M=Ti, Zr)



# Table des matières

<b>V. 1 Introduction</b>	<b>203</b>
<b>V. 2 Nanocomposites Si-N-Ti-(C)</b>	<b>205</b>
V.2.1 Synthèse et caractérisation des polytitanocarbosilazanes	205
<i>i. Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par spectroscopie IR-TF</i>	205
<i>ii. Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par RMN solide</i>	207
V.2.2 Comportement à la pyrolyse des polytitanocarbosilazanes sous azote et ammoniac jusqu'à 1000°C	213
V.2.3 Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C	216
<i>i. Évolution structurale des matériaux issus d'une pyrolyse sous ammoniac</i>	216
<i>ii. Évolution structurale des matériaux issus d'une pyrolyse sous azote</i>	219
<b>V. 3 Nanocomposites Si-N-Zr-(C)</b>	<b>223</b>
V.3.1 Le système Si-N-Zr à partir de polyzirconocarbosilazanes	223
V.3.2 Modification chimique de l'HTT1800 par le tétrakisdéthylamino de zirconium (TDEAZr)	224
<i>i. Caractérisation par spectroscopie IR-TF</i>	224
<i>ii. Caractérisation par RMN solide</i>	225
V.3.3 Comportement à la pyrolyse des polyzirconocarbosilazanes sous ammoniac jusqu'à 1000°C	228
V.3.4 Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C	229
<b>V. 4 Etude spectrale des nanocomposites Si-N-Ti</b>	<b>233</b>
V.4.1 Elaboration de pièces denses nanocomposites de type TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	234
V.4.2 Étude des propriétés optiques de la surface de PMTiSZC-14NH <sub>3</sub>	236
<b>V. 5 Conclusion</b>	<b>238</b>



V. 1 INTRODUCTION

Les travaux de ce dernier chapitre s'intéressent plus particulièrement au système Si-N-M-(C) (M = Ti, Zr), système qui a déjà fait l'objet de la thèse de Mirna Bechelany.<sup>[1]</sup> Sa thèse se consacrait en partie à la synthèse de polytitano(carbo)silazanes par réaction de polyméthylsilazanes (PMSZ, Fig. V.1a) et perhydropolysilazanes (PHPS, Fig. V.1b) avec le tetrakisdiméthylamino de titane (TDMATi). Ces polytitano(carbo)silazanes sont utilisés pour élaborer des nanocomposites à matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et plus particulièrement de type TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après pyrolyse sous ammoniac puis sous azote.<sup>[2]</sup> Il faut préciser que la matrice de ces nanocomposites est préférentiellement amorphe pour conserver une dureté maximale du matériau, et Veprek démontre les propriétés des renforts par les nanophases sur des revêtements Si-N-Ti.<sup>[3]</sup>

Ici, le premier objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la composition du polymère ainsi que de la nature de l'atmosphère sur les propriétés du nanocomposite obtenu. Le polycarbosilazane commercial de type HTT1800 (Fig.V.1, c) sera le troisième polymère étudié.

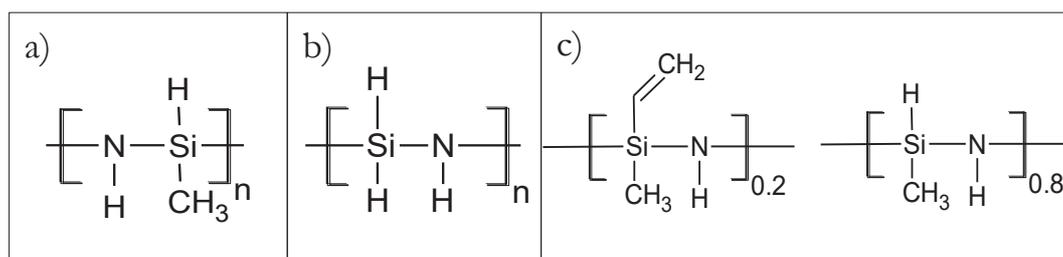


Figure V.1 : Structures des poly(carbo)silazanes a) Polyméthylsilazanes (PMSZ), b) Perhydropolysilazane (PHPS), c) Poly((méthylvinyl)-*co*-(méthyl)cosilazane (HTT1800)

Comme indiqué sur la Fig. V.1, les trois polymères présentent tous dans leur structure des proportions différentes de groupements réactifs : 1 SiH/1 NH pour le PMSZ, 2 SiH/1 NH pour le PHPS et 0.2 SiVinyl/0.8 SiH/1 NH pour l'HTT1800. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'étude des mécanismes de réaction avec le TDMATi. Les trois polytitano(carbo)silazanes obtenus seront ainsi comparés et étudiés en spectroscopies IR-TF et RMN solide. Leur comportement en pyrolyse sera suivi par ATG jusqu'à 1000°C sous azote et ammoniac. L'évolution structurale des matériaux obtenus à 1000°C sera étudiée par diffraction des RX (DRX), spectrométrie Raman et microscopie électronique à transmission (MET).

Le second objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la nature du métal sur les propriétés du nanocomposite. Pour cela, un précurseur de type tetrakisdéthylamino de zirconium (TDEAZr) est utilisé pour réagir avec les poly(carbo)silazanes décrits précédemment et former des

polyzircono(carbo)silazanes. Nous étudierons en particulier l'effet de la nature du métal sur l'évolution cristalline des nanocomposites à haute température.

La troisième et dernière partie de ce chapitre concerne une étude spectrale préliminaire en vue d'étudier le potentiel de ces nanocomposites comme récepteurs solaires dans les centrales solaires à concentration.

## V. 2 NANCOMPOSITES SI-N-TI-(C)

Dans cette étude, nous avons focalisé notre travail sur la synthèse du polytitanocarbosilazane obtenu à partir de l'HTT1800 qui sera nommé **HTT1800Ti2.5** (après réaction avec le TDMATi en fixant un rapport molaire  $n(\text{HTT1800})/n(\text{TDMATi}) = 2.5$ ). Le rapport molaire a une influence sur le rendement de la synthèse et le rendement céramique du polytitanocarbosilazane, ainsi que sur les propriétés structurales des nanocomposites. Le rapport molaire 2.5 a été choisi pour l'étude comparative entre les trois polytitanocarbosilazanes de type **PMTiSZ2.5** (obtenu à partir du PMSZ) et **PHTiPS2.5** (obtenu à partir du PHPS) qui ont fait l'objet d'études antérieures.

### V.2.1 Synthèse et caractérisation des polytitanocarbosilazanes

L'échantillon **HTT1800Ti2.5** se présente sous forme d'une poudre de couleur verte (foncée) qui est synthétisée avec un rendement de 81%. Après réaction et en particulier, après évaporation du solvant (*voir Partie expérimentale, chap.II*), il est possible d'observer la présence de précurseur métallique (TDMATi) dans le Schlenk de récupération du solvant. Cela signifie qu'une certaine proportion de TDMATi n'a pas réagi avec l'HTT1800, plus probablement en raison de l'encombrement stérique imposé par les fonctions diméthylamino du TDMATi combiné à une plus faible proportion de groupements réactifs (0.8 SiH et 1 NH) que dans le PMSZ (1Si H/1 NH) et le PHPS (2 SiH/1 NH). A titre de comparaison, très peu de traces de TDMATi n'ayant pas réagi sont observées pour le **PHTiPS2.5**

#### *i. Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par spectroscopie IR-TF*

Les spectres IR-TF de l'HTT1800, du TDMATi et de l'**HTT1800Ti2.5** ont tout d'abord été comparés dans le but d'identifier les différentes réactions de synthèse du polytitanocarbosilazane (figure V.2).

Dans le cas de l'HTT1800, la bande d'absorption située à  $3386\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N-H. Les bandes d'absorption relevées à  $3068\text{-}3050\text{cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C-H du groupement vinyle, à  $2953$  et  $2892\text{cm}^{-1}$  aux liaisons C-H du groupement méthyl. La bande située à  $2126\text{cm}^{-1}$  est associée à la vibration des liaisons Si-H, celle à  $1541\text{cm}^{-1}$  associée à l'épaule autour de  $3490\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'unité Si-NH<sub>2</sub>, et la bande à  $1254\text{cm}^{-1}$  à la déformation des liaisons Si-CH<sub>3</sub>. Les bandes situées à  $1596$  et  $1407\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupement vinyle. <sup>[4]</sup> Dans le domaine de nombre d'onde  $500 - 1200\text{cm}^{-1}$  les bandes correspondent aux liaisons Si-C, N-H et Si-N. <sup>[4]</sup>

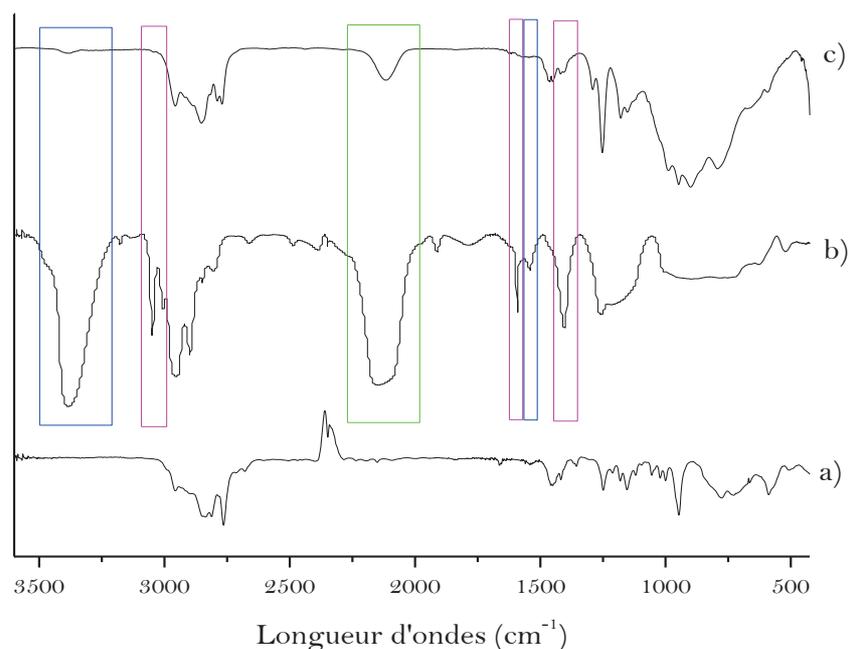
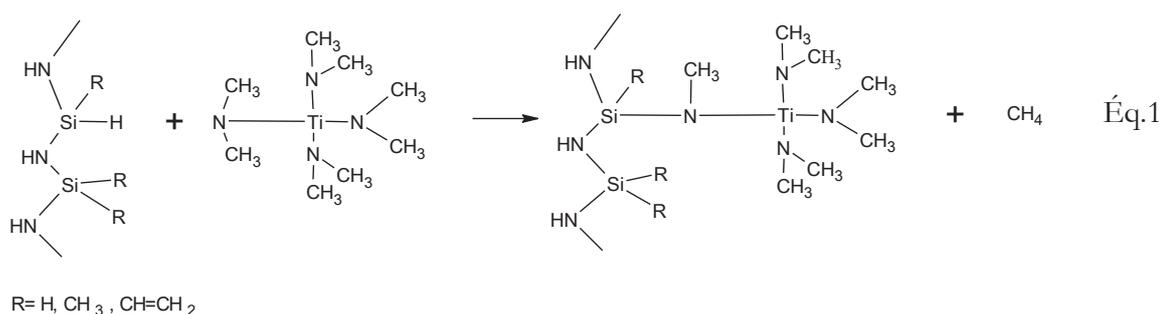
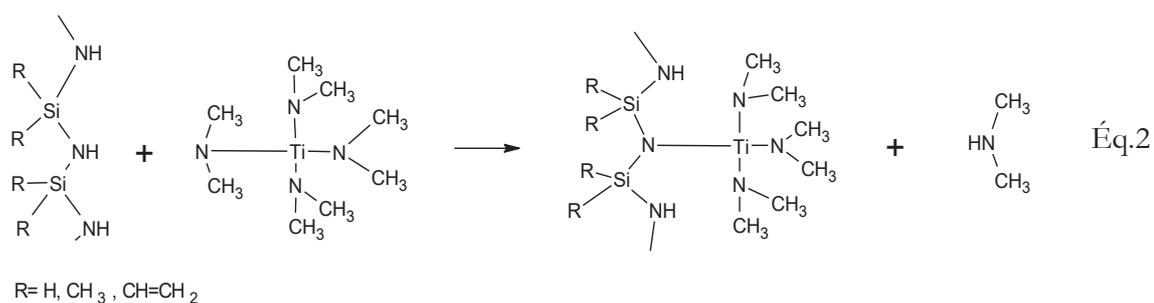


Figure V.2 : Spectres IR-TF, (a) du TDMATi, (b) de l'HTT1800 et (c) du **HTT1800Ti2.5**

Le spectre IR-TF du **HTT1800Ti2.5** identifie les bandes d'absorption des liaisons C-H dans les groupements N-CH<sub>3</sub> du TDMATi. <sup>[5-7]</sup> La bande caractéristique de la vibration des liaisons C-H du groupement vinyl disparaît. Ceci est corroboré par la disparition des deux autres bandes attribuées aux liaisons C=C du groupement vinyle à 1596 et 1407 cm<sup>-1</sup>. La bande de vibration de la liaison Si-H diminue également en intensité ce qui peut signifier la mise en œuvre de réactions d'hydrosilylation au cours de la synthèse. Il faut préciser que la synthèse est réalisée à 115°C (température de reflux du toluène). A cette température, les réactions d'hydrosilylation sont activées.<sup>[8]</sup> Dans notre cas, ces réactions d'hydrosilylation rentrent en concurrence avec des réactions de condensation entre les liaisons Si-H de l'HTT1800 et les groupements méthyles du TDMATi confirmant la diminution de la bande de vibration des liaisons Si-H, réaction (Éq.1), ainsi qu'entre les liaisons N-H de l'HTT1800 et les groupements diméthylamino du TDMATi, confirmant la diminution en intensité des bandes attribuées aux liaisons N-H (3380 et autour de 1200cm<sup>-1</sup>, réaction (Éq.2)) en se basant sur les réactions qui se réalisent au cours de la synthèse du **PHTiPS2.5**.<sup>[1,2]</sup>





Cette étude par spectroscopie IRTF est complétée d'une étude par RMN solide autour des noyaux <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N et <sup>29</sup>Si.

*ii. Caractérisation des polytitanocarbosilazanes par RMN solide*

Dans cette étude, nous avons mis en œuvre la RMN solide afin d'identifier l'environnement chimique autour du carbone, de l'azote et du silicium. Tout d'abord, le spectre <sup>13</sup>C CP MAS du polymère **HTT1800Ti2.5** est présenté sur la figure V.3.

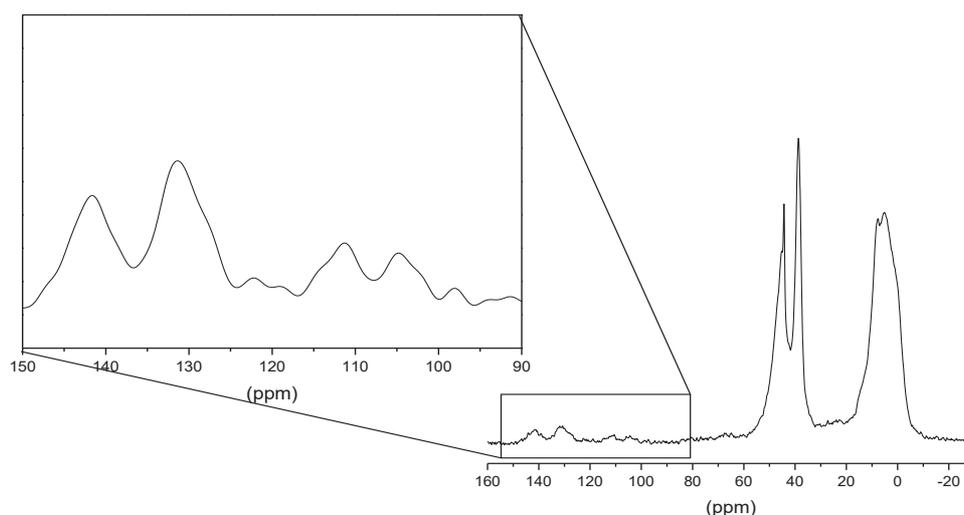


Figure V.3 : Spectre <sup>13</sup>C CP MAS expérimental de **HTT1800Ti2.5**

La signature de la présence de groupements vinyles est observable dans la zone autour de 90-150ppm. Les signaux sont faibles et sous forme de doublet, à 131.4 et 141.4 ppm correspondant aux groupements CH<sub>2</sub> et CH du groupement vinyle. Leur faible intensité confirme leur participation dans la synthèse des polytitanocarbosilazanes. Pour l'identification des autres signaux dans le domaine -2-60 ppm, nous avons comparé les spectres <sup>13</sup>C CP MAS des polymères **HTT1800Ti2.5**, **PHTiPS2.5** et **PMTiSZ2.5** (figure V.4). Sur la figure V.4, le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'**HTT1800Ti2.5** se compose de trois signaux à 6, 39 et 45 ppm avec un épaulement identifié dans le premier signal à 0 ppm. Par simulation, nous pouvons distinguer quatre signaux sur le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'**HTT1800Ti2.5** dont les positions sont proches des signaux observés dans

le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du **PMTiSZ2.5** : 0, 6, 39 et 43ppm; ces deux derniers étant identifiés dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du **PHTiPS2.5**.

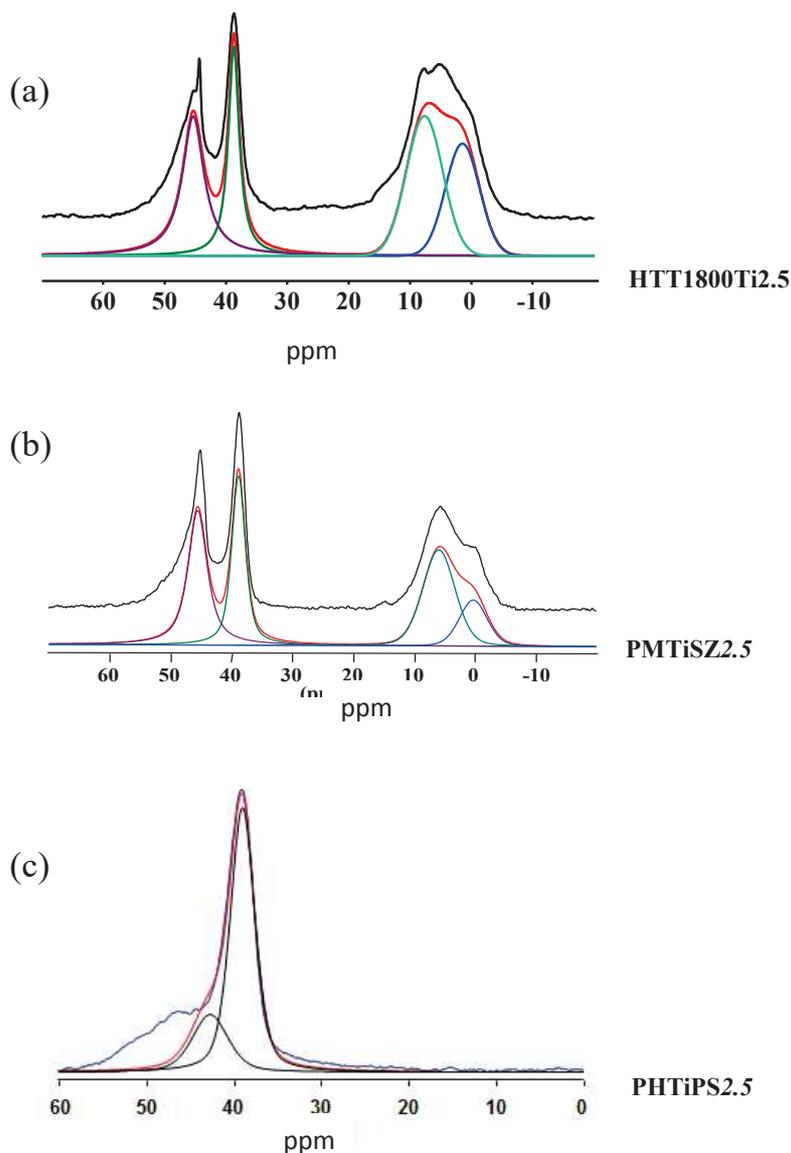


Figure V.4 : Spectres  $^{13}\text{C}$  CP MAS expérimentaux et simulés, (a) **HTT1800Ti2.5**, (b) **PMTiSZ2.5** et (c) **PHTiPS2.5**

En se référant aux structures des polymères HTT1800, PMSZ et PHPS, et en particulier à l'absence de groupements Si-CH<sub>3</sub> dans ce dernier, les signaux émergeant à 0 et 6ppm<sup>[4]</sup> sont attribués aux groupements SiCH<sub>3</sub> dans différents environnements. La présence de ce signal est confirmée dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de l'HTT1800 (dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) sur la figure V.5. Ce signal apparaît plus large dans le spectre RMN de l'HTT1800Ti2.5 que dans celui du PMTiSZ2.5 (figure V.4). Il faut en effet préciser que les groupements SiCH<sub>3</sub> sont dans deux environnements

différents dans l'HTT1800 contrairement à celui dans le PMSZ (voir structure de ces précurseurs en introduction du chapitre) qui n'est situé que dans un type d'environnement.

