



Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée

Charlotte Durif

► To cite this version:

Charlotte Durif. Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT179 . tel-01865518

HAL Id: tel-01865518

<https://theses.hal.science/tel-01865518>

Submitted on 31 Aug 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 l'Université de Montpellier

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Balard
Et de l'unité de recherche UMR5635**

Spécialité : Chimie et Physicochimie des matériaux

Présentée par Charlotte DURIF

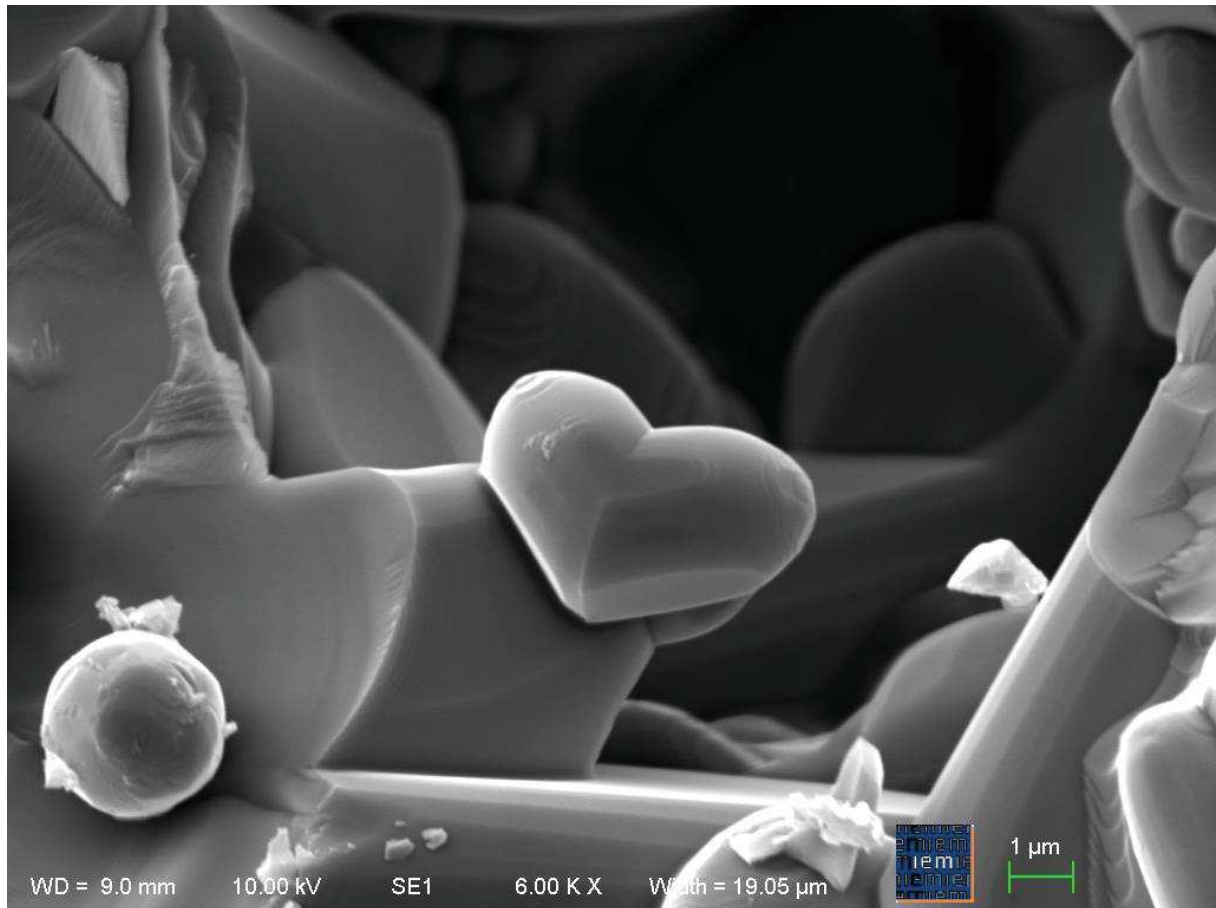
**Elaboration de membranes non-oxydes de type
SiBC pour la maîtrise de la contamination dans
les réacteurs à eau pressurisée**

Soutenue le 30 juin 2017 devant le jury composé de

M. Samuel BERNARD, Directeur de recherche CNRS, IEM
M. Julien PARMENTIER, Maître de Conférence, UHA Mulhouse
M. Sylvain MARINEL, Professeur, ENSI Caen
M. Denis ROIZARD, Directeur de recherche CNRS, LRGP Nancy
M. Philippe MIELE, Professeur, ENSCM - IEM, Montpellier
M. André DERATANI, Directeur de recherche CNRS, IEM

Président de jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur
Co-directeur





“C’est ça la vie : un fragile équilibre entre l’harmonie et le chaos”

M. Gilbert-Dumas

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Européen des Membranes (UMR-CNRS 5635) de l'Université de Montpellier et au Centre Technique AREVA, sites de Montpellier et du Creusot. Il a été soutenu financièrement par AREVA DRDI où j'adresse ma reconnaissance à MM. Mehdi Moussavi et Gilles Perrin pour leur accompagnement.

Mes remerciements vont à M. Sylvain Marinel de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen et à M. Julien Parmentier de l'Université de Haute-Alsace de Mulhouse pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit. Je remercie également à M. Denis Roizard du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy d'avoir complété mon jury de thèse pour l'évaluation de mes travaux.

J'adresse ma gratitude au Prof. Philippe Miele de m'avoir accueillie à l'IEM et d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Merci au Dr. André Deratani pour sa bienveillance et son aide dans l'encadrement de ma thèse. J'exprime un merci tout particulier au Dr. Samuel Bernard pour avoir suivi mes travaux de près, tout en me laissant autonome. Ce fut une expérience très enrichissante de travailler dans son équipe. Merci à vous trois pour votre confiance dans ma situation un peu particulière, et pour le temps que vous m'avez consacré.

Ma reconnaissance va à l'ancienne équipe du Centre Technique, site de Montpellier, pour m'avoir accueillie dans sa famille : Elodie, Marie, Laura, Fred, Olivier, Kader, Kamal, Joël. Merci particulièrement à Fred pour ses conseils et sa gentillesse. Merci à tous pour votre bonne humeur et pour avoir accepté de tester tous mes gâteaux.

Toute cette aventure n'aurait pas eu lieu si je n'avais pas croisé ton chemin Jean-Christophe Nuguet, il y a déjà 6 ans. Merci pour tout. Surtout, je tiens à remercier sincèrement Michael Guillodo pour avoir suivi et valorisé mes travaux et mes capacités, déjà bien avant ma thèse. Je ne te remercierai jamais assez pour les opportunités uniques que tu as données à ma vie professionnelle. Ta confiance et ta compassion m'ont donné envie de me dépasser et de toujours mieux faire. Merci Benjamin Huerta-Ortega d'avoir repris l'encadrement de mes travaux pendant les derniers mois de ma thèse, avec efficacité et rigueur. Merci Delphine pour les collaborations multiples. Merci Ludivine, Flory-Anne, Lydie et Paul à la chimie analytique et merci Laurent pour ton apport sur mes derniers essais.

Je remercie également les personnes extérieures à l'IEM et à AREVA avec qui j'ai pu collaborer : le Prof. Ing. Paolo Colombo et Giorgia Franchin de l'Université de Padova en Italie ; Christelle Gervais du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris ; Johan Alauzun et Christine Biolley de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées à l'IEM pour les bons moments et la diversité des rencontres. Merci Christelle pour ta gentillesse, pour mes nombreux colis que tu as réceptionnés et pour les cafés matinaux qui ont créé de super moments d'échanges. Merci

Bertrand et Didier du service MEB pour ces heures passées ensemble à examiner mes échantillons plus ou moins réussis... J'espère garder le record de créneaux MEB pendant au moins quelques années ! Merci Sana de t'être rendue disponible pour les essais de porométrie. Je remercie Mans, Eddie, Arie, Sébastien et Nathalie pour m'avoir apporté leur expertise et laissé utiliser leurs appareils de caractérisation. Merci également à l'atelier pour les pièces sur-mesure que vous m'avez réalisées, et les nombreuses autres fois où vous avez dû débloquent ces pièces que je coinçais. Merci aux informaticiens, pour la mise en place du réseau très pratique et pour m'avoir fourni un ordi portable qui ne m'a pas quitté. Merci à l'équipe du département IP2-M2A de m'avoir accueillie et laissé envahir vos paillasses quelques temps. Un énorme merci à Edgar et Mona pour tout ce temps passé à m'aider sur la chimie et à me donner vos conseils sur la vie.