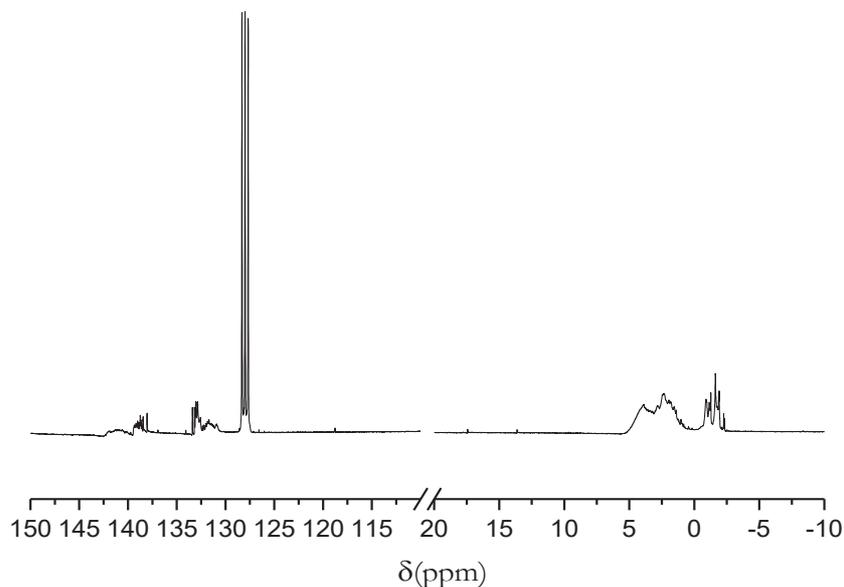


Figure V.5 : Spectre  $^{13}\text{C}$  HTT1800, (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Les signaux à 39 et 45ppm attestent quant à eux la présence de groupements  $\text{TiN}(\text{CH}_3)_x$  dans différents environnements. Le signal à 45ppm peut être attribué aux groupements  $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_x$  puisqu'il est présent dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du TDMATi. L'attribution des signaux à 6 et 39 ppm est possible en comparant des polytitanocarbosilazanes issus d'un même polysilazane avec différents rapports molaires Si: Ti. Cette étude a été réalisée sur le **PMTiSZX** avec  $X=1 \rightarrow 10$  (figure V.6).

A un même rapport molaire 2.5, le rapport des intensités entre le signal à 45 ppm et celui à 39 ppm est plus élevé dans les polymères **HTT1800Ti2.5** et **PMTiSZ2.5** que dans le polymère **PHTiPS2.5** (Fig. V.4). Cela signifie que la réaction impliquant les groupements SiH est plus efficace dans le polymère **PHTiPS2.5** en raison de la présence de 2 groupements SiH dans l'unité monomère du PHPS alors qu'il n'y a que 1 et 0.8 groupements SiH dans les unités monomères du PMSZ et de l'HTT1800 respectivement. En ce qui concerne le signal à 6 ppm déconvolué, on peut remarquer que le rapport des intensités des signaux à 6 et 0 ppm augmente avec la diminution de la quantité de TDMATi introduit durant la synthèse du polytitanocarbosilazane. Par conséquent, le signal à 6 ppm peut être assigné aux groupements  $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{N}_2$  dans le réseau silazane. Le signal à 0ppm est par conséquent attribué aux unités  $\text{N}_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ti}$ .

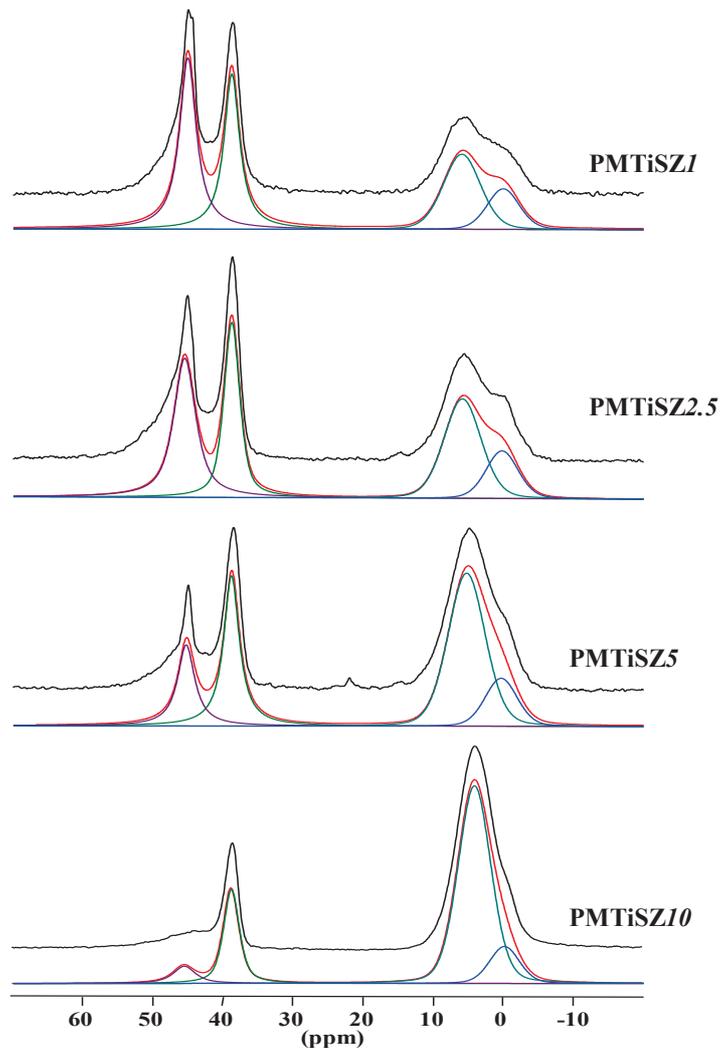


Figure V.6 : Spectres  $^{13}\text{C}$  CP MAS expérimentaux et simulés de **PMTiSZ1**  $\rightarrow$  **PMTiSZ10**<sup>[1]</sup>

Les spectres RMN  $^{15}\text{N}$  CP MAS des polymères **HTT1800Ti2.5**, **PHTiPS2.5** et **PMTiSZ2.5** (figure V.7) se composent de deux signaux, à des positions proches pour les polymères **HTT1800Ti2.5** et **PMTiSZ2.5** ( $\delta = -320$  ppm et  $-368$  ppm), alors qu'ils se positionnent à  $-350$  ppm et  $-368$  ppm pour le **PHTiPS2.5**. Une attribution des signaux a pu être proposée grâce à l'utilisation de la technique IRCP (Inversion Recovery Cross-Polarization) et par la déconvolution des signaux en quatre signaux dans le cas du polymère **PMTiSZ2.5**.<sup>[1]</sup> L'IRCP permet la mise en évidence des azotes protonés et non protonés en jouant sur le temps d'inversion. En faisant varier le temps d'inversion, les unités protonées ont tendance à s'inverser plus vite en fonction du temps.

La déconvolution a permis d'identifier quatre signaux à :  $-311$ ,  $-329$ ,  $-348$  et  $-368$  ppm. Ainsi, le signal observable à  $-329$  ppm est attribué à la seule unité protonée de type  $\text{Si}_2\text{NH}$ , car le signal s'inverse rapidement par IRCP.<sup>[1]</sup> Les trois autres couplages autour de  $-311$ ,  $-348$  et  $-368$  ppm peuvent être attribués respectivement aux unités  $\text{Ti-N-CH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{N-Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (Éq.1) et  $\text{Si}_2\text{N-}$

$(\text{CH}_3)(\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3)$  (Éq.2).<sup>[1,8]</sup> De plus les travaux de Lewis et Brendler<sup>[9,10]</sup> ont mis en évidence des déplacements chimiques des unités  $-\text{NSiH}_2$ , variant de -325 à -329ppm ainsi que des déplacements chimiques vers des valeurs de plus en plus faibles lorsque le nombre de substituants de l'azote augmentaient.

Le spectre du **HTT1800Ti2.5** présente un signal de forte intensité autour de 350ppm et plus faible autour de 330ppm. Le rapport des intensités des signaux attribués aux unités  $\text{Si}_2\text{NH}$  et  $\text{SiN}-(\text{CH}_3)(\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3)$  diminue.

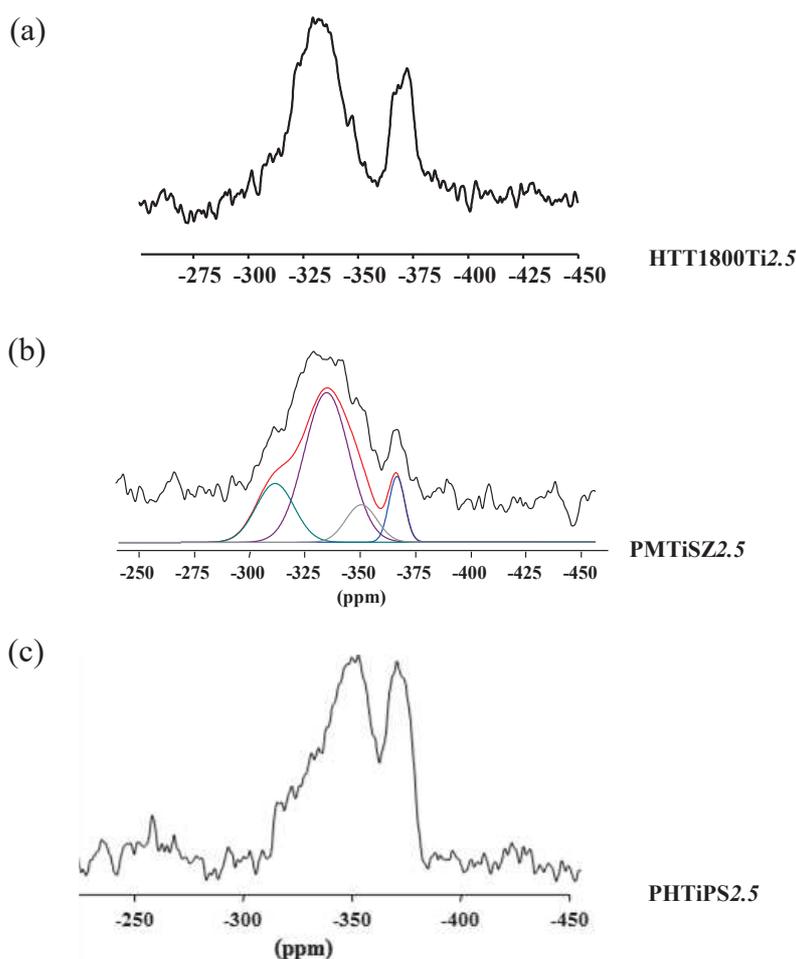


Figure V.7 : Spectres  $^{15}\text{N}$  CP MAS expérimentaux et simulés, (a) **HTT1800Ti2.5**, (b) **PMTiSZ2.5** et (c) **PHTiPS2.5**

Les spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS des polymères **HTT1800Ti-2.5**, **PHTiPS-2.5** et **PMTiSZ-2.5** sont présentés sur la figure V.8. Les spectres des polymères **HTT1800Ti-2.5** et **PHTiPS-2.5** présentent le même signal majoritaire autour de -22 ppm. Ce signal est présent dans le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de l'HTT1800 (Figure V.9) et est attribué aux environnements  $\text{HSiCN}_2$ . Le signal à 11 ppm est attribué à l'unité  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ . Afin d'aller au-delà de cette identification, le spectre du polymère **PMTiSZ2.5** a été déconvolué et se caractérise par trois signaux (figure V.8b). Le signal

autour de -20 ppm est caractéristique de l'unité  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})(\text{NH})_2$  ( $=\text{HSiCN}_2$ ) comme mentionné précédemment. Le second signal à -28 ppm est attribué au silicium dans un environnement  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})(\text{NTi})_2$  suite à la réaction entre les unités N-H du PMSZ et le TDMATi (-28 ppm). Par ailleurs, un signal faible supplémentaire semble présent autour de -43 ppm : selon sa position, il pourrait correspondre à un groupe  $\text{SiN}_3\text{C}$  et plus précisément à  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCH}_3)\text{N}_2$  résultant de la réaction entre les unités SiH et le TDMATi.<sup>[1]</sup> Ce signal est également présent dans l'**HTT1800Ti2.5**.

Le spectre du polymère **PHTiPS2.5** ((c), figure V.8), présente un signal autour de -36 ppm. Ce signal est moins déblindé comparé à celui du polymère **PMTiSZ2.5** et résulte d'un environnement riche en protons comme les environnements  $\text{N}_2\text{SiH}_2$  et  $\text{N}_3\text{SiH}$ .<sup>[11]</sup> Leur présence met en lumière des réactions impliquant les groupements SiH et  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Le signal à -48 ppm est attribué aux environnements  $\text{SiN}_4$  ce qui confirme la réaction citée précédemment.<sup>[12,13]</sup>

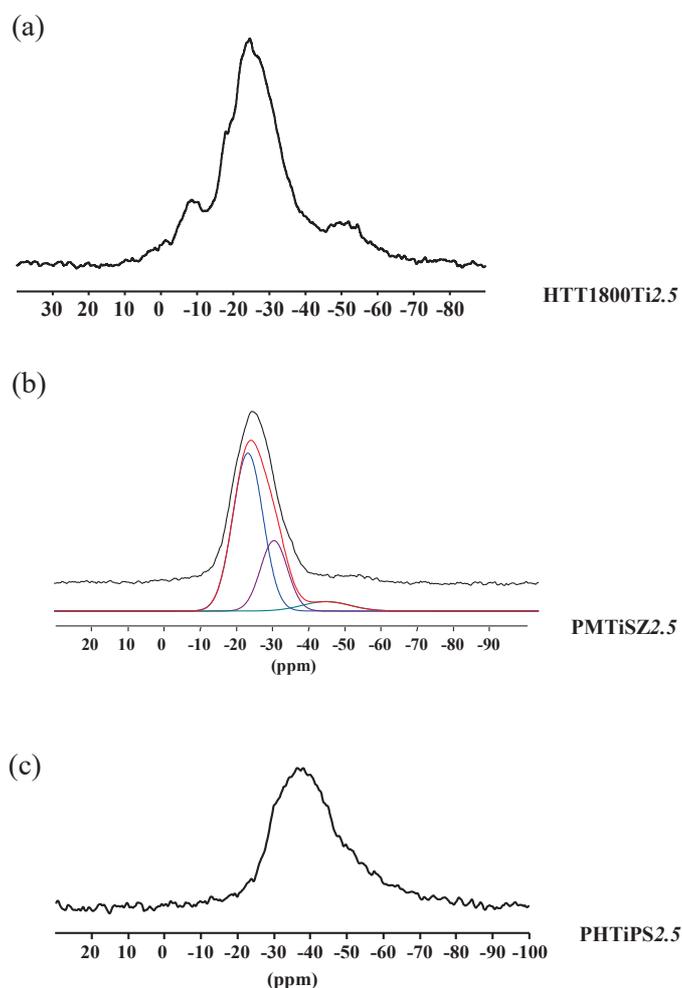


Figure V.8 : Spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS expérimentaux et simulés, (a) **HTT1800Ti2.5**, (b) **PMTiSZ2.5** et (c) **PHTiPS2.5**

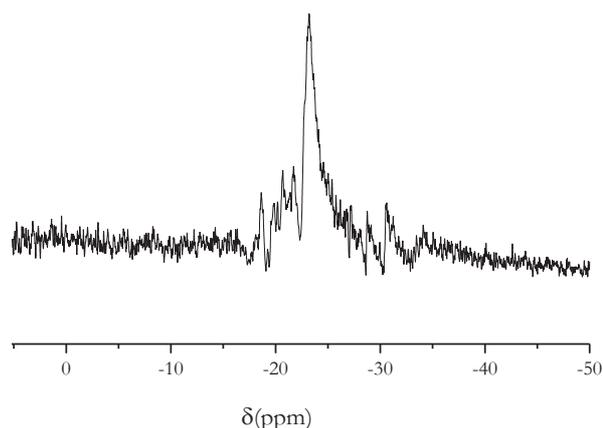


Figure V.9 : Spectre  $^{29}\text{Si}$  RMN, HTT1800,  $\text{C}_6\text{D}_6$

La spectroscopie IR-TF et RMN autour des éléments  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  de l'**HTT1800Ti2.5**, a confirmé l'implication des deux fonctions SiH et NH dans la réaction avec le TDMATi sur la base des études antérieures menées sur les polymères **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5**.<sup>[1]</sup> Par ailleurs, des réactions d'hydrosilylation sont également mises en œuvre dans le polymère **HTT1800Ti2.5** ce qui n'avait jamais été observé dans les polymères **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5**<sup>[1]</sup> en raison de l'absence de groupements vinyles dans leur unité monomère. Cette réaction est toutefois indépendante de l'action du TDMATi sur l'HTT1800.

Les différents motifs identifiés dans les polytitanocarbosilazanes étudiés dans cette partie vont influencer le comportement à la pyrolyse de ces polymères mais également les propriétés des nanocomposites. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

### V.2.2 Comportement à la pyrolyse des polytitanocarbosilazanes sous azote et ammoniac jusqu'à 1000°C

Les polymères étudiés précédemment ont tout d'abord été caractérisés par analyse thermogravimétrique. Deux types d'atmosphères ont été étudiés : l'ammoniac et l'azote. L'ammoniac permet d'éliminer les groupements carbonés présents dans le polymère pour élaborer des nitrures.<sup>[14]</sup> L'azote n'a pas la même réactivité que l'ammoniac vis-à-vis des groupements carbonés et permet de générer en général des carbonitrures. La Figure V.10(a) présente les courbes ATG des deux polymères **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5** enregistrées jusqu'à 1000°C sous ammoniac<sup>[15]</sup> et (b) les polymères HTT1800 et **HTT1800Ti2.5** sous azote.

Le comportement sous ammoniac des polymères **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5** (fig.V10, a)) est sensiblement différent mais leur rendement céramique est similaire autour de 62%, tandis que celui du polymère **HTT1800Ti2.5** est plus faible proche de 59% (fig.V.10b)).

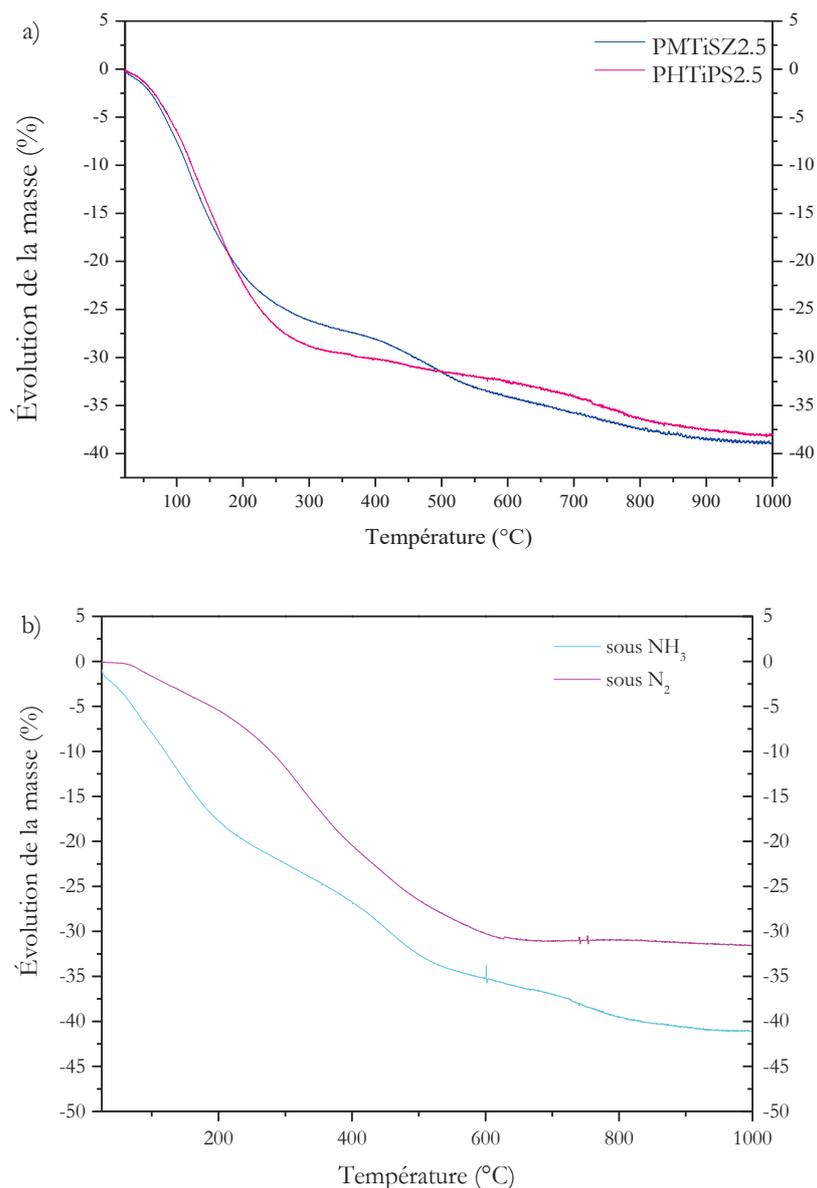


Figure V.10 : Courbes ATG des polymères a) **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5** sous ammoniac et b) **HTT1800Ti2.5** sous ammoniac et sous azote

Précédemment, nous avons démontré que l'augmentation de la proportion de groupements réactifs dans le polymère **PHTiPS2.5** par rapport aux polymères **PMTiSZ2.5** et **HTT1800Ti2.5** permettait d'introduire plus de titane pour un même rapport Si/Ti fixé. Cela signifie que les **PHTiPS2.5** contiennent plus de groupements  $-N(CH_3)_2$  dans leur structure par rapport aux polymères **HTT1800Ti2.5** et **PMTiSZ2.5** et donc, lors d'une décomposition sous ammoniac, la perte de masse des **PHTiPS2.5** devrait être plus importante que celle mesurée pour les **HTT1800Ti2.5** et **PMTiSZ2.5** si on se réfère à l'équation Éq.3.