Comment ne pas finir sans remercier les étudiants DM3-M2C avec qui j'ai vraiment partagé des années de bonheur et qui me donnaient envie d'aller au bureau le matin : Antoine, merci pour ta gentillesse, ta disponibilité et pour les super randos (même si il a fallu se lever tôt) ; Marion, malgré tes histoires farfelues, j'ai adoré former une équipe pour bosser avec toi et évidemment faire plein de choses en dehors du labo ; Diane, merci pour ta simplicité, les petits gâteaux et pour nous avoir fait rêver avec tes photos de destinations paradisiaques ; Abhijeet, merci pour ta bonté, pour tous les fous que tu as lancés pour moi et pour ta culture infinie qui a amené des discussions très intéressantes ; Emmanuelle, merci pour tous les travaux réalisés ensemble à ne rien réussir, pour ton humour et ton courage ; Salem, merci d'avoir supporté les coups de pied, mais je pense que nous sommes quittes ; Maxime et David, on va vous abandonner petit à petit, mais je vous souhaite bien du courage pour ces trois années à venir. Merci également à tous les autres que j'ai côtoyés et qui ont fait partie de cette aventure : Marie-Jo, Hanane, Sergii, Vanessa, Anthony, Lam, les japonais, Chrystelle, Jo, Micha, Dimitri, Clara, Svetlana, Mélanie, Jean-Fabien, Damien, Bastien, Lucie, et tous ceux que je pourrais oublier (pardon si c'est le cas).

Merci à ma meilleure amie Camille pour ces années partagées à Montpellier après celles passées à Chalon et à Besançon... rendez-vous à San Francisco ! Merci également à mes nouveaux et anciens amis de l'escalade qui ont égayé mes soirées : Gwendoline et Florian, Vincent et Coline, Emilie, Bartho et bien d'autres. Merci Jo de m'avoir tenu compagnie ; je suis sûre que tu as dû bien apprécier mes derniers mois de rédaction où j'ai passé du temps avec toi à n'importe quelle heure de la journée et de la nuit. Merci à ma famille, à mes parents pour leur soutien et leur aide. Merci à mon frère, j'ai bien joué mon rôle de petite sœur qui a suivi l'exemple de son grand frère en faisant une thèse comme toi... ah tu m'avais prévenue ! Merci Josh pour ta patience, ta compréhension et ton soutien dans les moments les plus difficiles. La vie peut désormais commencer pour nous.

NOMENCLATURE

Abréviations générales

ATG	Analyse thermo-gravimétrique
BET	Brunauer- Emmett- Teller
CC HT	Colloid Catcher Haute Température
CET	Coefficient d'expansion thermique
DLS	Dynamic light scattering (Diffusion dynamique de la lumière)
DRX	Diffraction des rayons X
ED	Ecole doctorale
EDX	Energy dispersive X-ray (Dispersion d'énergie des rayons X)
EPRI	Electric Power Research Institute
ICP	Inductively coupled plasma (plasma à couplage inductif)
IEM	Institut Européen des Membranes
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
PC	Produits de corrosion
PDCs	Polymer-derived ceramics (Polymères précéramiques)
RCV	Contrôle volumétrique et chimique
REP	Réacteur à eau pressurisée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
UV	Ultra-Violet

Abréviations des réactifs chimiques

ACVA	4,4'-azobis (4-acide cyanovalérique)
AHPCS	Allylhydridopolycarbosilane
AIBN	Azo-bis-isobutyronitrile
BDMS	Borane dimethylsulfide (diméthylsulfure de borane)
EGDMA	Ethylène glycol diméthacrylate
HPCS	Hydridopolycarbosilane
MeOH	Méthanol
MMA	Methylmethacrylate (méthacrylate de méthyle)
PCS	Polycarbosilane
PMMA	Polymethylmethacrylate (poly méthacrylate de méthyle)
PMMA_C	PMMA commercial
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SiBC	Carbure de silicium contenant du bore
SiC	Carbure de silicium

Abréviations des matériaux élaborés

AHPCS_B0.1	AHPCS synthétisé avec du BDMS
AHPCS_B0.1_L	AHPCS_B0.1 en solution
AHPCS_B0.1_s	AHPCS_B0.1 séché (sous forme de poudre)
PMMA_D	PMMA synthétisé par polymérisation par dispersion
PMMA_E	PMMA synthétisé par polymérisation en émulsion
SiBCY_x	SiBC pyrolysé, avec Y les deux premiers chiffres de la température à laquelle il a été exposé (e.g., 12 pour 1200 °C) et x correspondant à p pour poudre, d pour dense et m pour macroporeux

Symboles

D	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
ΔP	Différence de pression (bar)
d_p	Diamètre des particules (m)
k_B	constante de Boltzmann (J.K^{-1})
T	Température (°C)
m_x	Masse du composé x (g)
M_x	Masse molaire du composé x (g.mol^{-1})
n_x	Nombre de moles du composé x (mol)
η	viscosité dynamique (Pa.s)
R	Rayon (m)
v_x	Volume du composé x (L)
c_x	Concentration molaire du composé x (mol.L^{-1})
%at	% atomique
%m	% massique

SOMMAIRE GENERAL

Introduction générale	15
-----------------------	----

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.	CENTRALES NUCLEAIRES	25
1.1.	Réacteurs à eau pressurisée	25
1.2.	Produits de corrosion	27
1.3.	Circuit de purification des REP	29
1.4.	Conclusion sur la problématique des REP	32
2.	OBJECTIF DE LA THESE	33
2.1.	Objectif	33
2.2.	Etat de l'art sur les premiers essais en laboratoire	33
2.3.	Développement de membranes	34
2.4.	Essais de performance	34
3.	TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES	36
3.1.	Matériaux membranaires pour la filtration	36
3.2.	Elaboration des membranes céramiques	37
3.3.	Conclusion sur les technologies membranaires	42
4.	VOIE DES POLYMERES PRECERAMIQUES	43
4.1.	Introduction	43
4.2.	Conversion du polymère en céramique	43
4.3.	Polymères précéramiques	44
4.4.	Polycarbosilanes	46
4.5.	Les céramiques poreuses	47
4.6.	Hydroboration de l'AHPCS	49
4.7.	Conclusion sur la voie des polymères précéramiques	52
5.	CONCLUSION	54
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	55

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

1.	INTRODUCTION	67
2.	MATERIAUX	68
2.1.	Matériaux utilisés pour la synthèse de PMMA	68
2.2.	Matériaux utilisés dans la voie des polymères précéramiques	69
2.3.	Matériau pour la préparation des mousses	71
3.	APPAREILLAGES ET DISPOSITIFS	72
3.1.	Appareillages et dispositifs pour la synthèse du PMMA	72
3.2.	Appareillages et dispositifs pour l'élaboration des membranes SiBC	73
4.	PROTOCOLES DE SYNTHÈSE	76
4.1.	Élaboration du PMMA	76
4.2.	Élaboration du support macroporeux en SiBC	77
4.3.	Élaboration des couches sélectives	83
5.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	85
5.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	85
5.2.	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	85
5.3.	Analyse thermogravimétrique	86
5.4.	Microscopie électronique à balayage	86
5.1.	Analyse par énergie dispersive des rayons X	86
5.2.	Diffraction des rayons X	87
5.3.	Porosimétrie à intrusion de mercure	87
5.4.	Poromètre biphasique	87
5.5.	Pycnométrie à Hélium	87
5.6.	Diffusion dynamique de la lumière	88
5.7.	Spectroscopie Raman	88
5.8.	Analyses chimiques	88
5.9.	Tests de compression	89
6.	RECAPITULATIF DES MANIPULATIONS REALISEES	90
7.	CONCLUSION	91
8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

Chapire 3 : Elaboration de billes de PMMA de taille contrôlée

1.	INTRODUCTION	97
2.	ETUDE DES BILLES DE PMMA COMMERCIAL	98
2.1.	Caractérisation par MEB	98
2.2.	Dégradation thermique	98
2.3.	Conclusions de l'étude du PMMA commercial	99
3.	ELABORATION DE BILLES DE PMMA DE TAILLE CONTROLEE	100
3.1.	Synthèse du PMMA	100
3.2.	Obtention des billes de PMMA en poudre	107
4.	CONCLUSION	109
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

Chapitre 4 : Préparation de céramiques micro-cellulaires de type carbure de silicium et de bore (« SiBC ») : de la synthèse des polymères à la caractérisation et la fonctionnalisation des matériaux finaux