Ainsi l'ammoniac réagit avec les groupements  $-N(CH_3)_2$  par des réactions de transamination pour libérer de la diméthylamine  $NH(CH_3)_2$ . La libération d'espèces gazeuses de type  $NH(CH_3)_2$  étant plus élevée à partir du **PHTiPS2.5**, la perte de masse pour ce polymère augmente. C'est ce qu'on observe sur la courbe de perte de masse du **PHTiPS2.5** jusqu'à  $250^\circ C$  ce qui signifie que les réactions de transamination sont très actives à basse température. Au-dessus de  $250^\circ C$ , la perte de masse ralentit sensiblement pour le **PHTiPS2.5** et le **PMTiSZ2.5**. Ceci est dû entre-autres à la formation de groupements  $Ti-NH_2$  qui condensent ensemble pour libérer de l'ammoniac (Equation Éq.4, plus léger que la diméthylamine) tout en réticulant le réseau du polymère.



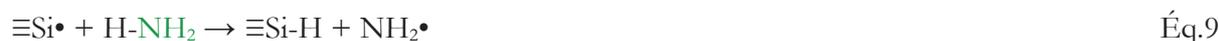
De nombreux travaux rapportent qu'au cours des pyrolyses sous ammoniac des polycarbosilanes et polysilazanes, des réactions d'ammonolyse des groupements de type  $SiX$  ( $X=H, CH_3$ ) ont lieu autour de  $400$  à  $700^\circ C$ .<sup>[9-11]</sup> Ainsi, les réactions ci-dessous peuvent se produire dans les systèmes précédemment décrits.



( $X = H, CH_3$ )



( $X = Me, Ph, \dots$ )



Les groupements formés  $\equiv Si-NH_2$  peuvent ensuite condenser à plus haute température selon les équations Éq.11 et Éq.12 :



A partir de ces diverses réactions, nous pouvons suggérer que le **PHTiPS2.5** libère de l'hydrogène (présence de groupements  $SiH$ ) alors que le **PMTiSZ2.5** libère en plus du méthane en raison de la présence de groupements  $SiCH_3$  dans sa structure. Cette libération est probablement active au-dessus de  $250^\circ C$  ce qui explique que la perte de masse continue pour le **PMTiSZ2.5** alors qu'elle est beaucoup plus faible pour le polymère **PHTiPS2.5** qui n'a pas de groupements  $SiCH_3$ .

En résumé, de la diméthylamine, de l'ammoniac et de l'hydrogène sont libérés du **PHTiPS2.5** et du **PMTiSZ2.5** avec une libération plus importante de diméthylamine pour le **PHTiPS2.5** ce qui

explique sa plus grande perte de masse en-dessous de 250°C. L'ammoniac et l'hydrogène sont plutôt libérés au-dessus de cette température pour ces deux polymères et ces gaz sont accompagnés de méthane pour le **PMTiSZ2.5** ce qui explique la perte de masse plus importante que subit ce dernier dans le domaine de température 250-1000°C. Alors que les profils de perte de masse sont proches entre l'**HTT1800Ti2.5** et le **PMTiSZ2.5** en-dessous de 250°C (nombre de groupements réactifs proche), le comportement de l'**HTT1800Ti2.5** est différent au-dessus de 250°C. Nous avons mentionné dans la partie précédente que des réactions d'hydrosilylation se réalisaient pendant la synthèse de ce polymère. Il est probable que des réactions radicalaires de type  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$  soient activées pendant la pyrolyse. Sous ammoniac, de l'éthane pourra être libéré en plus du méthane et de l'hydrogène en raison de la présence de groupements  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{SiH}$ , respectivement. Par conséquent, la perte de masse que subit l'**HTT1800Ti2.5** sous ammoniac est plus importante. Sous une atmosphère d'azote, le polymère **HTT1800Ti2.5** présente une perte de masse finale (32 % à 1000°C) soit un rendement céramique de 68%.

Les matériaux issus de ces polymères ont ensuite été caractérisés structurellement et l'évolution de leur structure a été suivie au-dessus de 1000°C jusqu'à 1600°C sous azote.

### V.2.3 Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C

#### *i. Évolution structurale des matériaux issus d'une pyrolyse sous ammoniac*

Les matériaux obtenus à 1000°C après une pyrolyse sous ammoniac sont globalement amorphes (apparition de pics très larges et diffus) comme le montrent les diffractogrammes des matériaux issus des polymères **PMTiSZ2.5**, **PHTiPS2.5** et **HTT1800Ti2.5** sur les figures V.11, V.12 et V.13. Ces matériaux sont nommés **PMTiSZ-10NH<sub>3</sub>**, **PHTiPS-10NH<sub>3</sub>** et **HTT1800Ti-10NH<sub>3</sub>**.

Nous avons alors suivi l'évolution structurale de ces échantillons jusqu'à 1600°C (figures V.11-13). Les deux premiers matériaux ont déjà été suivis dans le cadre de la thèse de Mirna Bechelany.<sup>[1]</sup> Le premier nommé **PMTiSZ-10NH<sub>3</sub>** (Figure V.11) se transforme en nanocomposites à matrice amorphe après des traitements thermiques sous azote à 1400°C (**PMTiSZ-14NH<sub>3</sub>**) et 1500°C (**PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>**): les pics de diffraction du nitrure de titane TiN (de structure cubique à face centrée) apparaissent à  $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ, 74^\circ$  et  $78^\circ$ . Ces pics de diffraction sont attribués aux indices de Miller (111), (200), (220), (311) et (222).<sup>[5]</sup> Les pics s'affinent à mesure que la température augmente de 1500°C à 1600°C traduisant un grossissement des cristaux de TiN. La taille moyenne des cristaux de TiN a été déterminée : à 1500°C, la taille des cristallites est de 5nm et atteint 33nm après une pyrolyse à 1600°C. A 1600°C (**PMTiSZ-16NH<sub>3</sub>**), la cristallisation de la matrice s'amorce comme le traduit l'apparition des pics

de diffraction relatifs aux phases  $\beta$  et  $\alpha$  du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). A  $1600^\circ\text{C}$ , un nanocomposite combinant deux phases cristallines est alors formé.

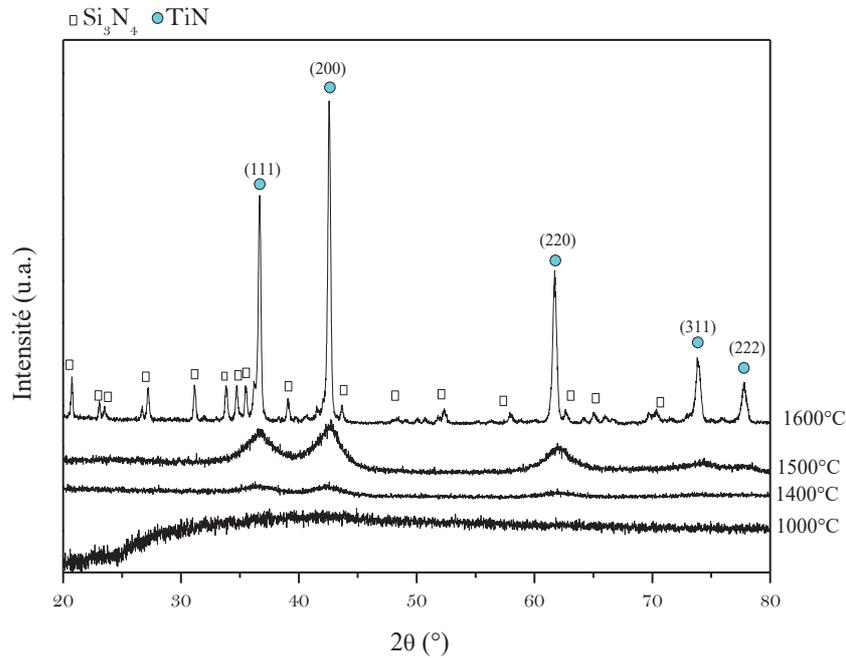


Figure V.11 : Diffractogrammes RX des échantillons **PMTiSZ-14NH<sub>3</sub>**, **PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>** et **PMTiSZ-16NH<sub>3</sub>**

A une même température de pyrolyse, les échantillons obtenus à partir du polymère **PHTiPS2.5** cristallisent plus rapidement que ceux issus du polymère **PMTiSZ2.5**. Les diffractogrammes des échantillons **PHTiPS-14NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à  $1400^\circ\text{C}$ ), **PHTiPS-15NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à  $1500^\circ\text{C}$ ) et **PHTiPS-16NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à  $1600^\circ\text{C}$ ) sont présentés sur la figure V.12.

Les pics de diffraction du TiN sont déjà identifiables dans le diffractogramme de l'échantillon **PHTiPS-14NH<sub>3</sub>** probablement en raison de la plus grande teneur en titane dans le polymère de départ (**PHTiPS2.5**) par rapport au polymère **PMTiSZ2.5** comme discuté précédemment. Cela conduit logiquement à une plus forte proportion de nanocristaux TiN dans le matériau final à une température et un rapport molaire Si: Ti donné. La taille moyenne des cristallites TiN est de 18 nm (3,5 fois plus élevé que dans l'échantillon **PMTiSZ-14NH<sub>3</sub>**). L'échantillon **PHTiPS-15NH<sub>3</sub>** est un nanocomposite combinant deux phases cristallines : des nanocristaux TiN mélangés à une matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  majoritairement de phase  $\alpha$ . Le diffractogramme RX de l'échantillon **PHTiPS-16NH<sub>3</sub>** se distingue beaucoup de celui de l'échantillon **PMTiSZ-16NH<sub>3</sub>**, notamment au niveau de la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : La phase  $\beta$  est absente du matériau.

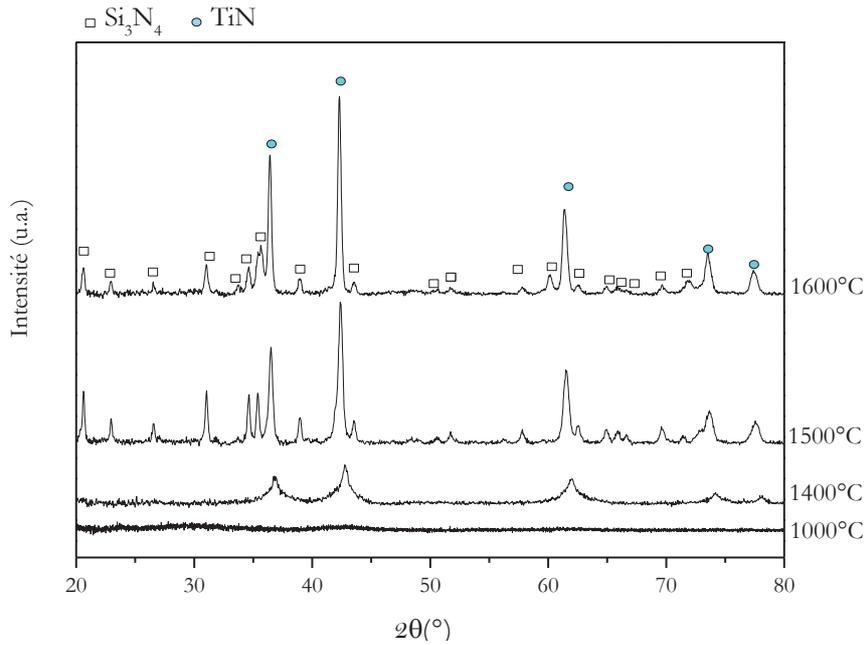


Figure V.12 : Diffractogrammes RX des échantillons **PHTiPS-14NH<sub>3</sub>**, **PHTiPS-15NH<sub>3</sub>** et **PHTiPS-16NH<sub>3</sub>**.

Les diffractogrammes RX des échantillons **HTT1800Ti-14NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à 1400°C), **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à 1500°C) et **HTT1800Ti-16NH<sub>3</sub>** (pyrolyse à 1600°C) sont reportés sur la Figure V.13.

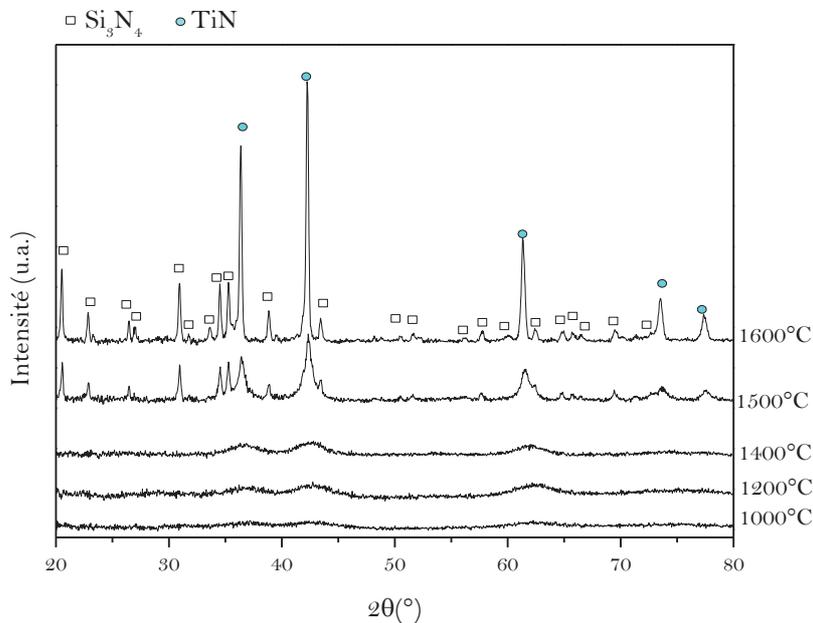


Figure V.13 : Diffractogrammes RX des échantillons **HTT1800 Ti -14NH<sub>3</sub>**, **HTT1800 Ti -15NH<sub>3</sub>** et **HTT1800 Ti -16NH<sub>3</sub>**

Ces matériaux présentent une évolution cristalline proche de ceux obtenus à partir du polymère **PMTiSZ-2.5** (**PMTiSZ-14NH<sub>3</sub>**, **PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>** et **PMTiSZ-16NH<sub>3</sub>**) en ce qui concerne

l'évolution structurale de la phase TiN. La différence observable est la cristallisation plus avancée de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui débute dès 1500°C (phase  $\alpha$ ) et continue à 1600°C ou un mélange des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est identifié. La taille moyenne des cristallites de TiN est de 7nm (**HTT1800Ti-14NH<sub>3</sub>**), 16nm (**HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>**) et de 41 nm (**HTT1800Ti-16NH<sub>3</sub>**).

A l'issue des analyses de diffraction des rayons X, nous avons démontré que les nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avaient une « mémoire moléculaire » : la plus grande réactivité poly(carbo)silazane-TDMATi entraîne une plus forte teneur en nanocristaux TiN et un degré de cristallisation plus important dans le matériau final. C'est le cas des matériaux issus du polymère **PHTiPS2.5** qui possède dans son unité monomère le plus de groupements réactifs parmi les poly(carbo)silazanes sélectionnés pour cette étude. Les matériaux issus des polymères **PMTiSZ2.5** et **HTT1800Ti2.5** ont un comportement proche à haute température bien que la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristallise plus tôt dans les matériaux issus de l'**HTT1800Ti2.5** sans qu'il nous soit possible d'expliquer la raison pour le moment. La différence de structure des polymères pourrait expliquer cette différence. Un suivi de la conversion de l'**HTT1800Ti-2.5** sous ammoniac en nanocomposites va être entrepris par RMN solide couplée à la spectroscopie infrarouge et des analyses élémentaires. Par ailleurs, une étude en microscopie électronique en transmission sera faite.

*ii. Évolution structurale des matériaux issus d'une pyrolyse sous azote*

Nous nous sommes intéressés à l'étude en température des matériaux issus de la pyrolyse du polymère **HTT1800Ti2.5** sous azote à 1000°C (**HTT1800Ti-10N<sub>2</sub>**), 1200°C (**HTT1800Ti-12N<sub>2</sub>**), 1400°C (**HTT1800Ti-14N<sub>2</sub>**), 1500°C (**HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>**) et 1600°C (**HTT1800Ti-16N<sub>2</sub>**). Les diffractogrammes RX des poudres sont présentés sur la figure V.14.

L'échantillon **HTT1800Ti-10N<sub>2</sub>** est amorphe et la cristallisation de la phase TiN/TiC que l'on nommera Ti(C)N débute après une pyrolyse à 1200°C. Cette phase est identifiée progressivement avec l'augmentation de la température de pyrolyse par l'apparition des pics de diffraction de la phase cubique TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> à  $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 73^\circ$  et  $77^\circ$  attribuées aux raies (111), (200), (220), (311) et (222). Il faut mentionner qu'en modifiant le bis(triméthylsilyl)carbodiimide par le TDMATi,<sup>[12]</sup> Riedel *et al.* ont pu caractériser une phase TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub> par un affinement de Rietveld du paramètre a et sur la base de la loi de Vegard<sup>[15]</sup> en utilisant les paramètres des phases TiC, TiN et de phase TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>.<sup>[16]</sup> Les positions des pics de cette phase sont très proches de celles mesurées ici. La taille des cristallites Ti(C)N atteint 15 nm et 27 nm dans les échantillons **HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>** et **HTT1800Ti-16N<sub>2</sub>**, respectivement. La matrice de ce nanocomposite est amorphe après une pyrolyse à 1500°C où l'apparition de pics de très faible en intensité traduit un début de cristallisation de la matrice  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

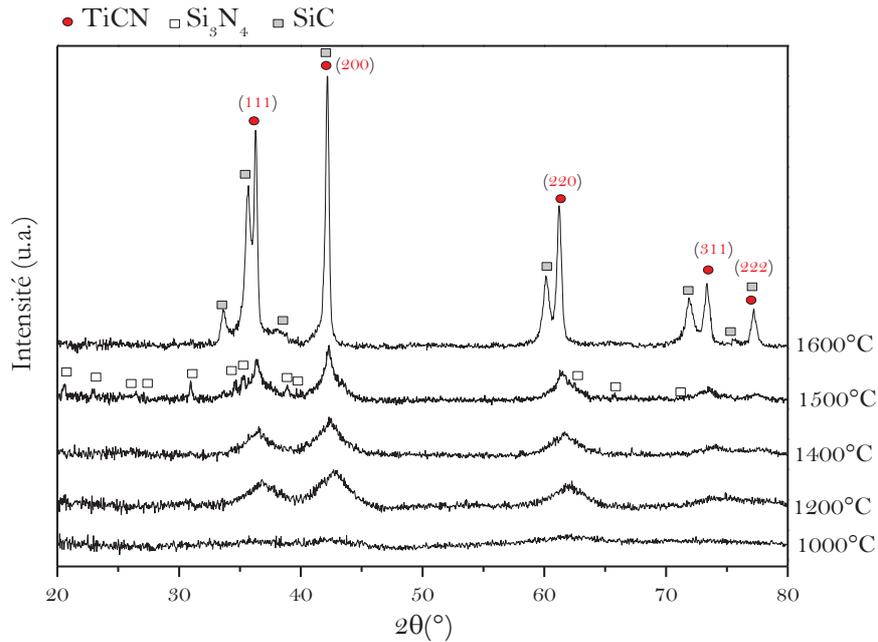


Figure V.14 : Diffractogrammes des matériaux issus de la pyrolyse du polymère **HTT1800Ti2.5** sous azote à 1000 (**HTT1800Ti-10N<sub>2</sub>**), 1200 (**HTT1800Ti-12N<sub>2</sub>**), 1400 (**HTT1800Ti-14N<sub>2</sub>**), 1500 (**HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>**) et 1600°C (**HTT1800Ti-16N<sub>2</sub>**).

Comparativement à l'échantillon **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>**, le matériau **HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>** est moins cristallisé tant au niveau de la nanophase que de la matrice. Ces deux matériaux ont été caractérisés en spectroscopie Raman (Figure V.15).

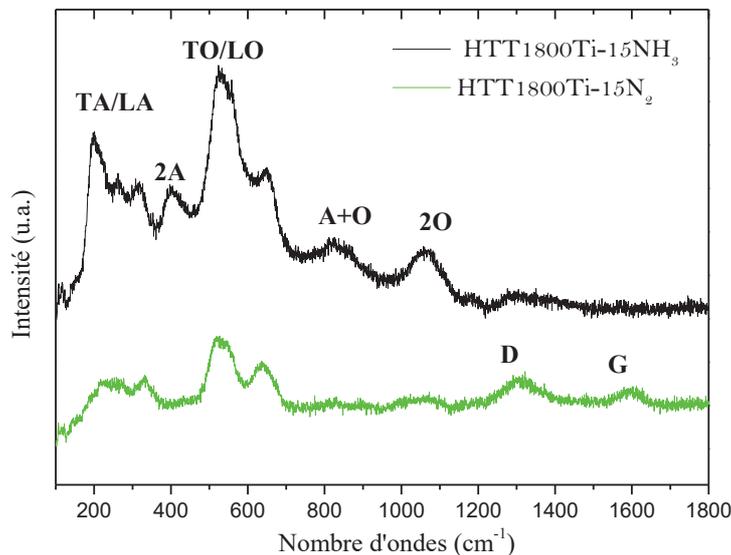


Figure V.15 : Spectres Raman des poudres **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>** et **HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>**

Il faut tout d'abord préciser que la phase **TiN**<sup>[17]</sup> est caractérisée par des pics situés à 209 et 300  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des modes TA et LA respectivement, au pic à 410  $\text{cm}^{-1}$  attribué au mode 2A et deux autres pics à 539  $\text{cm}^{-1}$  et 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes TO/LO. Les pics situés au

plus grand nombre d'onde, 817 et 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sont caractéristiques des modes A+O et 2O. Toutes ces bandes sont présentes dans le spectre Raman de l'échantillon **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>** confirmant la nucléation du TiN. Par ailleurs, le spectre présente une bande supplémentaire à 660 $\text{cm}^{-1}$  attribuée au nitrure de silicium.<sup>[18]</sup> La Figure V.16 compare le spectre de l'échantillon **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>** avec ceux des échantillons **PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>** et **PHTiPS-15NH<sub>3</sub>**. Les trois matériaux présentent les mêmes bandes caractéristiques de la phase TiN. Par contre, l'échantillon **PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>** ne reporte pas la bande attribuée à Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 660 $\text{cm}^{-1}$  confirmant la nature amorphe de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

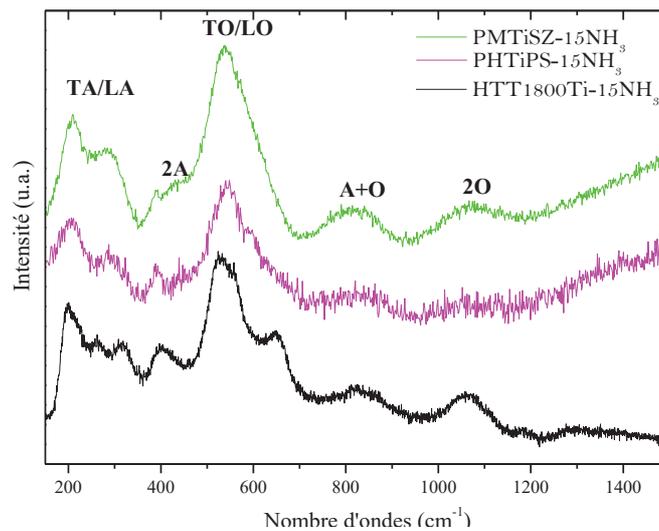


Figure V.16 : Spectres Raman des poudres **HTT1800Ti-15NH<sub>3</sub>**, **PMTiSZ-15NH<sub>3</sub>** et **PHTiPS-15NH<sub>3</sub>**

Le spectre de l'échantillon **HTT1800Ti-15N<sub>2</sub>** est défini par des bandes diffuses attribuées à la phase Ti(C)N<sup>[17,19]</sup> situées à 215-276 et 330  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des modes TA et LA respectivement, et à 512-559  $\text{cm}^{-1}$  et 637  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes TO/LO. Les bandes situées au plus grand nombre d'onde de faible intensité autour de 800 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des modes A+O et 2O. On note l'absence de la bande définie par le mode 2A et l'apparition de bandes caractéristiques du carbone libre à 1312 et 1595  $\text{cm}^{-1}$  (bandes D et G). Ce carbone libre est responsable de la formation de la phase SiC à plus haute température par réaction avec le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> identifié dans le spectre par la bande à 660 $\text{cm}^{-1}$ . En effet, le diffractogramme RX montre qu'une pyrolyse à 1600°C entraîne la conversion du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en SiC par carboréduction du premier avec libération d'azote selon la réaction  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$ .

A partir des études structurales menées dans ce paragraphe, il apparaît que la configuration moléculaire des polymères modifie les propriétés structurales des matériaux finaux. Des

nanocomposites de type TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont obtenus après une pyrolyse à 1000°C sous ammoniac suivie d'une pyrolyse sous azote à haute température à 1400°C. Le degré de cristallisation de la nanophase TiN est plus important dans les nanocomposites obtenus à partir du polymère **PHTiPS2.5**. Les nanocomposites obtenus à partir du polymère **PMTiSZ2.5** conservent la nature amorphe de la matrice jusqu'à 1500°C. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier l'effet de la nature du métal de transition (zirconium) sur les propriétés du nanocomposite final.

V. 3 NANCOMPOSITES SI-N-ZR-(C)

L'étude précédente concernait la synthèse et la caractérisation de polytitano(carbo)silazanes comme précurseurs de nanocomposites de type TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nous avons démontré que la formulation du polymère influençait les propriétés des nanocomposites. Ici, nous utilisons l'HTT1800 comme précurseur de la matrice et le trisdéthylamino de zirconium (TDEAZr) comme précurseur de la nanophase de nitrure de zirconium (ZrN) voire carbonitrure de zirconium (ZrCN). Des polyzirconocarbosilazanes sont préparés. Avant d'aborder l'étude de ces polymères, nous ferons un bref rappel des conclusions tirées de la thèse de Mirna Bechelany sur le système Si-N-Zr.

V.3.1 Le système Si-N-Zr à partir de polyzirconocarbosilazanes

La thèse de Mirna Bechelany a démontré l'impossibilité de préparer des nanocomposites de type ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans lesquels des nanocristaux de nitrure de zirconium (ZrN) sont dispersés dans une phase amorphe de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup> En effet, en utilisant un polymère de type **PMZrSZ2.5** (polyzirconocarbosilazanes obtenu à partir du polyméthylsilazane PMSZ décrit dans le paragraphe précédent), la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristallisait systématiquement avec ZrN, phase indexée sur la figure V.17, et ce quelle que soit la température de pyrolyse appliquée : un matériau amorphe est obtenu à 1400°C et au-dessus de cette température, les deux phases cristallisent simultanément. L'étude des diagrammes de phase est en cours en collaboration avec l'ITT Madras à Chennai.

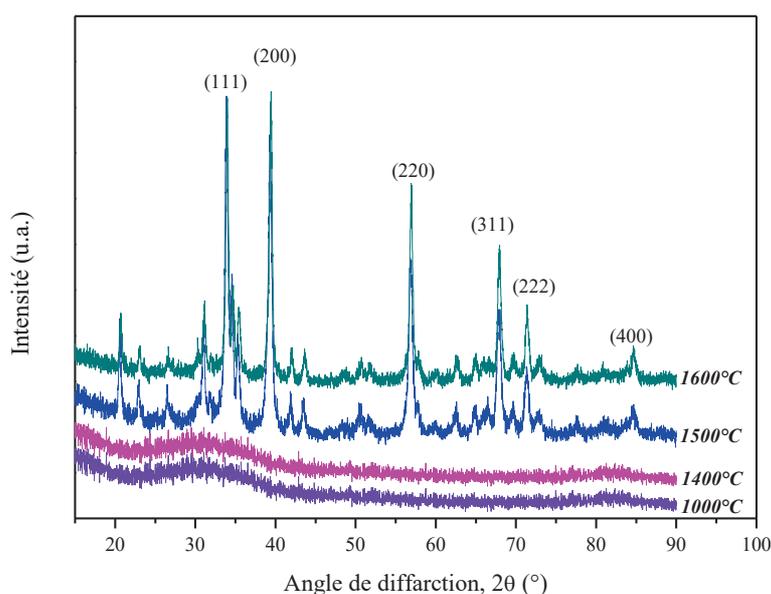


Figure V.17 : Diffractogrammes des matériaux issus de **PMZrSZ2.5** à différentes températures

En parallèle de cette action, nous avons souhaité travailler la chimie des polymères précéramiques et considérer une autre formulation de polymère, synthétisée à partir de l'HTT1800 détaillé dans le paragraphe précédent pour étudier la faisabilité d'élaborer des nanocomposites  $ZrN/Si_3N_4$  dont la matrice reste amorphe. Des comparaisons de polymères seront notamment faites dans cette étude avec le polymère **PMZrSZ2.5** mais également avec les polymères étudiés dans la partie précédente.

### V.3.2 Modification chimique de l'HTT1800 par le tétrakisdiéthylamino de zirconium (TDEAZr)

#### *i. Caractérisation par spectroscopie IR-TF*

La figure V.18 confronte le spectre IR-TF du polymère **HTT1800Zr2.5** avec ceux des précurseurs : celui de l'HTT1800 et du TDEAZr. L'objectif est de déterminer les modifications chimiques apportées au cours de sa synthèse.

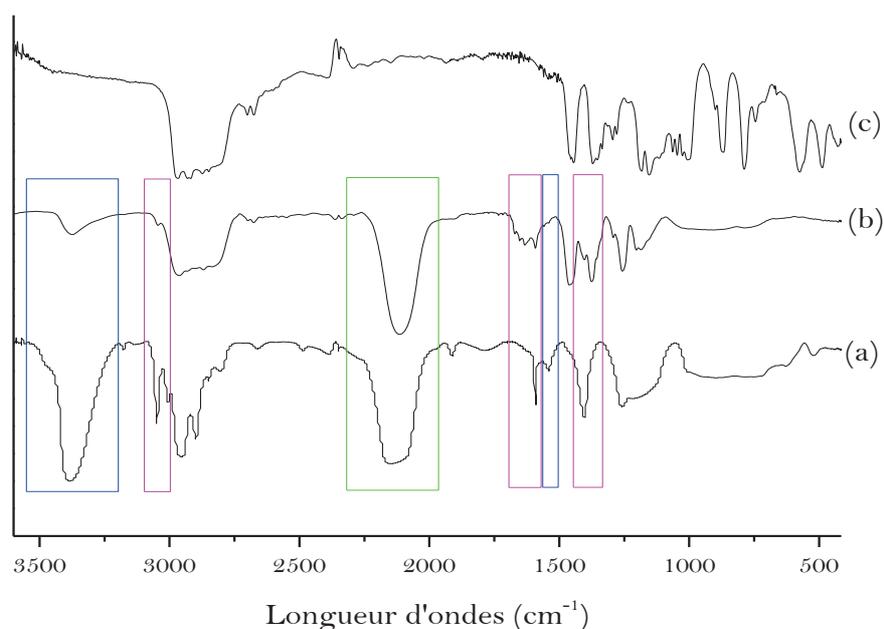


Figure V.18 : Spectres IR-TF, (a) de l'HTT1800, (b) **HTT1800Zr2.5** et (c) TDEAZr

Le spectre IR-TF du polymère **HTT1800Zr2.5** (Fig.V.18, (b)) reporte des modifications évidentes après préparation comparativement à l'HTT1800 et au précurseur TDEAZr. Les bandes d'absorption attribuées à la liaison N-H ( $3374$  et  $1540\text{cm}^{-1}$ ) ont fortement diminué ainsi que celles caractéristiques des groupements vinyloxy ( $3044$ ,  $1593$  et  $1405\text{cm}^{-1}$ ). Comme dans le paragraphe précédent, nous suggérons que les liaisons N-H interviennent dans la réaction avec le TDEAZr *via* les groupements  $N(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  pour libérer la diéthylamine alors que la diminution de l'intensité des bandes des groupements vinyloxy est plutôt causée par leur réaction avec une

partie des liaisons Si-H de l'HTT1800 par hydrosilylation, indépendamment de la présence du TDEAZr. Cette dernière réaction est rendue possible par la température de synthèse ( $\sim 115^\circ\text{C}$ ). La liaison Si-H intervenait dans la réaction avec le TDMATi pour former du méthane (voir paragraphe précédent). Il est difficile d'identifier cette réaction dans le présent cas. Une étude par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pourrait permettre d'identifier les gaz de réaction pour confirmer cette réaction. Le spectre IR-TF du polymère **HTT1800Zr2.5** est très proche de celui du **PMZrSZ2.5** (Figure V.19). Seuls les groupements vinyles (absents dans le PMSZ) subsistent dans le premier.

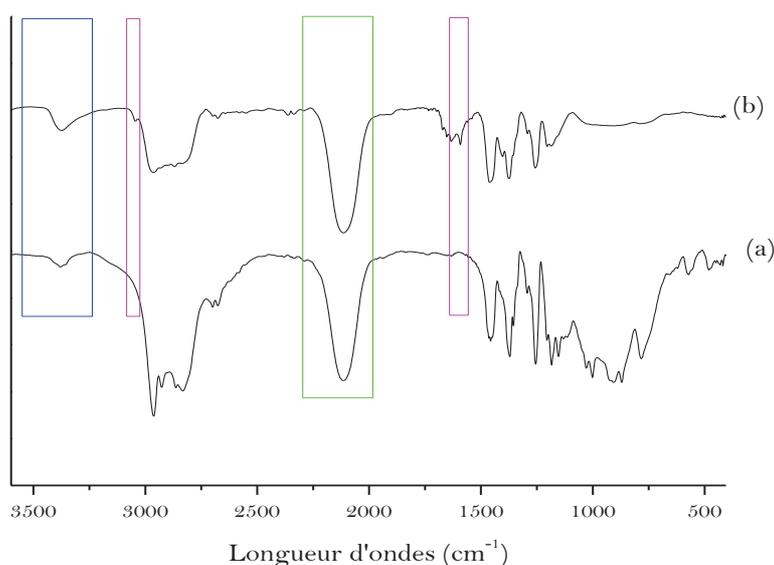


Figure V.19 : Spectres IR-TF, (a) **PMZrSZ2.5** et (b) **HTT1800Zr2.5**

Une étude comparative des deux polymères par RMN solide autour des éléments  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  complète les données infrarouges.

#### ii. Caractérisation par RMN solide

Les spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  des polymères **HTT1800Zr2.5** et **PMZrSZ2.5** sont reportés sur la figure V.20. Les spectres des deux polymères se composent de deux signaux dédoublés (5, 15 ppm pour le premier signal et 39 et 45 ppm pour le second signal) dans le domaine -10 à 60 ppm qui peuvent être modélisés par 5 signaux à 2, 6, 15, 39 et 45 ppm. A partir de l'étude mise en œuvre dans le premier paragraphe de ce chapitre, les signaux à 2 et 6 ppm sont attribués aux groupements  $\text{SiCH}_3$  dans différents environnements<sup>[1,20]</sup>. Le signal à 2 ppm est attribué aux unités  $\text{N}_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Zr}$  (formées par la réaction des groupements SiH avec les groupements  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  du TDEAZr), alors que le signal à 6 ppm peut être assigné aux groupements  $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{N}_2$  présents dans le réseau silazane des précurseurs). La partie la plus grande large et intense du signal à 5 ppm est attribuée aux deux types d'environnement chimique autour des groupements  $\text{SiCH}_3$  dans

l'HTT1800 (voir structure en introduction du chapitre). Le signal à 15 ppm est attribué aux groupements  $\text{CH}_3$  de l'unité  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$  dans le TDEAZr.<sup>[1,20]</sup>

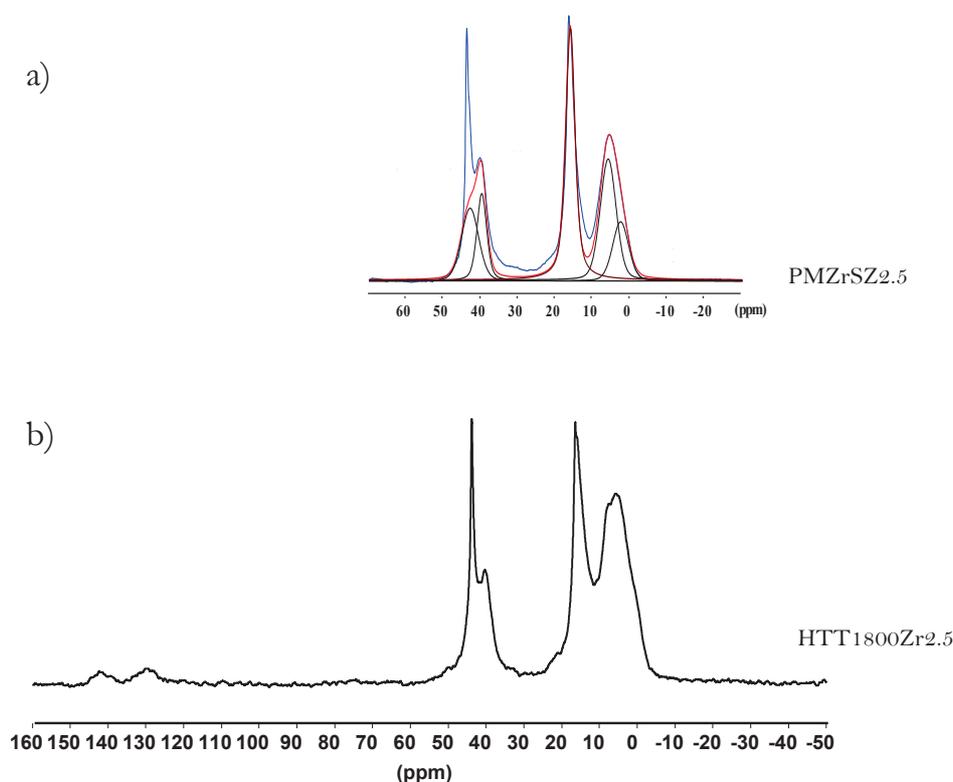


Figure V.20 : Spectres <sup>13</sup>C CP MAS expérimentaux et simulés, (a) de PMZrSZ-2.5, (b) et de **HTT1800Zr2.5**

Les signaux à 39 et 45ppm ont été discutés dans la première étude de ce chapitre. Ces deux signaux observés dans les polymères **HTT1800Ti2.5**, **PHTiPS2.5** et **PMTiSZ2.5** ont été attribués aux unités  $\text{N}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$  résultant de la réaction des groupements SiH avec les groupements  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  et  $\text{Si}_2\text{N-Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (39 ppm) résultant de la réaction entre les unités NH avec les groupements  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (45 ppm). Dans le présent cas, nous pouvons logiquement attribuer le signal à 39 ppm aux unités  $\text{N}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$  résultant de la réaction des groupements SiH avec les groupements  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . Le signal à 45ppm est attribué aux unités  $\text{Si}_2\text{N-Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$ . La faible intensité du signal à 39 ppm rend compte d'une faible implication des groupements SiH dans la réaction avec le TDEAZr. Enfin, le spectre du polymère **HTT1800Zr2.5** est composé de signaux dans le domaine 120-150 ppm qui sont attribués aux groupements vinyliques. Leur faible intensité confirme leur participation à la synthèse du polymère **HTT1800Zr2.5** par hydrosilylation. Ceci est particulièrement vrai en tenant compte de la disponibilité des groupements SiH qui ne réagissent pas avec le TDEAZr.

Le spectre RMN  $^{15}\text{N}$  CP MAS du polymère **HTT1800Zr2.5** (figure V.21) se compose d'un signal dédoublé dont la position est proche du polymère **HTT1800Ti2.5** qui permet de confirmer les résultats de RMN  $^{13}\text{C}$  et en particulier la présence des unités  $\text{Si}_2\text{NH}$ ,  $\text{Zr-NCH}_2\text{CH}_3$  et  $\text{Si}_2\text{NZr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$ . En revanche, alors qu'un signal à  $-368\text{ppm}$  était attribué aux unités  $\text{Si}_2\text{N}-(\text{CH}_3)(\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3)$  dans le polymère **HTT1800Ti2.5**, il n'est pas observé dans le polymère **HTT1800Zr2.5** confirmant ainsi la participation limitée des liaisons Si-H dans la réaction avec le TDEAZr.

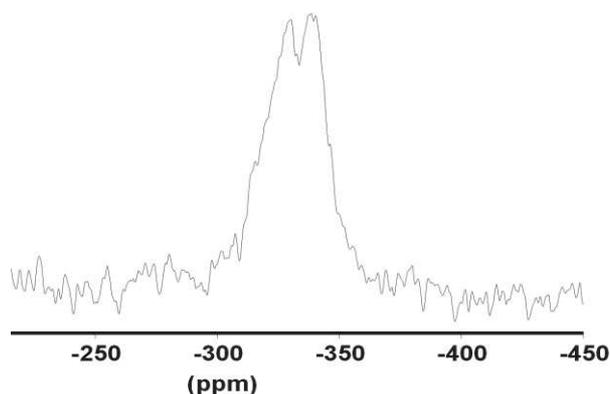


Figure V.21 : Spectre  $^{15}\text{N}$  CP MAS expérimental de **HTT1800Zr-2.5**

Le spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS du polymère **HTT1800Zr2.5** présenté sur la figure V.22 reporte un signal large unique autour de  $-22\text{ppm}$  attribué aux environnements  $\text{HSiCN}_2$ . L'épaule à  $11\text{ppm}$  est attribué à l'unité  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ . La largeur de ce signal rend compte également d'environnements  $\text{CH}_3\text{-Si(H)(NZr)}_2$  suite à la réaction entre les unités N-H de l'**HTT1800** et le TDEAZr ( $-28\text{ppm}$ ). Il n'est pas possible de confirmer la présence des unités  $\text{SiN}_3\text{C}$  et plus précisément des unités  $\text{CH}_3\text{-Si(NCH}_2\text{CH}_3\text{)N}_2$  résultant de la réaction entre les unités SiH et le TDEAZr.