1.	INTRODUCTION	119
2.	ETUDE DE LA COMPOSITION « SiBC »	121
2.1.	Synthèse du polymère précéramique : le polyborocarbosilane	121
2.2.	Etude de la conversion du polyborocarbosilane	126
3.	ELABORATION DE CERAMIQUES MICRO-CELLULAIRES SIBC	133
3.1.	Elaboration d'objets 3D denses	134
3.2.	Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (échelle laboratoire)	139
3.3.	Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (diamètre visé : 20 mm)	145
3.4.	Conclusions	152
4.	COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES MATERIAUX SIBC SOUS FORME DE POUDRE ET DE CERAMIQUE MICRO-CELLULAIRES	153
4.1.	Introduction	153
4.2.	Résultats des caractérisations	153
4.3.	Conclusion	160
5.	ELABORATION DES COUCHES SELECTIVES	161
5.1.	Validation du caractère porogène du PMMA élaboré	161
5.2.	Préparation de la barbotine	161
5.3.	Caractérisation des dépôts après pyrolyse	163
5.4.	Discussions et perspectives	167
6.	CONCLUSION	169
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171

**Chapitre 5 : Essais de vieillissement en micro-autoclaves et de filtration en
boucle de laboratoire**

1.	INTRODUCTION	179
2.	ESSAIS DE VIEILLISSEMENT EN EAU	180
2.1.	Présentation	180
2.2.	Résultats des caractérisations	182
2.3.	Conclusions sur les essais en micro-autoclave	190
3.	ESSAI DE VIEILLISSEMENT EN MILIEU PRIMAIRE SIMULE	191
3.1.	Présentation de l'essai de vieillissement en milieu primaire	191
3.2.	Résultats des essais de vieillissement en milieu primaire simulé	191
3.3.	Conclusion	198
4.	COMPORTEMENT DU SUPPORT SIBC10_m VIS-A-VIS DE LA FILTRATION A HAUTE TEMPERATURE	199
4.1.	Conditions d'essai	200
4.2.	Résultats de l'essai de filtration	202
4.3.	Conclusion de l'essai de filtration	204
5.	CONCLUSION	205
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	206
	Conclusion générale	207

Introduction générale

La demande énergétique et la conscience environnementale ne cessent d'augmenter à travers le monde. Pour faire face à l'épuisement progressif des ressources en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et à leur impact nocif sur notre environnement, le domaine des énergies renouvelables a connu un intérêt croissant ces dernières années. Néanmoins, bien que de nombreuses technologies aient été développées (solaire, éolien, hydraulique, biomasse, marine) et aient prouvé leur avantage environnemental (pollution limitée, disponibilité inépuisable, etc.), elles ne représentent que 15 % de la production énergétique mondiale. Le principal frein à cette sous exploitation est dû à des considérations économiques comme la création nécessaire de nouveaux sites de production.

Pour satisfaire cette demande en énergie mondiale, le nucléaire est la solution qui répond le mieux, à ce jour, aux exigences grâce à des avantages économiques et de productivité. Depuis les années 60, le nucléaire est la principale source d'électricité en France, avec un parc nucléaire réparti sur 19 sites et fournissant plus de 75 % de l'électricité produite. Dans la société actuelle, et au vu d'évènements passés (Tchernobyl, Fukushima, etc.), les questions de la sûreté nucléaire et de l'impact environnemental sont au cœur des préoccupations.

Dans les réacteurs nucléaires à eau sous pression (REP) français, les matériaux constitutifs du circuit primaire sont principalement constitués d'alliages de nickel, d'aciers inoxydables et d'alliages de zirconium (dans un rapport 70/10/20 environ). Ces matériaux se corrodent lorsqu'ils sont exposés au milieu primaire (solution d'acide borique et de lithine, contenant de l'hydrogène dissous à des températures comprises entre 290 et 325 °C et une pression de 155 bars).

Les processus de corrosion mis en jeu dans le circuit primaire mettent en évidence des flux de cations métalliques pour former des produits de corrosion qui se présentent sous la forme d'espèces dissoutes (ions) et non dissoutes (colloïdes, particules). L'inventaire de ces produits de corrosion (concentration, nature chimique et spéciation, distribution en taille) dépend des matériaux utilisés, du conditionnement chimique primaire, des impuretés présentes, du modèle de réacteur et de l'histoire de la tranche.