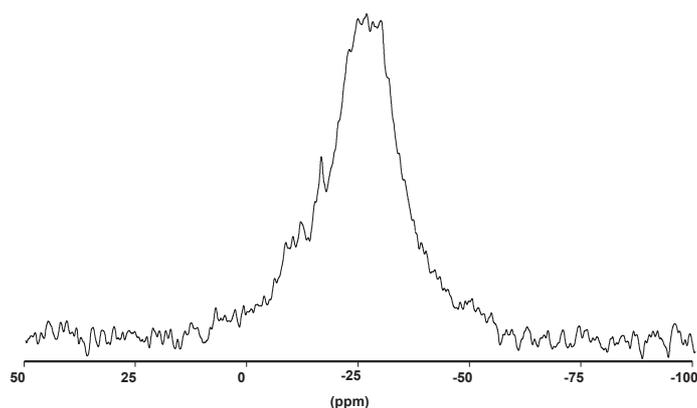


Figure V.22 : Spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS expérimental de l'**HTT1800Zr2.5**

Les résultats de cette étude RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{29}\text{Si}$  de la structure du polymère **HTT1800Zr2.5** mettent en lumière une différence majeure par rapport à la structure du polymère

**HTT1800Ti2.5** alors que les paramètres de synthèse sont identiques. La réaction entre l'**HTT1800** et le **TDEAZr** se fait majoritairement *via* la liaison N-H (comme dans les polytitanocarbosilazanes) avec une participation très limitée des liaisons SiH (ceux-ci ne réagissent que par hydrosilylation avec les groupements vinyliques). La différence de réactivité des deux précurseurs métalliques avec les polycarbosilazanes s'explique par la différence de propriétés chimiques entre les groupements diméthylamino et diéthylamino et l'encombrement stérique des groupements éthyles du précurseur **TDEAZr** plus important que celui des groupements méthyles du précurseur **TDMATi**. Ces différences de réactivité entre les deux systèmes devraient avoir une influence sur le degré de réticulation et la réactivité des polymères et par conséquent sur leur rendement céramique. L'étude suivante va donc consister à étudier le comportement de ces polyzirconocarbosilazanes lors de pyrolyses sous ammoniac et azote jusqu'à 1000°C.

### V.3.3 Comportement à la pyrolyse des polyzirconocarbosilazanes sous ammoniac jusqu'à 1000°C

Les polymères étudiés précédemment ont tout d'abord été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) sous ammoniac. La Figure V.23 présente les courbes ATG des polymères **HTT1800Zr2.5** et **PMZrSZ2.5** enregistrées jusqu'à 1000°C.

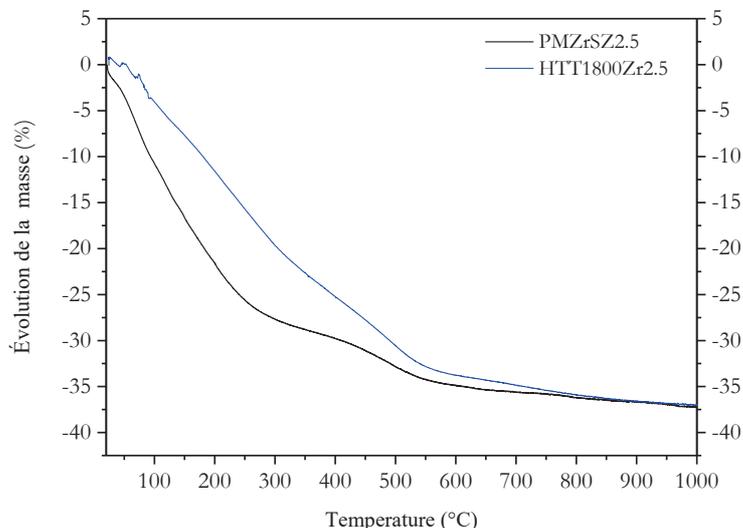


Figure V.23 : Courbes ATG des polymères **PMZrSZ2.5** et **HTT1800Zr2.5** sous ammoniac

Les profils de perte de masse des deux polymères sont différents mais leurs rendements céramiques calculés après pyrolyse à 1000°C sont identiques. Une valeur de 37,4% est relevée. De façon inattendue, la perte de masse enregistrée pour le **PMZrSZ2.5** est similaire à celle du **PMTiSZ2.5** et celle du **HTT1800Zr2.5** est inférieure à celle du polymère **HTT1800Ti2.5** (Fig.V10,b)). En effet, les polymères **HTT1800Zr2.5** et **PMZrSZ2.5** devraient libérer de la diéthylamine (Masse molaire : 73,14 g/mol) au cours de la pyrolyse (par réaction de

transamination avec l'ammoniac) alors que la diméthylamine (Masse molaire : 45,08 g/mol) est supposée s'éliminer au cours de la pyrolyse des polymères **HTT1800Ti2.5** et **PMTiSZ2.5** à travers le même type de réaction; les autres espèces gazeuses éliminées sont de même nature pour les deux systèmes. Par conséquent, à même polycarbosilazane et rapport molaire Si:Ti, les polymères **HTT1800Ti2.5** devraient proposer une perte de masse plus faible (et donc un rendement céramique plus élevé) que les polymères **HTT1800Zr2.5**. Nous proposons ci-dessous une explication en couplant les résultats issus de la spectroscopie IR-TF, de la RMN solide et des ATG.

En raison de la forte réactivité à l'air de ces polymères, les analyses élémentaires, qui nous aurait permis de déterminer le rapport molaire Si:M (M=Ti, Zr), n'ont pu être entreprises sur ces polymères. Cependant, la spectroscopie infrarouge et la RMN solide ont montré que les groupements SiH de l'HTT1800 avaient une réactivité limitée avec le précurseur TDEAZr. Par ailleurs, ce dernier possède un encombrement stérique très important. Par conséquent, nous suggérons qu'à même rapport molaire Si:M (c'est-à-dire unité monomère HTT1800:Masse molaire précurseur métallique) fixé pendant la synthèse, le polymère **HTT1800Zr2.5** a une composition en métal (et donc en groupements alkylamino) sensiblement plus faible que le polymère **HTT1800Ti2.5**. Il est même probable qu'en raison de la faible réactivité des groupements SiH avec le TDEAZr pour obtenir le polymère **HTT1800Zr2.5**, les réactions d'hydrosilylation sont favorisées dans ces derniers ce qui accroît son degré de réticulation. Ainsi, en couplant les résultats de spectroscopie IR-TF, de RMN solide et d'ATG, **nous suggérons que la proportion de métal introduit dans le réseau des polycarbosilazanes est plus faible dans les polyzirconocarbosilazanes que dans les polytitanocarbosilazanes.**

#### V.3.4 Évolution structurale des matériaux entre 1000 et 1600°C

En introduisant ce paragraphe, nous avons évoqué l'impossibilité de maintenir l'état amorphe de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tout en cristallisant la nanophase ZrN à partir du polymère **PMZrSZ2.5**. C'est dans ce contexte, que nous avons étudié l'effet de la formulation du polyzirconocarbosilazane sur les propriétés des matériaux qui sont obtenus après pyrolyse sous ammoniac. Dans cette partie, nous allons comparer l'évolution structurale des matériaux obtenus par pyrolyse des polymères précédemment étudiés, les polymères **HTT1800Zr2.5** et **PMZrSZ2.5** à travers leurs diffractogrammes de RX (Fig. V.24, 25). Dans un premier temps, nous présentons les diffractogrammes des matériaux issus de la pyrolyse à 1000°C du polymère **PMZrSZ2.5** qui sont nommés **PMZrSZ-10NH<sub>3</sub>**. A partir de ce matériau, des traitements thermiques ont été conduits jusqu'à 1600°C sous azote. Les matériaux sont nommés **PMZrSZ-14NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à

1400°C), **PMZrSZ-15NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1500°C), **PMZrSZ-16NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1600°C).

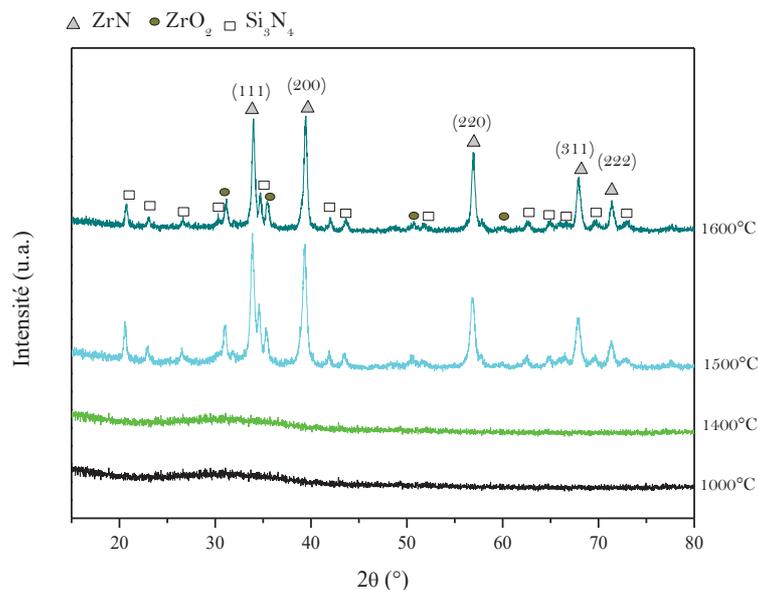


Figure V.24 : Diffractogrammes RX des **PMZrSZ-10NH<sub>3</sub>**, **PMZrSZ-14NH<sub>3</sub>**, **PMZrSZ-15NH<sub>3</sub>** et **PMZrSZ-16NH<sub>3</sub>**

Les matériaux **PMZrSZ-10NH<sub>3</sub>** et **PMZrSZ-14NH<sub>3</sub>** sont amorphes confirmant ainsi les résultats issus de la thèse de Mirna Bechelany.<sup>[1]</sup> En augmentant la température à 1500°C (**PMZrSZ-15NH<sub>3</sub>**), les pics de diffraction à  $2\theta = 34^\circ, 39^\circ, 57^\circ, 68^\circ$  et  $71^\circ$  attribuées aux raies (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase cubique du ZrN émergent.<sup>[21]</sup> La taille moyenne des cristallites ZrN est de 20nm. Cette phase cristallise en parallèle de la phase d'oxyde de zirconium (témoignant la sensibilité extrême des polymères vis-à-vis de l'air) et de la phase  $\beta$  de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les pics de diffraction s'affinent légèrement pour l'échantillon **PMZrSZ-16NH<sub>3</sub>** mais l'évolution reste faible puisque la taille moyenne des cristallites ZrN est de 23nm. Ainsi, nous avons confirmé la cristallisation parallèle des phases ZrN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir du polymère **PMZrSZ2.5**.

Nous avons entrepris la même étude pour les matériaux issus de la pyrolyse sous ammoniac du polymère **HTT1800Zr2.5** à 1000°C (nommé **HTT1800Zr-10NH<sub>3</sub>**). A partir de ce matériau, des traitements thermiques ont été conduits jusqu'à 1600°C sous azote. Les matériaux sont nommés **HTT1800Zr-12NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1200°C), **HTT1800Zr-14NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1400°C), **HTT1800Zr-15NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1500°C), **HTT1800Zr-16NH<sub>3</sub>** (après pyrolyse à 1600°C). Alors que les matériaux **HTT1800Zr-10NH<sub>3</sub>** et **HTT1800Zr-12NH<sub>3</sub>** sont amorphes comme le présentent les diffractogrammes de ces matériaux (Figure V.25), le diffractogramme du matériau **HTT1800Zr-14NH<sub>3</sub>** reporte les pics caractéristiques de la phase ZrN et d'oxyde de zirconium. La taille moyenne des cristallites ZrN est de 23 nm. Dans ce matériau, les pics de diffraction de la

phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont peu visibles ce qui tend à démontrer la nature globalement amorphe de la matrice et donc la formation de nanocomposites à matrice amorphe. A titre de comparaison, le matériau **PMZrSZ-14NH<sub>3</sub>** est amorphe ce qui confirme l'effet de la formulation du polymère sur les propriétés structurales du matériau final. Les différences structurales des deux échantillons sont difficiles à discuter. Sur la figure V.25, les pics de diffraction autour de  $2\theta=34^\circ$  des matériaux de 1400 à 1600°C ont été agrandi, la phase ZrN semble évoluer vers une phase ZrCN à 1500 et 1600°C suggérant la présence de carbone résiduel dans le matériau. Des études en microscopie électronique en transmission vont être engagées. Les échantillons **HTT1800Zr-15NH<sub>3</sub>** et **HTT1800Zr-16NH<sub>3</sub>** conservent la nature amorphe de la matrice.

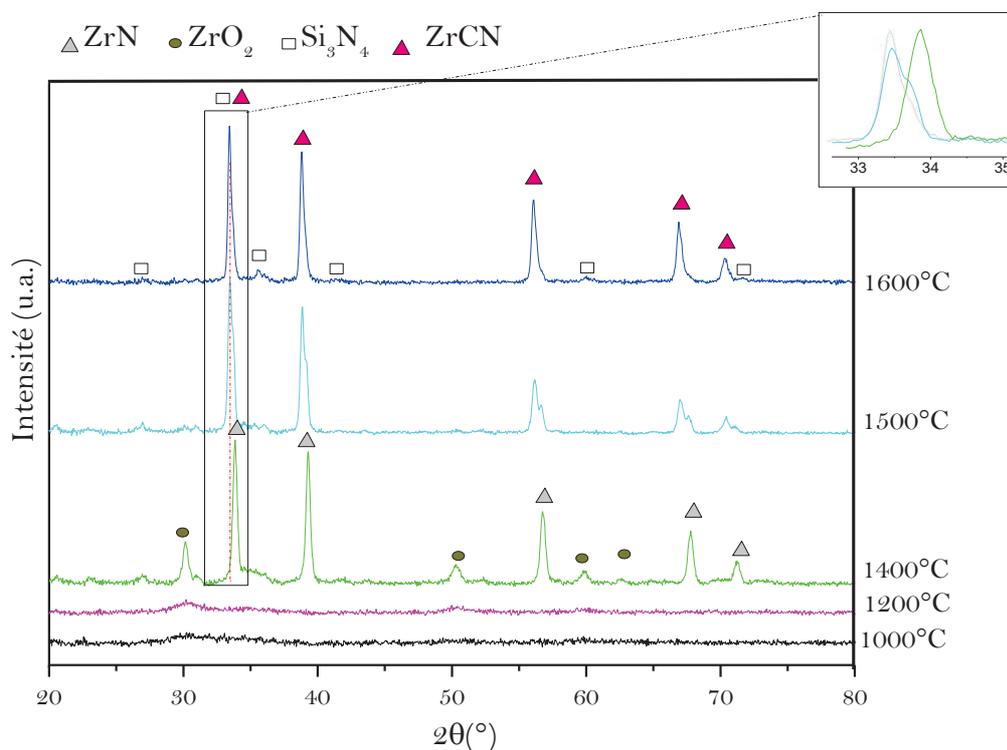


Figure V.25 : Diffractogrammes RX des **HTT1800Zr-10NH<sub>3</sub>**, **HTT1800Zr-12NH<sub>3</sub>**, **HTT1800Zr-14NH<sub>3</sub>**, **HTT1800Zr-15NH<sub>3</sub>** et **HTT1800Zr-16NH<sub>3</sub>**

L'échantillon **HTT1800Zr-15NH<sub>3</sub>** a été caractérisé en spectroscopie Raman (Figure V.26). Les deux pics vers 170 et 216  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des modes TA et LA respectivement, ceux situés à 335 et 400  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués au mode 2A. Le pic à 449  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode TO et l'épaule vers 576  $\text{cm}^{-1}$  au mode LO. Les pics aperçus à 700 et 970  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux deux modes A+O et 2O. Par ailleurs, un pic attribué au mode O<sub>2</sub> apparaît à 580  $\text{cm}^{-1}$ . Ce pic pourrait être attribué à une phase ZrCN. <sup>[17,22]</sup> Les bandes relatives à  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont peu visibles confirmant son degré de cristallisation faible.

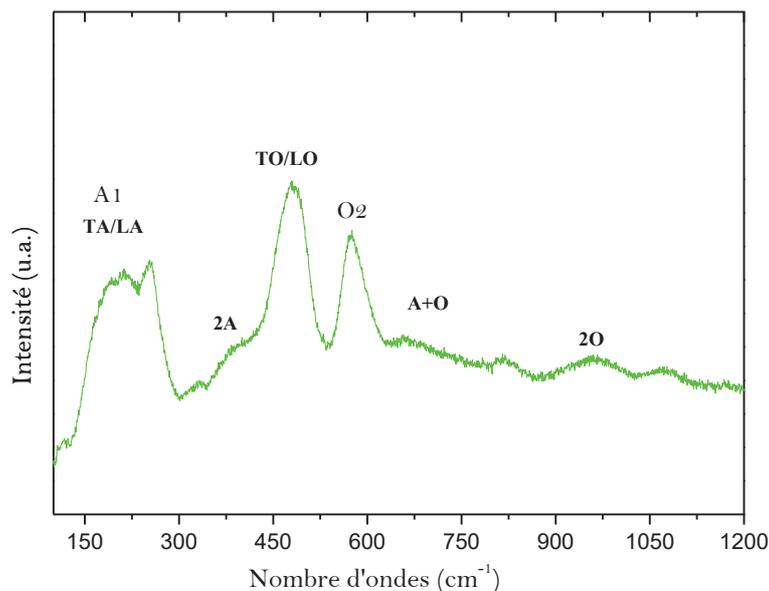


Figure V.26 : Spectre Raman du matériau **HTT1800Zr-15NH<sub>3</sub>**

A l'issue des analyses de diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman, nous avons démontré que des nanocomposites de type ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une matrice globalement amorphe pouvaient être obtenus à partir de polyzirconocarbosilazanes basés sur l'unité monomère d'un polymère commercial, l'HTT1800. Une pyrolyse sous ammoniac à 1000°C, suivie d'un traitement haute température sous azote à 1400 et 1500°C, permet de générer ces nanocomposites. La matrice semble même rester globalement amorphe après une pyrolyse à 1600°C. Des études par microscopie électronique à transmission à haute résolution couplée avec des études thermodynamiques vont être entreprises sur ces échantillons dans le cadre de la thèse d'Abhijeet Lale (Projet CEFIPRA, coordinateur : S. Bernard).

Les nanocomposites préparés dans ce chapitre sont avant tout destinés à des applications mécaniques (voire décoratives) car ils peuvent atteindre des duretés de l'ordre de 25 GPa sous forme de pièces comme récemment publié par notre groupe dans le journal *Adv. Mater.*<sup>[2]</sup> Cependant, ils offrent d'autres fonctions selon la nature du métal de transition employé. C'est ce que nous allons démontrer dans la partie suivante de ce chapitre à travers une étude spectrale de ces nanocomposites comme nous l'avons déjà entreprise sur les nanocomposites TiC/SiC dans le chapitre IV.

V. 4 ETUDE SPECTRALE DES NANOCOMPOSITES SI-N-TI

La dispersion de carbure métallique dans le SiC par la voie dite des polymères précéramiques est possible comme nous l'avons montré dans le chapitre IV. La dispersion de nitrure métallique comme le TiN préparé dans ce chapitre dans le SiC est beaucoup plus complexe à élaborer. C'est l'un des objets du projet ANR CARAPASS que nous avons soumis en octobre 2015 sous forme d'une pré-proposition. Ici, nous avons plutôt proposé une étude préliminaire sur les nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (sous forme de pièces denses). L'idée majeure est de maximiser la sélectivité optique du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans la région du spectre solaire par l'encapsulation de nanocristaux TiN dans la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui agit comme couche antireflet (AR) et de voir l'effet du TiN notamment par rapport au TiC dans le chapitre IV.<sup>[23]</sup> Le matériau AR doit avoir les propriétés suivantes : indice de réfraction approprié pour limiter la réflectance dans la région du spectre solaire, émissivité thermique faible et durabilité. Cette dernière propriété est nettement augmentée par l'association de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de TiN dans une structure nanocomposite. Les propriétés optiques du nanocomposite TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été évaluées par leur spectre de réflectance à température ambiante mesuré dans les régions de l'IR et de l'UV-visible.

TiN est un candidat intéressant étudié en tant que surface sélective absorbante.<sup>[19]</sup> Un exemple du profil sélectif du matériau TiN dendritique est présenté figure V.27. Néanmoins cette phase reste sensible à l'oxydation en température ce qui l'exclut en tant que surface sélective à haute température.

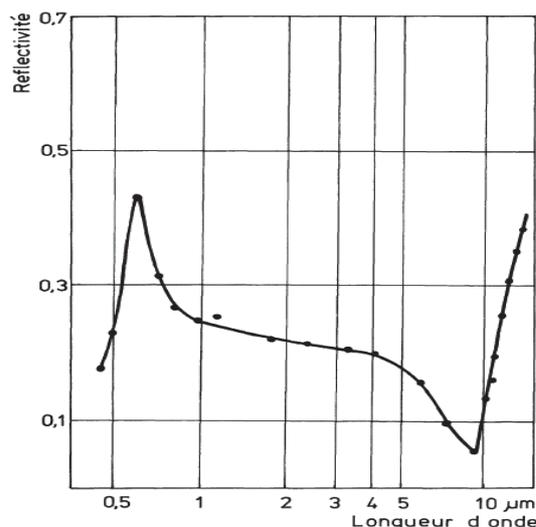


Figure V.27 : Réflectivité hémisphérique d'un échantillon de TiN dendritique éclairé sous incidence quasi normale <sup>[24]</sup>

#### V.4.1 Elaboration de pièces denses nanocomposites de type TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La préparation de matériau dense par pressage à chaud des polymères **HTT1800Ti2.5**, **PMTiSZ2.5** et **PHTiPS2.5** puis pyrolyse selon les paramètres fixés dans la première étude de ce chapitre (pyrolyse à 1000°C sous ammoniac puis traitement thermique à 1400°C/1500°C sous azote) n'est pas possible. En effet, la configuration structurale et le degré de réticulation des polytitanocarbosilazanes sont des paramètres clés dans la préparation de pièces denses selon ce procédé. Par exemple, le polymère **PMTiSZ2.5** présente un degré de réticulation incompatible avec l'élaboration d'objets massifs conduisant à un retrait volumique très important pendant la pyrolyse. Des fissures apparaissent dans le matériau final et dans certains cas, la pièce s'effondre (figure V.28).

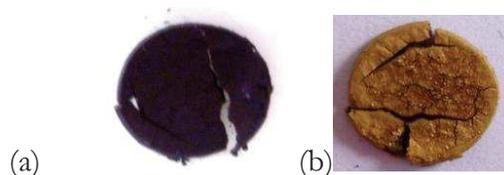


Figure V.28 : Photos d'une pièce nanocomposite obtenue par compactage à chaud du **PMTiSZ2.5** et pyrolyse du polymère compact à 1400°C (a) et 1500°C (b) <sup>[1,2]</sup>

La solution que nous avons brevetée pour augmenter le degré de réticulation est de réaliser une étape dite de cryo-ammonolyse post-synthèse du polymère. <sup>[25]</sup>

Cette étape consiste à faire réagir le **PMTiSZ2.5** avec l'ammoniac liquide à -40°C afin d'introduire des unités réactives NH<sub>2</sub> à la place des fonctions N(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 3) dans son réseau. Ces unités réactives condensent plus facilement que les fonctions N(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 3) pour augmenter le degré de réticulation du polymère **PMTiSZ2.5**. Cette étape améliore non seulement le comportement plastique durant la mise en forme par pressage mais aussi son rendement céramique. Le polymère **PMTiSZ2.5** ayant subi cette étape de cryo-ammonolyse est nommée **PMTiSZ2.5C**.

Ce polymère préalablement broyé puis tamisé à 63µm, a été compacté à 110°C sous une pression de 74 MPa sous azote. La pièce obtenue a conduit à un objet massif après pyrolyse à 1400°C exempt de fissures comme illustré à la figure V.29. Une pièce nanocomposite de 2cm de diamètre a été élaborée par pressage du polymère **PMTiSZ2.5C** à 110°C sous 1 tonne puis pyrolysée à 1400°C. Cette pièce est nommée **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>** (Figure V.30)

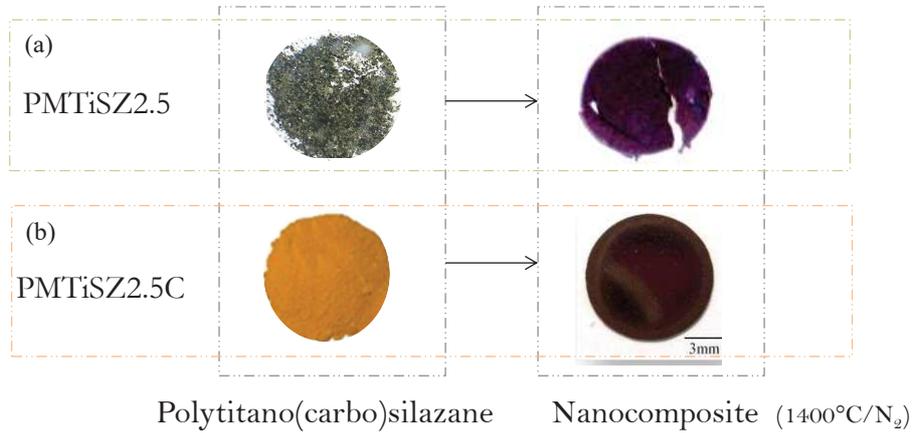


Figure V.29 : Photo des pièces obtenues après pressage issues des polymères **PMTiSZ2.5** et **PMTiSZ2.5C**



Figure V.30 : Photo numérique de la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>**

Elle a été caractérisée par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman (Figure V.31), et microscopie électronique en transmission (TEM, Figure V.32).

Le diffractogramme RX et le spectre Raman confirment la formation d'un nanocomposite TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fait de nanocristaux TiN distribués dans une matrice amorphe de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'image MET haute résolution (HR) montre la répartition homogène de ces nanocristaux dans la matrice. La distribution de leur taille est assez resserrée entre 2 et 6 nm.

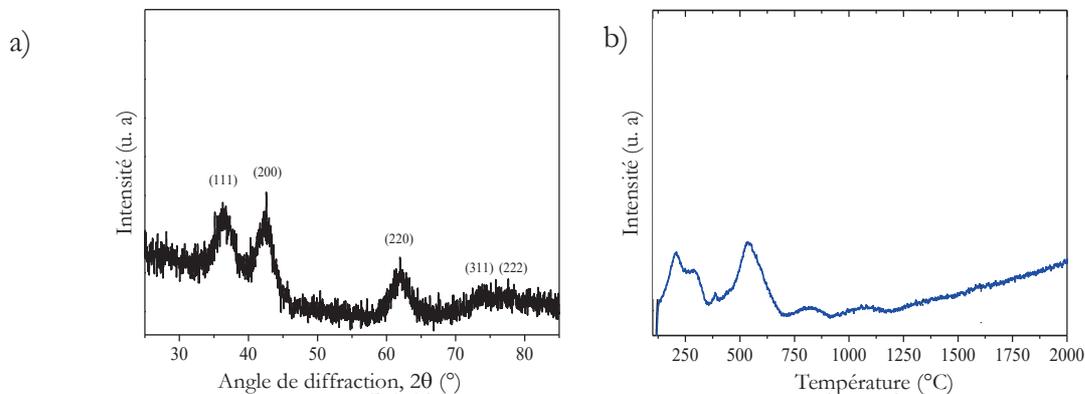


Figure V.31 : (a) Diffractogramme RX et (b) Spectre Raman de la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>**

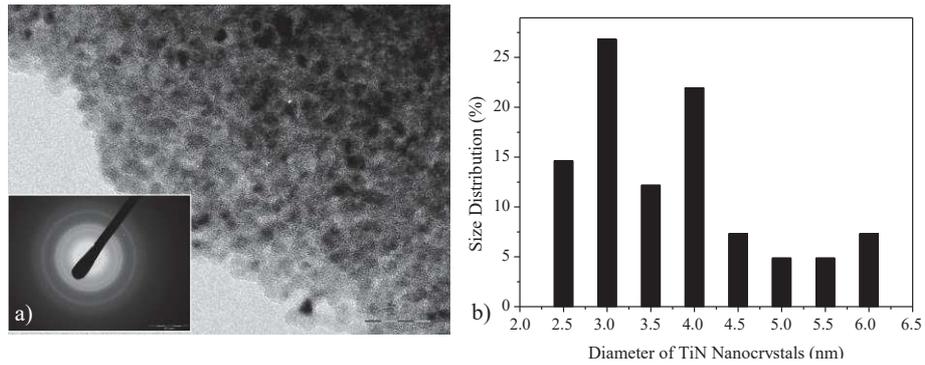


Figure V.32 : (a) Image MET HR et (b) distribution de la taille des nanocristaux de TiN (sur un échantillonnage de 100 mesures) dans la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>**

#### V.4.2 Étude des propriétés optiques de la surface de PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>

La figure V.33 présente les mesures dans l'UV-Visible et l'Infrarouge de la surface de la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>** à 25°C.

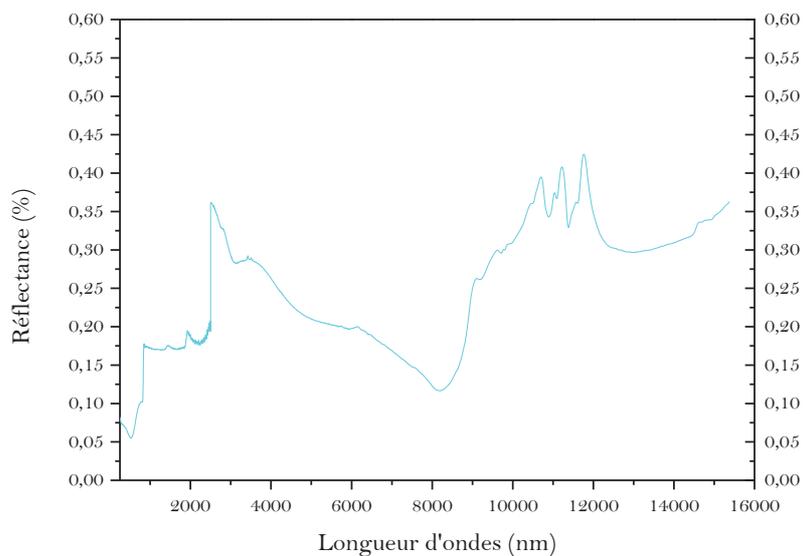


Figure V.33 : Spectre de la surface de la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>** à 25°C

La courbe établie en fonction de la réflectance et de la longueur d'ondes décrit un profil caractéristique d'une surface sélective comme présenté à la figure V.34.

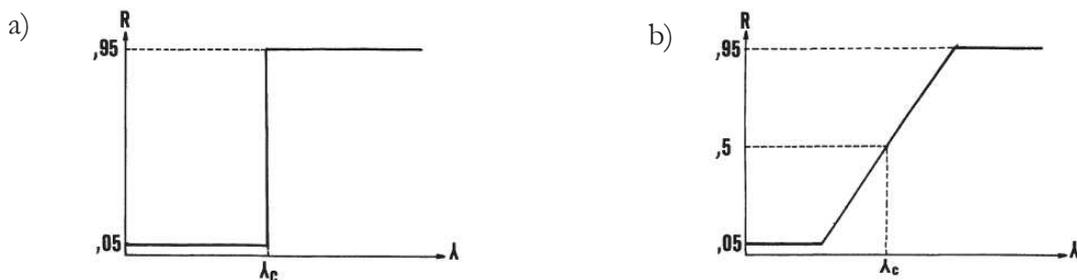


Figure V.34 : Spectres d'une surface sélective a) théorique et b) réelle <sup>[26]</sup>

En se basant sur la figure V.33, le facteur de réflexion infrarouge atteint 35% avec un facteur d'absorption  $\alpha$  d'environ 89% dans la région du spectre solaire (25 à 2500 nm) et une émissivité infrarouge  $\epsilon$  de 74%. D'après la loi de Kirchhoff, il existe une égalité entre l'absorbance  $\alpha$  et l'émissivité  $\epsilon$  et pour un corps opaque, ces deux grandeurs sont reliées à la réflectance hémisphérique <sup>[23]</sup> :  $\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) - R\%(\lambda)$ . L'absorbance solaire et l'émissivité thermique sont obtenues par intégration de  $\alpha(\lambda)$  dans le spectre solaire et de  $\epsilon(\lambda)$  dans le spectre de radiation du corps noir. Dans le cas présent, la valeur de l'absorbance se rapproche de 95% ce qui est attendu pour une surface sélective performante le plus souvent de couleur noir. L'émissivité est élevée, elle dépend de la morphologie de la surface. Par rapport aux résultats publiés, <sup>[27,28]</sup> la réflectivité solaire de la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>** est clairement augmentée par rapport au TiN seul. Dans le même temps, la réflectivité infrarouge du nanocomposite est abaissée en raison d'une trop grande quantité de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les travaux publiés par Russell <sup>[29]</sup> sur l'émissivité de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> montrent clairement que les résultats obtenus pour la pièce **PMTiSZC-14NH<sub>3</sub>** sont en grande partie dus à la présence de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme en témoigne la diminution du facteur de réflexion pour les longueurs d'onde de 4 à 8 micromètres, et la présence de pics pour les longueurs d'onde entre 10 et 12 micromètres. Cependant, en travaillant la chimie des polytitanocarbosilazanes et de polytitanocarbosilanes, la quantité de nitrure de silicium peut être diminuée en ajustant notamment le rapport molaire Si:Ti dans le précurseur. Dans l'idéal, une couche mince de nitrure de silicium voire même de carbure de silicium enrobant les nanoparticules de nitrure de titane devrait augmenter la sélectivité optique de ces matériaux. C'est l'objectif de notre pré-proposition ANR.

Ce dernier chapitre a présenté une étude plus fondamentale sur la préparation de nanocomposites de type MN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans lesquels des nanocristaux de type MN (M = Ti ou Zr) sont dispersés dans une matrice amorphe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de polymétallo(carbo)silazane. Ce chapitre a consisté plus particulièrement à étudier chacune des étapes du procédé (synthèse du polymère, conversion en céramique et étude structurale des matériaux finaux) d'élaboration de ces nanocomposites. Dans une première partie de ce chapitre, nous avons mis en lumière l'effet de la configuration moléculaire et structurale des trois précurseurs de la matrice, l'HTT1800, le PMSZ et le PHPS, sur la synthèse et le comportement thermique des polytitano(carbo)silazanes par RMN solide et ATG ainsi que sur les propriétés structurales des nanocomposites par diffraction des RX et spectroscopie Raman. La synthèse des polytitano(carbo)silazanes par réaction entre les poly(carbo)silazanes et le TDMATi (précurseur de la nanophase TiN) se fait *via* les groupements NH et SiH des poly(carbo)silazanes. La présence de groupements SiH permet d'introduire cependant plus de titane dans le réseau du poly(carbo)silazane. C'est particulièrement le cas en utilisant le PHPS comme précurseur de la matrice. Par conséquent, le comportement thermique des polytitano(carbo)silazanes et les propriétés structurales des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dépendent de la proportion de groupements NH et SiH dans l'unité monomère du précurseur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par exemple, des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une matrice amorphe sont obtenus à 1400°C à partir du PHPS (1 groupement NH et 2 groupements SiH) alors qu'il est nécessaire d'atteindre 1500°C à partir du PMSZ (1 groupement NH et 1 groupement SiH). Le comportement des nanocomposites obtenus à partir de l'HTT1800 (1 groupement NH et 0.8 groupements SiH) est relativement proche de ceux obtenus à partir du PMSZ. Ce précurseur HTT1800 s'avère plus intéressant pour l'obtention de nanocomposites de type ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à matrice amorphe. Il a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Dans cette partie et en utilisant les mêmes outils de caractérisation que dans l'étude des poly(carbo)silazanes, nous avons démontré que les groupements SiH n'intervenaient que très peu dans la réaction avec le précurseur TDEAZr, probablement en raison de l'encombrement stérique imposé par les groupements diéthylamino du précurseur TDEAZr. Cependant, en utilisant l'HTT1800, des réactions d'hydrosilylation sont mis en œuvre. Par conséquent, nous avons suggéré qu'à même rapport molaire Si:M (c'est-à-dire unité monomère précurseur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Masse molaire précurseur métallique) fixé pendant la synthèse des polymétallo(carbo)silazanes, les polyzircono(carbo)silazanes ont une composition en métal (et donc en groupements alkylamino) sensiblement plus faible que les polytitano(carbo)silazanes. Le comportement thermique des

polyzircono(carbo)silazanes est par conséquent différent de celui de leur analogue polytitano(carbo)silazanes. A l'issue des analyses structurales, des nanocomposites de type ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une matrice globalement amorphe ont pu être obtenus à partir de polyzirconocarbosilazanes basés sur l'unité monomère d'un polymère commercial, l'HTT1800 ce qui s'est avéré impossible avec les précurseurs de types PMSZ et PHPS. Une pyrolyse sous ammoniac à 1000°C, suivie d'un traitement haute température sous azote à 1400 et 1500°C permet de générer ces nanocomposites. La matrice semble même rester globalement amorphe après une pyrolyse à 1600°C. Des études par microscopie électronique à transmission à haute résolution couplée avec des études thermodynamiques vont être entreprises sur ces échantillons dans le cadre de la thèse d'Abhijeet Lale (Projet CEFIPRA, coordinateur : S. Bernard) pour comprendre ce comportement à haute température. La troisième partie de ce chapitre a évalué les propriétés optiques des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à travers leur spectre de réflectance à température ambiante mesuré dans les régions de l'IR et de l'UV-visible pour une application en tant que récepteur solaire dans les centrales solaires à concentration. L'idée majeure est de maximiser la sélectivité optique du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans la région du spectre solaire par l'encapsulation de nanocristaux TiN dans la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui agit comme couche antireflet. Des pièces nanocomposites ont été préparées par modification chimique d'un polytitanocarbosilazane avec l'ammoniac liquide. Cette modification entraîne une augmentation de son degré de réticulation pour être compatible avec une mise en forme par pressage à chaud et une pyrolyse sous ammoniac à 1000°C suivie d'un traitement à 1400°C sous azote sans effondrement de la pièce. Un facteur d'absorption  $\alpha$  d'environ 89% dans la région du spectre solaire (25 à 2500 nm) et une émissivité infrarouge  $\epsilon$  de 74% sont déterminés. La réflectivité solaire de la pièce nanocomposite est clairement augmentée par rapport au TiN seul. Dans le même temps, la réflectivité infrarouge du nanocomposite est abaissée en raison d'une trop grande quantité de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En travaillant la chimie des polytitanocarbosilazanes ainsi que de polytitanocarbosilanes, la quantité de nitrure de silicium et de carbure de silicium pourra être diminuée en ajustant notamment le rapport molaire Si:Ti dans le précurseur. Ce sera l'un des objets de la thèse d'Abhijeet Lale.

- [1] Bechelany M., « Élaboration d'objets massifs céramiques de type nanocomposite par la voie « polymère précéramique », Thèse Université de Montpellier, 2012
- [2] Bechelany M., "In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness", *Adv. Mater.*, 2014, 26, 38, p.6548–6553
- [3] Veprek S., "Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system", *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66,20, p.2640-2642
- [4] Lüke J., "Synthesis and Characterization of Silazane-Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites", *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, 11, p.181-194
- [5] van der Vis, M. G. M., "Vibrational spectra of gaseous and liquid tetrakis(dimethylamido)-titanium, Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, and tetrakis(diethylamido)titanium, Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>", *J. Mol. Struct.* 1994, 323, p.93-101
- [6] Weiller B. H., "Chemical Vapor Deposition of TiN from Tetrakis(dimethylamido)titanium and Ammonia: Kinetics and Mechanistic Studies of the Gas-Phase Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4975-4983
- [7] Yongming L., "In situ preparation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composite by pyrolysis of polytitanosilazane (PTSZ)", *Ceramics Inter.*, 2009, 35, p.1301–1303
- Yive NS C. K., "Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds", *Chem. Mater.*, 1992, 4, p.141-146
- [8] Witanowski M, Webb GA (1993) Annual Reports on NMR Spectroscopy Vol 25:15N-NMR Spectroscopy, Academic Press, London
- [9] Brendler E., "<sup>15</sup>N CP/MAS NMR as an instrument in structure investigations of organosilicon polymers", *J. Anal. Chem.*, 1999, 363, p.185–188
- [10] Lewis RH, "Magnetic resonance characterization of solid-state intermediates in the generation of ceramics by pyrolysis of hydridopolysilazane" *J. Mater. Sci.*, 1995, 30, p.5020–5030
- [11] J. Löffelholz, "Sol-Gel-Process in the Ammono-System – a Novel Access to Silicon Based Nitrides", *Anorg. Allg. Chem.*, 2000, 626, p. 963
- [12] N. Hering, "Synthesis of polymeric precursors for the formation of nanocrystalline Ti-C-N/amorphous Si-C-N composites", *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, 15, p.879
- [13] O. Lichtenberger, "Formation of nanocrystalline titanium carbonitride by pyrolysis of poly(titanylcarbodiimide)", *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 81, p.195
- [14] Bill J., "Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes", *Phys. Stat. Sol. (a)* 1998. 166, p.269-296
- [15] Duwez P., "Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium, and Vanadium", *J. Electrochem. Soc.*, 1950, 97, p. 299
- [16] Guilemany J, "X-Ray Diffraction Analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 Solid Solutions", *Powder Diffr.*, 1992, 7, p.34
- [17] Constable C.P., "Raman microscopic studies of PVD hard coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 1999), 116–119, p.155–159
- [18] Ching W. Y., "Ab-Initio Total Energy Calculation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice Dynamics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 12, p. 3189-96
- [19] Martin J., "The preparation and characterization of optical thin films produced by ion-assisted deposition", *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2 (1984) 341
- [20] Mu Y., "Zirconium complexes of a cyclopentadienyl-amido ligand with a pendant amine donor via amine and alkane elimination", *Can. J. Chem.*, 1996, 74, p.1696-1703
- [21] Kim I., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies on Thermal Decomposition of Tetrakis-dimethyl-amido Zirconium for Chemical Vapor Deposition of ZrN", *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, 21, 6, p.1256-1259
- [22] E. Silva, "Structure–property relations in ZrCN coatings for tribological applications", *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 205, p.2134–2141

- [23] Kennedy C.E., "Review of mid-to-high-temperature solar selective absorber materials", Report, National Renewable Energy Laboratory, 2002
- [24] Yin Y., "Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium–aluminum nitride materials — A perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications", *Thin Solid Films*, 2007, 515, p.2829–2832
- [25] Bechelany M. C., S. Bernard, D. Cornu, J. Li, P. Miele, "Polymétallosilazanes en tant que précurseurs polymériques de micropoudres et d'objets massifs décoratifs de type nanocomposite à matrice de nitrure de silicium", Brevet Français publié sous le numéro FR2954318 (A1), 24 juin 2011
- [26] Lafait J., "Le chrome noir et la sélectivité aux moyennes températures (100-250 °C)", *Phys. Appl.*, 1980, 15, p.403-409
- [27] Schlegel A., "Optical properties of TiN and ZrN", *Phys. C: Solid State Phys.*, 1977, 10, p.4889-4896
- [28] Roux L., "The optical properties of titanium nitrides and carbides: Spectral selectivity and photothermal conversion of solar energy", *Solar Energy Materials*, 1982, 7, p.299-312
- [29] Russell R.W., "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> emissivity and the unidentified infrared bands", NASA, Ames Research Center, Interstellar Dust: Contributed Papers, 1989, p 157-162



---

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



Le travail présenté dans ce manuscrit a traité en grande partie de l'étude des procédés d'élaboration de (nano)composites de type Si-C-Ti et Si-M-N-(C) (M= Ti, Zr) par la voie des polymères précéramiques pour générer des objets massifs. Deux stratégies ont été utilisées pour l'élaboration de ces (nano)composites; une première par mélange de nanoparticules à base de titane et d'un polycarbosilane, l'allyhydridopolycarbosilane, et une deuxième stratégie à travers la synthèse de précurseurs à « source unique » comme des polytitanocarbosilanes et des polymétallo(carbo)silazanes.

Un **premier chapitre** propose une étude bibliographique sur les (nano)composites, leur définition et en particulier ceux de type carbure et (carbo)nitrure de métaux de transition et leur élaboration. La voie des polymères précéramiques est alors décrite. Cette méthode de synthèse permet la conception de céramiques nanostructurées avec un contrôle de la composition à l'échelle atomique et des formes spécifiques de céramique. Cette mise en forme est nécessaire pour l'étude des performances des matériaux dans le domaine de l'énergie nucléaire et du solaire à concentration. Une recherche bibliographique est venue souligner les propriétés attendues par ces matériaux dans les applications « énergie ».

Le **deuxième chapitre** a été consacré à la description des matériaux et des protocoles expérimentaux de synthèse, de mise en forme et de pyrolyse mis en œuvre. Les différentes méthodes de caractérisation ont été décrites à la fin de ce chapitre.

Le **troisième chapitre** a fait l'objet d'études sur la réalisation et les propriétés des (nano)composites Si-C-Ti obtenus par mélange de nanoparticules à base de titane et du polymère AHPCS. Ces travaux ont permis l'élaboration de (nano)composites multiphasiques composés des phases TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi<sub>2</sub> et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, obtenus à 1000°C sous argon dans une matrice amorphe de SiC. L'évolution de ces phases est influencée par la quantité de titane, la nature du polymère et la température. A partir d'une température de pyrolyse de 1200°C, tous les (nano)composites ont présenté une phase de TiC seule dans une matrice amorphe de SiC. Des objets massifs ont été élaborés à partir des différentes formulations. Ces matériaux ont alors subi des tests d'implantation d'ion hélium à 50 keV et sous une fluence de 10<sup>17</sup>cm<sup>-2</sup>. La présence de titane a montré un intérêt dans la tenue mécanique des matériaux implantés comparativement au SiC amorphe élaboré à 1000°C et cristallisé à 1700°C. L'étude par MET des (nano)composites et du SiC élaborés à 1000°C après implantation a permis l'observation de défauts sous formes de bulles d'hélium dans les phases amorphes SiC. Cette étude préliminaire a montré le potentiel de ces

matériaux dans ce domaine d'application, notamment par rapport au SiC. Des études complémentaires seront réalisées dans le futur. Elle viseront en particulier à étudier l'effet de la température de pyrolyse des (nano)composites sur le comportement après implantation d'hélium. La mesure de la conductivité thermique en température avant et après endommagement est aussi envisagée.

Le **quatrième chapitre** a traité de l'élaboration des systèmes Si-C-Ti *via* une deuxième approche à partir de précurseurs à source unique tels que les polytitanocarbosilanes. Deux polytitanocarbosilanes ont été synthétisés, le premier par réaction entre l'AHPCS et le dichlorure de titanocène, et le deuxième par réaction entre l'AHPCS et des alkyls-bis-(cyclopentadiényl) de titane synthétisés dans la présente étude. La première voie de synthèse ne permet pas d'envisager de préparer des objets massifs, malgré la formation de (nano)composites TiC/SiC sans phases secondaires comme analysé par diffraction des rayons X. La seconde voie consiste à faire réagir le dichlorure de titanocène et un organomagnésien afin de substituer les atomes de chlore par des fonctions aliphatiques conjuguées. Cette modification a permis ensuite une réaction entre les groupements Si-H de l'AHPCS et les groupements aliphatiques de ces précurseurs comme identifié par spectroscopie IR-TF et RMN solide. Ces outils d'analyse semblent indiquer un changement du degré d'oxydation en passant du dichlorure de titanocène aux alkyls-bis-(cyclopentadiényl) de titane. Les polytitanocarbosilanes proposent un rendement céramique amélioré autour de 83-86% par rapport à celui de l'AHPCS. Les phases de TiC et SiC ont été identifiées par diffraction des rayons X. La modification du protocole de synthèse (suppression de l'étape de chauffage à 170°C pendant 6h) a permis une mise en forme de ces matériaux par pressage à chaud à 110°C afin d'obtenir des objets massifs nécessaires à l'analyse du comportement sous implantation d'ions hélium et de la mesure des propriétés optiques de ces matériaux pour une application comme récepteur solaire. Dans les mêmes conditions d'implantation, les matériaux TiC/SiC à 1400°C et 1600°C n'ont pas été détériorés à l'échelle macro- et microscopique. Une analyse Raman a révélé un début de dissociation de la phase SiC alors que la cristallinité de la phase TiC a légèrement évolué. Cependant, ces matériaux montrent une amélioration par rapport aux matériaux préparés et testés dans le chapitre III, probablement en raison de l'absence de phases secondaires de type siliciure dans les matériaux finaux. Cette étude montre par conséquent l'intérêt de travailler la chimie de polymères précéramiques. Des analyses par MET (FiB) et des mesures de conductivité thermique sont envisagées. Une seconde étude préliminaire a été présentée pour ces (nano)composites. Des mesures des propriétés optiques (spectre de réflectance à température ambiante mesuré dans les régions de l'IR et de l'UV-visible) de ces matériaux ont été réalisées pour évaluer leur potentiel comme surface

sélective dans les récepteurs solaires des centrales solaires à concentration à haute température. Les premiers résultats ont montré une valeur d'absorbance autour de 91%, alors que l'émissivité élevée de 62 à 72%, souligne la nécessité d'optimiser de l'étape de mise en forme afin d'obtenir une surface plus lisse et donc plus réfléchissante. Une pré-proposition ANR CARAPASS a été soumise en octobre 2015 sur ces matériaux et cette dernière application.

Le **cinquième chapitre** reporte une étude des polymères PHPS, PMSZ et HTT1800 modifiés par réaction avec les tétrakisdiméthylamino de titane (TDMA<sub>4</sub>Ti) et les tétrakisdiéthylamino de zirconium (TDEA<sub>4</sub>Zr) afin de synthétiser des polymétallo(carbo)silazanes. Ces polymères ont permis l'élaboration de (nano)composites de type TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après pyrolyse sous ammoniac puis traitement à haute température sous azote. Ce chapitre a consisté à étudier plus particulièrement l'effet de la configuration moléculaire et structurale de trois polymères, l'HTT1800, le PMSZ et le PHPS, sur la synthèse et le comportement thermique des polymétallo(carbo)silazanes. La synthèse de ces polymères se fait par réaction entre les groupements NH et SiH des poly(carbo)silazanes et les groupements -NMe<sub>2</sub> du TDMA<sub>4</sub>Ti comme identifié en couplant les spectroscopies IR-TF et RMN à l'état solide. En revanche, seuls les groupements NH des poly(carbo)silazanes ont montré une réactivité avec le TDEA<sub>4</sub>Zr. Cette réactivité différente induit des comportements thermiques des polymères et des propriétés structurales des (nano)composites variables. Des (nano)composites à matrice amorphe sont générés à partir notamment du polycarbosilazane HTT1800. Des études par microscopie électronique à transmission à haute résolution couplée avec des études thermodynamiques vont être entreprises sur ces échantillons. La dernière partie de ce chapitre a fait l'objet d'une évaluation des propriétés optiques des (nano)composites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Des pièces (nano)composites ont été préparées par modification chimique d'un polytitanocarbosilazane avec une mise en forme par pressage à chaud. Un facteur d'absorption  $\alpha$  d'environ 89% dans la région du spectre solaire (25 à 2500 nm) et une émissivité infrarouge  $\epsilon$  de 74% ont été mesurés. La trop grande quantité de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contribue à la diminution des performances de ce matériau. Ainsi l'étude de la variation de la quantité de nitrure de silicium est envisagée et fait l'objet de la thèse d'Abhijeet Lale (Projet CEFIPRA, coordinateur : S. Bernard).

Il faut préciser que des travaux ont été récemment initiés sur :

1) les systèmes Si-C-M :

- avec M = Ti pour générer des (nano)composites comme surface sélective dans les récepteurs solaires des centrales solaires à concentration à haute température

- avec  $M = B$  pour générer des (nano)composites  $B_4C/SiC$  pour une utilisation en tant qu'absorbeur neutronique
- avec  $M = Mg, Mn, W$  pour générer des (nano)composites dans lesquels des inclusions nanocristallines à base de siliciures métalliques ( $Mg_2Si, Mn_3Si_2, W_5Si_3$ ) sont formées pendant la synthèse d'une matrice en carbure de silicium ( $SiC$ ). Ici on vise une application en thermoélectricité.

2) les systèmes  $Si-(C)-N-Ti$  pour une application comme support de catalyseurs ou co-catalyseurs et comme surface sélective dans les récepteurs solaires des centrales solaires à concentration à haute température.

Ces travaux vont faire l'objet d'études futures. Ils font notamment l'objet d'une thèse de doctorat (systèmes  $Si-(C)-N-Ti$ , Abhijeet Lale, Projet CEFIPRA, coordinateur : S. Bernard) et ont fait l'objet de pré-propositions ANR CARAPASS (systèmes  $Si-(C)-N-Ti$ , récepteurs solaires), ANR ELECTRIC (systèmes  $Si-C-M$  ( $M = Mg, Mn, W$ )) et ANR ADMATEC (systèmes  $Si-(C)-N-Ti$  pour une application comme support de catalyseurs ou co-catalyseurs).

Ici, nous détaillerons plus précisément les systèmes  $Si-C-B$  et  $Si-(C)-N-Ti$

#### *Étude des systèmes $Si-C-B$*

Notre intérêt s'est focalisé sur la dispersion de particules de bore ( $B$ ) dans l'AHPCS avec comme objectif final d'élaborer des (nano)composites composés de nano-inclusions de carbure de bore  $B_4C$  dans une matrice  $SiC$ . Une étude préliminaire sur le comportement de ces matériaux après irradiation d'ions argon a été réalisée. La phase  $B_4C$  bien connue pour ces propriétés d'absorbeur neutronique a été élaborée dès  $1400^\circ C$  à partir d'un mélange de NPs  $B$  et d'AHPCS selon un rapport  $Si:B$  contrôlé. La phase  $B_4C$  a été identifiée par diffraction des rayons X et MET-EDX dans le matériau  **$SiC-B-0.25$**  à  $1600^\circ C$  sous argon comme illustré par la Figure 1. Cette étude a permis de mesurer des cristaux de  $B_4C$  de l'ordre de  $55nm$  entourés d'une couche de graphite de  $5nm$ . Dans un deuxième temps, ces matériaux ont été mis en forme par casting pour subir une irradiation aux ions argon. Cette irradiation aux ions lourds argon à  $800 keV$  avec une fluence de  $10^{16}$  atomes par  $cm^2$  (densité de courant de  $0,85 \mu A/cm^2$ ) permet de recréer les dommages d'un flux neutronique, nécessaire à l'étude des performances de ces matériaux. Ces travaux ont été initiés en collaboration avec l'IPNL (Dr. Nathalie Moncoffre), pour élaborer des matériaux de structures pouvant entrer dans la composition des barres de contrôle dans les réacteurs nucléaires. Les premiers résultats n'ont démontré aucune présence de défauts en surface observables par MEB (Figure 2). Des analyses MET après préparation des échantillons par FiB sont envisagées afin d'observer les dommages causés au sein des matériaux.

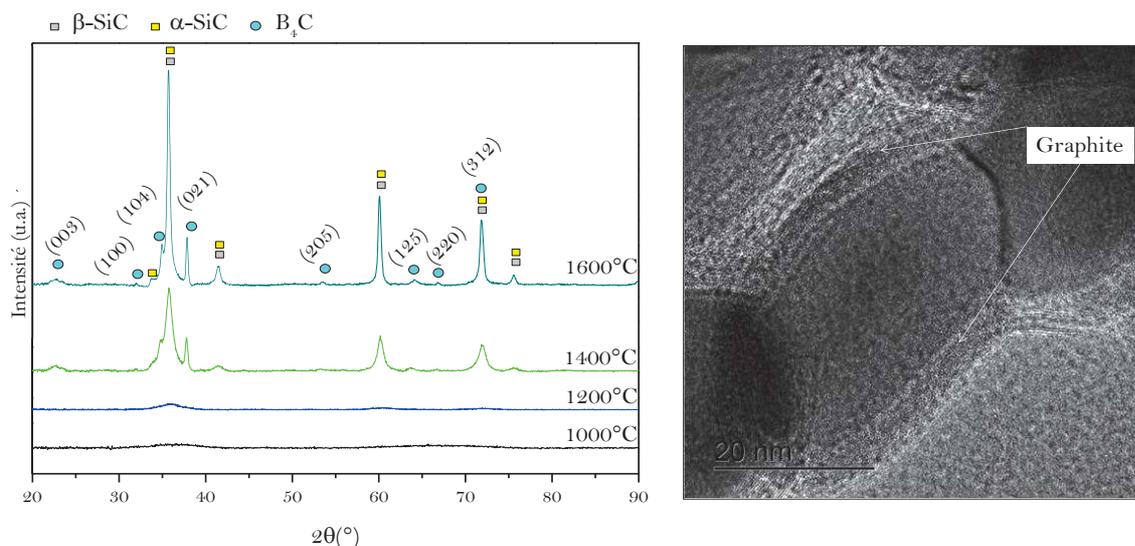


Figure 1 : Diffractogrammes des matériaux **SiC-B-0.25** de 1000-1600°C et image MET du B<sub>4</sub>C au sein du matériau **SiC-B-0.25** à 1600°C

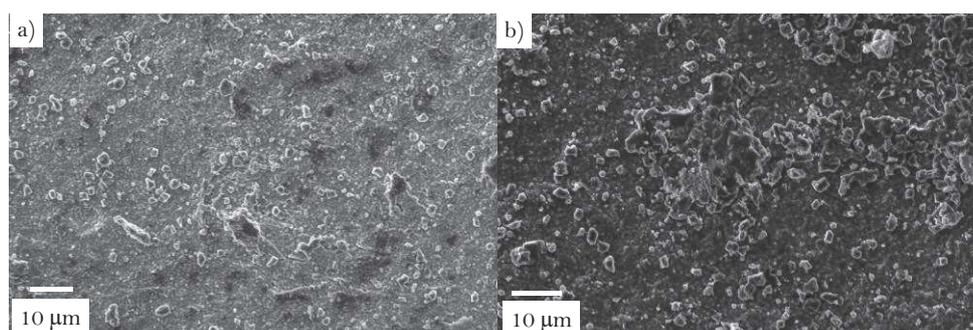


Figure 2 : Images MEB des surfaces des matériaux **SiC-B-0.25** à 1600°C (a) avant irradiation d'Ar et (b) après irradiation d'Ar

### *Étude des systèmes Si-C-N-Ti*

Des travaux sont actuellement réalisés sur l'utilisation des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et TiCN/SiCN comme support de catalyseurs (NPs Pt) ou co-catalyseurs pour des applications en catalyse hétérogène et électrocatalyse.

Dans le premier cas, l'objectif est d'utiliser les nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme support de NPs Pt dans la réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium pour générer de l'hydrogène ( $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaB}(\text{OH})_4$ ). Les matériaux poreux classiques comme l'alumine, la silice, les zeolites ou encore les MOFs ne résistent pas aux conditions imposées par la réaction (milieu fortement basique ( $\text{pH} > 10$ ), exothermique ( $80^\circ\text{C}$ )). Nous avons élaboré des monolithes mésoporeux nanocomposites en formant un revêtement sur des charbons actifs monolithiques avec les polytitanocarbosilazanes. La Figure 3 présente le procédé de préparation des monolithes

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et des nanocomposites mésoporeux ainsi que des isothermes obtenues par analyses BET des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> préparés après pyrolyse sous ammoniac à 1000°C puis sous azote à 1400°C. Une surface spécifique de 1217 g/cm<sup>2</sup> est calculée. Des NPs Pt ont alors été déposées sur ces matériaux (1wt%). Le volume d'hydrogène a été mesuré après 2heures de réaction et à 80°C. La performance des matériaux Pt@TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été comparée par rapport à celles des monolithes Pt@Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, des charbons actifs (Pt@AC). La fig. 4(a) met en lumière les meilleures performances obtenues pour les matériaux Pt@TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et en particulier la reproductibilité de leur performance (Fig. 4 (b)).

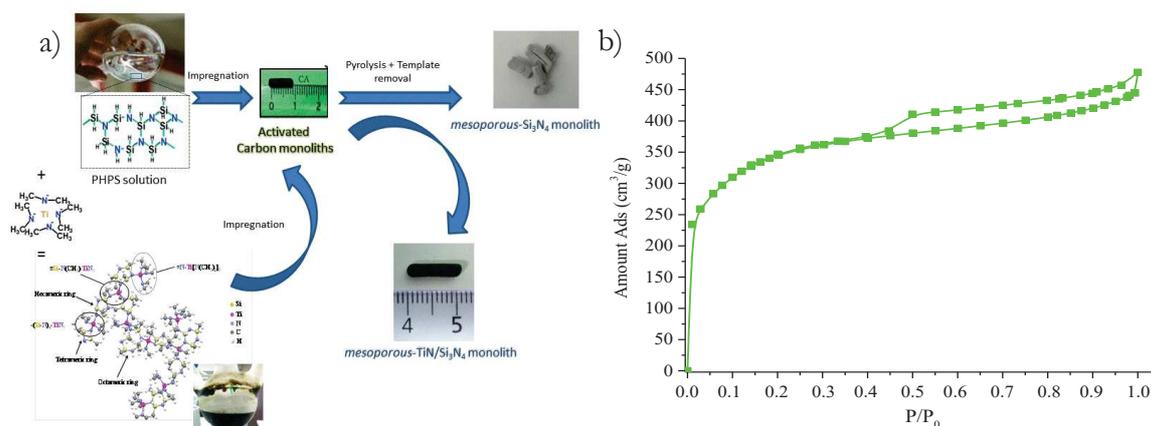


Figure 3 : Procédé d'élaboration des monolithes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et nanocomposites mésoporeux (a) et Isothermes BET des nanocomposites TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b).

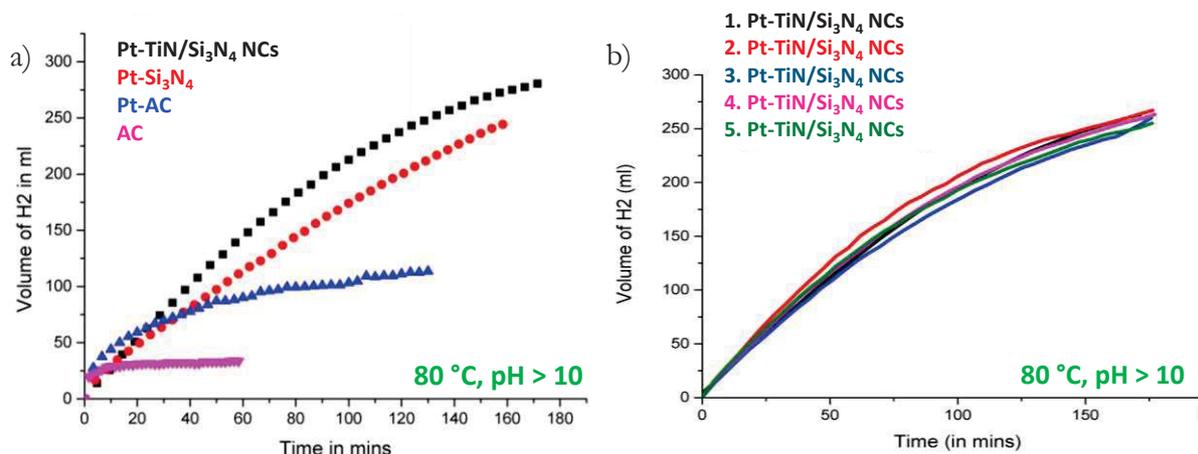


Figure 4 : Volume d'hydrogène mesuré après 3heures de réaction à travers les monolithes mésoporeux Pt@TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Pt@Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Pt@AC et AC (a) et reproductibilité des performances après 5 cycles à travers les monolithes mésoporeux Pt@TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b).

Dans le second cas, des matériaux SiCN et TiCN/SiCN ont été élaborés. Ces matériaux ont été imprégnés de platine Pt à 20wt%. Les diffractogrammes de ces deux matériaux présentés sur la Figure 5, avant et après imprégnation de platine, mettent en évidence la présence de Pt avec une taille moyenne de cristallites de 10nm.

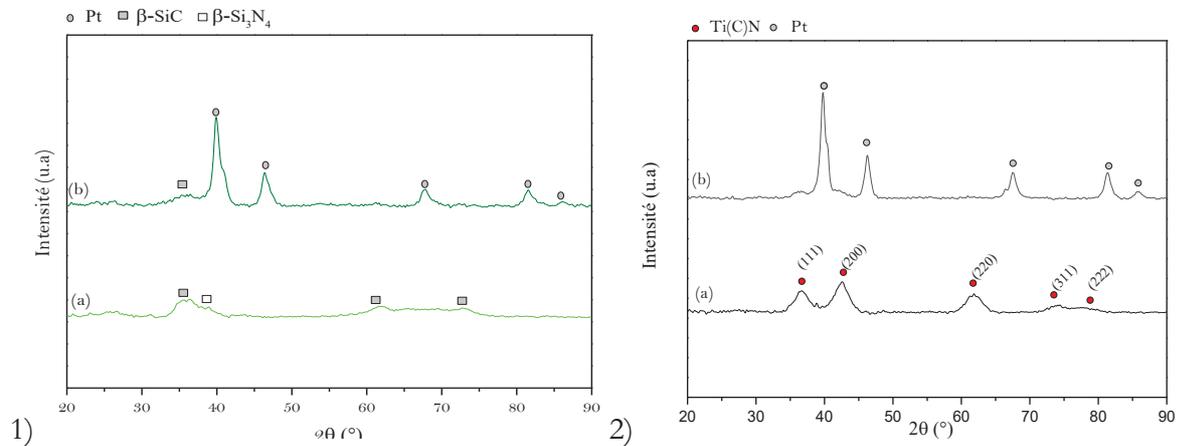


Figure 5 : Diffractogrammes des poudres céramiques 1) SiCN (a) et Pt@SiCN (b) et 2) TiCN/SiCN (a) et Pt@TiCN/SiCN (b)

Les deux matériaux ont été comparés après l'étude de leurs voltammogrammes cycliques à température ambiante (Figure 6).

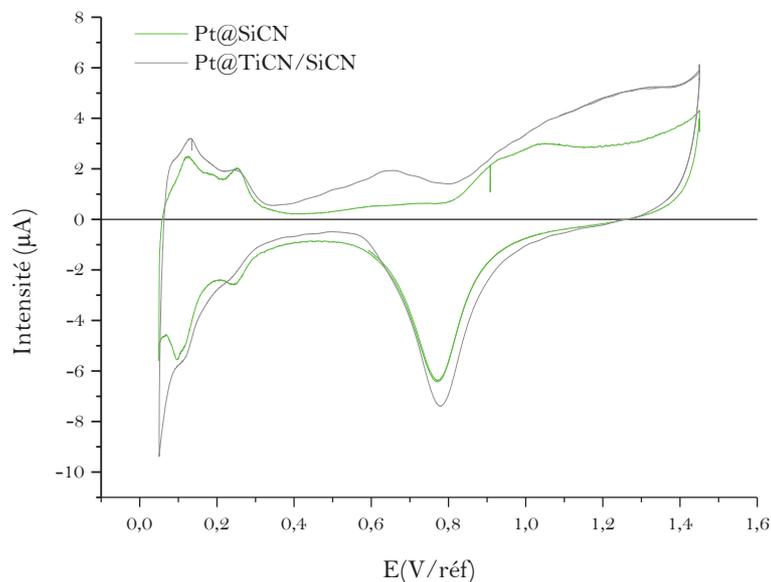


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques d'une électrode Pt@SiCN et Pt@TiCN/SiCN en milieu acide. Électrolyte, 0.5 M/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; à 50 mV s<sup>-1</sup>

Comme décrit sur la Figure 5, nous obtenons dans les deux cas le profil caractéristique des réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène et d'oxydation/réduction du platine de surface.

Le voltamogramme du matériau Pt@TiCN/SiCN est légèrement plus intense par rapport à la céramique Pt@SiCN. Les nano-inclusions de TiCN semblent donc jouer un rôle dans la performance de la céramique SiCN et la quantité de platine accessible. Toutefois, nous pouvons constater que les pics d'adsorption et désorption de l'hydrogène sur le platine sont beaucoup moins marqués comparé à ceux du composé Pt@SiCN. De plus, une zone située entre 0,4 et 0,8 V, où existe un faible courant résiduel correspond à la constitution à la surface de l'électrode d'une couche ionique. Ce courant est appelé courant capacitif, il est causé par la redistribution des ions, côté solution, et des charges, côté électrode. Une autre différence est observable concernant l'évolution de la position et de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives. L'augmentation des pics témoigne de l'oxydation du carbonitride de titane et de densités de courant plus élevées ainsi qu'une augmentation de la production d'hydrogène.

Le nitrure de titane attire l'attention depuis ces dernières années comme matériau durable dans le domaine électrocatalytique. En effet, il possède une forte conductivité électrique et à une bonne habilité à échanger des protons à basse température. Cependant il est sensible à l'oxydation. Ainsi, notre objectif était d'encapsuler le TiN ou le TiCN dans une matrice de SiCN pour le protéger vis-à-vis de l'oxydation. Il semble donc que les nanocomposites proposés ici aient du potentiel si nous parvenons à développer leur porosité. Ces travaux font actuellement l'objet d'une thèse de doctorat (systèmes Si-(C)-N-Ti, Abhijeet Lale, Projet CEFIPRA, coordinateur : S. Bernard).

---

# ANNEXE



## Détermination de la structure de l'AHPCS

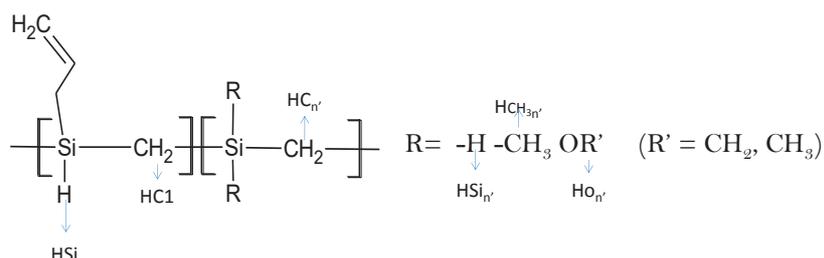


Figure 1 : Structure de l'AHPCS à déterminer

Afin de déterminer les indices de chaque motif ainsi que la proportion des groupements R dans la structure, nous admettrons que :

- un seul hydrogène est lié à l'atome de silicium lui-même lié au groupement allyle
- l'indice n vaut 1 car les intégrations du groupement allyle  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont respectivement 2, 1 et 2

Les groupements alcoyles ne formeront ensemble qu'une seule inconnue

Il s'agit alors de déterminer les inconnues H à l'aide des intégrations des protons obtenues :

$n'$  = l'indice du deuxième motif

$y$  = le nombre de fois où le groupement  $-\text{CH}_3$  apparaît dans le deuxième motif

$z$  = le nombre de fois où les groupements  $-\text{OCH}_3$  et  $-\text{O}(\text{CH}_2) \dots$  apparaissent dans le deuxième motif

Une fois que  $y$  et  $z$  seront établis, il restera à déterminer  $w$  qui correspond au nombre de fois où le proton H lié au silicium apparaît dans le deuxième motif.

Afin d'obtenir une étude quantitative des intégrations des protons, une nouvelle analyse a été faite en RMN  $^1\text{H}$  avec des temps d'acquisition plus longs, suivis d'une modélisation par les fonctions de Lorentz et de Gauss.

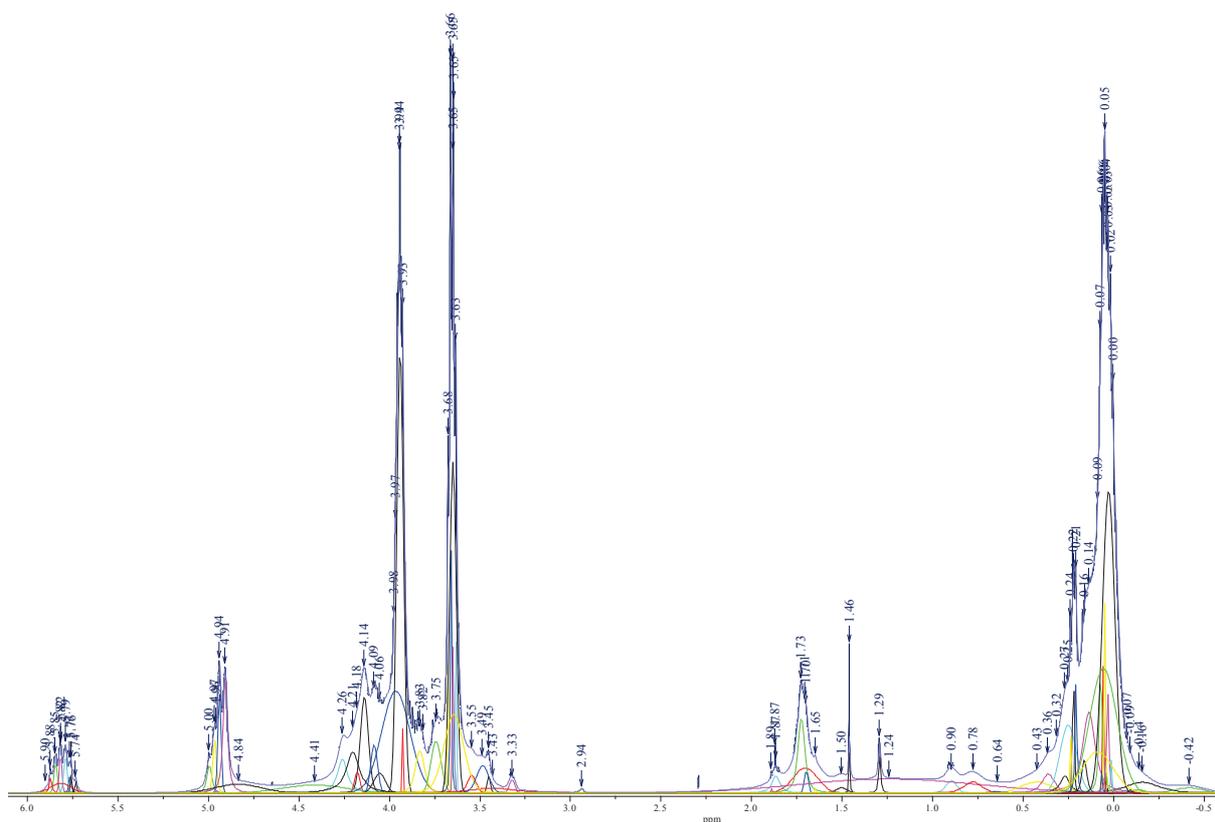


Figure 2 : Modélisation du spectre RMN 1H de l'AHPCS

Cette étude a permis de calculer des intégrations plus correctes à partir des aires des pics afin de les utiliser dans nos équations suivantes. Voici un tableau récapitulatif des nouvelles intégrations obtenues :

Fonctions	Intégrations	Intégrations après modélisation
-Si-CH <sub>2</sub> - / Si-CH <sub>3</sub>	16,85	15,41
-Si-H	12,22	7,96
-O-CH <sub>2</sub> - /O-CH <sub>3</sub>	9,42	7,54
-Si-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,62	1,89
-Si-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,43	1,92
-Si-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1,00	1

Tableau 1 : Fonctions et intégrations avant et après modélisation en RMN <sup>1</sup>H de l'AHPCS

Voici les équations établies à partir de ces intégrations et des annotations pour différencier tous les protons.

$$\left. \begin{array}{l} 2 \int H_{C_1} + 2 \int H_{C_{n'}} + 3y \int H_{CH_3n'} = 15 \\ \int H_{O_{n'}} * 9 * z = 7,5 \\ 1 \int H_{Si} + w \int H_{Si_{n'}} = 8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 + 2n' + 3yn' = 15 \\ 9n'z = 7,5 \\ 1 + (2 - y - z)n' = 8 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2 \int H_{C_1} + 2 \int H_{C_{n'}} + 3y \int H_{CH_3n'} = 15 \\ \int H_{O_{n'}} * 9 * z = 7,5 \\ 1 \int H_{Si} + w \int H_{Si_{n'}} = 8 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} n' = 4,56 \\ y = 0,28 \\ z = 0,18 \\ w = 1,54 \end{array}$$

*Avec*

$$\int H_{C_1} = \text{Intégration d'un proton du méthylène dans le motif 1} = 1$$

$$\int H_{C_{n'}} = \text{Intégration d'un proton du méthylène dans le motif 2} = n'$$

$$\int H_{CH_3n'} = \text{Intégration d'un proton du méthyle dans le motif 2} = n'$$

$$\int H_{O_{n'}} = \text{Intégration d'un proton de l'alcoyle dans le motif 2} = n'$$

$$\int H_{Si} = \text{Intégration du proton lié au silicium dans le motif 1} = 1$$

$$\int H_{Si_{n'}} = \text{Intégration du proton lié au silicium dans le motif 2} = n'$$

$$w = 2 - y - z$$



---

# PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

## Publications

- “In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness” Mirna Chaker Bechelany, Vanessa Proust, Christel Gervais, Rudy Ghisleni, Samuel Bernard, and Philippe Miele, 2014, *Advanced Materials*, Volume 26, Issue 38, pages 6548–6553
- “Processing, Mechanical Characterization, and Alkali Resistance of Silicon Boron Oxycarbide (SiBOC) Glass Fibers”, Van Lam Nguyen, Vanessa Proust, Caroline Quievryn, Samuel Bernard, Philippe Miele, and Gian Domenico Soraru, 2014, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 97, Issue 10, pages 3143–3149

## Communications orales et posters

- Journées des jeunes chercheurs méditerranéens, Société Chimique de France, 17-18 Octobre 2013, Montpellier (France)
- Journées annuelles du groupe français de la céramique GFC, Anne Leriche, 18 -20 Mars 2014, INSA, Lyon (France)
- MSE Materials Science and Engineering congress, Anja Mangold and Kristin Tonn MSE, 23-25 Octobre 2013 Darmstadt, (Allemagne)
- The 3rd international conference on competitive materials and technology progress, ic-cmtp3, Pr. Dr. László. A . Gömze, 6-10 November 2014, Miskolc (Hongrie)
- The DKG annual meeting and symposium on high performance ceramics, Dagmar Ulrich DKG, 15-18 Mars 2015, Bayreuth (Allemagne)





## **Titre de la thèse :** Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères précéramiques

**Résumé en français:** Dans le cadre de ce travail, une méthode chimique, la voie « polymère précéramique », a été mise en œuvre pour générer des (nano)composites céramiques à matrice de carbure, carbonitrure et nitrure de silicium et contenant des (nano)cristaux à base de métaux de transition (Ti ou Zr). Ces matériaux ont été préparés sous forme d'objets massifs. Cette thèse consiste tout d'abord en un premier chapitre de bibliographie décrivant les (nano)composites, la méthode de préparation mise en œuvre dans ce manuscrit ainsi que les matériaux visés et leur application, principalement dans le domaine de l'énergie nucléaire et solaire à concentration. L'étude consiste dans un deuxième chapitre à décrire les méthodes de synthèse mises en jeu dans notre étude ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre pour caractériser les précurseurs de départ, les matériaux au cours de leur élaboration et les matériaux finaux. Le chapitre III s'est intéressé à l'élaboration des (nano)composites autour du système Si-C-Ti, pouvant notamment entrer dans la composition de gaines à combustible au sein des réacteurs nucléaires à fission de génération IV. Ces matériaux ont été élaborés à partir de mélanges de nanopoudres à base de titane et d'un polycarbosilane hyperbranché, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). Les nanopoudres à base de titane jouent le rôle de charges passives/actives dans l'AHPCS pour s'opposer au retrait volumique que subit le polymère lorsque celui-ci est pyrolysé sous argon à 1000°C. Des objets massifs sont élaborés par moulage. Une étude détaillée du comportement à la pyrolyse des différentes formulations est faite et les matériaux finaux ont été caractérisés structuralement. Une étude préliminaire en implantation hélium de ces matériaux est réalisée. Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés au même système en travaillant plus particulièrement la chimie de polymères précéramiques. L'objectif a été de synthétiser des polymères dit à « source unique » (=polytitanocarbosilanes) qui, par des traitements thermiques appropriés, conduisent à des (nano)composites dans lesquels des nanocristaux de carbure de titane (*nc*-TiC) sont dispersés dans une phase amorphe ou cristallisée de carbure de silicium sans phases secondaires comme dans l'approche détaillée au chapitre III. Ces polymères ont été synthétisés pour être adaptés à la conception d'objets massifs par compactage à chaud puis traitement thermique des compacts polymères. Les matériaux finaux ont alors été caractérisés par différentes techniques afin de sélectionner les paramètres opératoires, allant de la synthèse des polymères à leur conversion en céramique, conduisant aux (nano)composites souhaités (*e.g.* matrice amorphe de carbure de silicium) avec les propriétés visées (*e.g.* comportement sous implantation hélium). Dans un cinquième chapitre, l'étude est plus fondamentale et vise à suivre la même démarche de chimiste que le chapitre IV pour synthétiser des polymétallo(carbo)silazanes qui sont des précurseurs des systèmes carbonitrures et nitrures de type Si-N-M-(C) (M = Ti, Zr). Une étude de l'effet de la nature du polymère sur les propriétés des (nano)composites est notamment entreprise par RMN du solide, analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X. Une étude préliminaire d'application de ces matériaux en énergie solaire à concentration est proposée.

**Résumé en anglais:** In the present work, the Polymer Derived Ceramics (PDCs) route has been investigated to prepare silicon carbide (SiC), silicon carbonitride (SiCN) and silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) matrix (nano)composites in which transition metal-containing (nano)phases (Ti or Zr) are distributed. This approach has been applied to produce bulk materials. In the first chapter, we develop a literature review on the definition and the different types of nanocomposites, the different strategies to prepare them with a particular focus on the PDCs route and the targeted applications in the nuclear and concentrating solar system energy field. In a second chapter, the synthesis experimental protocols and the various methods to characterize the materials at each step of their preparation have been described. The third chapter focuses on the Si-C-Ti compositional system which displays potential to be used in the fuel cladding of the 4th generation of nuclear fission reactor. The precursors are prepared by mixing titanium (Ti)-based nanofillers and a hyperbranched polycarbosilane named allylhydridopolycarbosilanes (AHPCS) to be cast into a green compact then pyrolyzed to generate bulk (nano)composites which represent multiphase materials according to the composition of the nanofillers. In particular, the active behavior of Ti nanopowders into the AHPCS significantly limit the volume shrinkage of the polymer during its pyrolysis at 1000°C under argon to form (nano)composites composed of titanium carbide, titanium silicide and silicon carbide phases. Their structure has been investigated in details and a preliminary study on helium implantation has been done on these materials. In the chapter IV, we considered the same system. Here, our objective was to focus on the chemistry of preceramic polymers to prepare single-source precursors called polytitanocarbosilanes. We investigated their chemistry and structure by solid-state NMR as well as their pyrolysis behavior by thermogravimetric analyses up to 1000°C under argon. Amorphous materials were generated at 1000°C. Titanium carbide nanocrystals precipitated during a further heat-treatment up to 1600°C in a silicon carbide matrix. Dense pieces were prepared by warm-pressing of polytitanocarbosilanes followed by pyrolysis of the green compact. Helium implantation tests have been done and compared with the results gained in chapter 3. In the fifth chapter, we followed the same strategy, with a more fundamental aspect, for (nano)composites prepared in the Si-N-M-(C) (M=Ti, Zr). The effect of the polymetallocarbosilazane formulation on the (nano)composite properties has been investigated by solid-state NMR analysis, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The structural evolution of these materials has been investigated up to 1600°C under ammonia and nitrogen atmosphere. The final materials represent nanocomposites of the type *nc*-TiN/*a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with *nc*, nanocrystals and *a* being amorphous after a pyrolysis at 1400°C. By increasing the temperature up to 1600°C, the matrix crystallized. The effect of zirconium instead of titanium has been investigated. A preliminary study on the potential of these materials as solar absorber for concentrating solar power (CSP) is reported.

**Discipline :** Chimie et physico-chimie des matériaux

**Laboratoire de recherche :** Institut Européen des Membranes (IEM)-UMR-CNRS 5635. Université Montpellier  
300 Av. du Professeur Emile Jeanbrau