Ces produits de corrosion sont transportés vers le cœur où, sous l'effet du flux neutronique, certains se sont transformés en radionucléide. Le contrôle de ces flux neutroniques revêt alors un enjeu important pour la maîtrise de la contamination de la tranche, la diminution des débits de dose, la limitation maximale des rejets de radionucléides sous forme liquide, des déchets solides produits ainsi que l'abaissement des coûts d'exploitation liés à la purification du circuit primaire.

Dans les conditions physico-chimiques du fluide primaire, il est nécessaire de constamment assurer la purification des produits de corrosion afin de diminuer la dosimétrie du circuit

primaire et, également, de piéger les radionucléides. C'est pourquoi le circuit primaire est équipé d'un circuit de purification et de contrôle de la chimie, appelé RCV (contrôle volumétrique et chimique).

La purification du milieu primaire dans le circuit RCV est effectuée de manière continue pendant le fonctionnement de la tranche avec une capacité de traitement de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ environ. Le fluide primaire est tout d'abord refroidi jusqu'à une température comprise entre 25°C et 45°C et dépressurisé jusqu'à la pression atmosphérique. Puis, il est filtré sur des cartouches filtrantes pour retenir plus de 99,8 % des particules en suspension dont le diamètre est supérieur à 1 micromètre avant de passer dans 2 réservoirs équipés de résines échangeuses d'ions (appelés déminéraliseurs). Le fluide est encore filtré pour piéger les particules fines de résines qui pourraient être relâchées et voit ensuite le ballon RCV avant d'être pressurisé, réchauffé puis injecté à nouveau dans le circuit primaire. Le circuit RCV ne permet pas une élimination des produits de corrosion de taille colloïdale, et pourrait être amélioré pour répondre à la problématique du transport et de l'accumulation des colloïdes dans le circuit primaire. En outre, il n'est pas possible aujourd'hui de produire un inventaire complet et précis des produits de corrosion dans le circuit primaire, seulement sur la base des analyses chimiques réalisées dans les conditions de température et de pression du circuit RCV. En effet, la caractérisation des colloïdes est rendue complexe compte tenu des conditions physicochimiques de leur solubilisation (pression, température).

L'optimisation du circuit RCV par la mise en œuvre de nouvelles technologies capables de retenir les colloïdes permettra à terme de progresser dans la connaissance des produits de corrosion sous forme colloïdale présents dans le circuit primaire et de contribuer à la maîtrise de sa contamination.

Une approche possible pour progresser dans la connaissance et la filtration des colloïdes est l'utilisation de moyens d'essais disponibles dans le Groupe AREVA et au Centre technique, site du Creusot. Ils permettent de simuler les conditions physico-chimiques du circuit primaire et les phases transitoires du cycle de fonctionnement d'un REP. Il est aujourd'hui possible d'utiliser les nouvelles technologies de filtration en cascade développées au Centre technique qui pourront être utilisées et reliées au circuit primaire dans le futur. Cependant ces technologies nécessitent le développement de nouvelles membranes présentant une nano-porosité (1-1000 nm), une connaissance de leur stabilité chimique et thermique et de leur vieillissement en milieu primaire.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est de proposer un matériau membranaire innovant capable de retenir les particules colloïdales présentes dans un milieu primaire à haute température. Ce travail de thèse a été financé par la Direction Recherche Développement et Innovation (DRDI) et réalisé en collaboration entre le Centres Technique d'AREVA NP (sites

du Creusot et de Montpellier) et l'Institut Européen des Membranes (IEM) pour ses compétences reconnues sur la voie des polymères précéramiques et dans le domaine de la synthèse de membranes et de la nano-filtration. L'élaboration de ces membranes a été couplée à des caractérisations physicochimiques et leur qualification sur une boucle d'essai au Centre Technique dans les conditions physicochimiques d'un milieu primaire simulé.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres, dont le contenu est présenté ci-dessous.

Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique sur la corrosion dans le circuit primaire et les produits de corrosion associés, conduisant à l'écriture d'un cahier des charges exprimant le besoin fonctionnel. Les technologies membranaires sont présentées et ciblées sur les membranes inorganiques. Enfin, la voie des polymères précéramiques est détaillée, particulièrement autour de la réalisation de céramiques non-oxydes de type SiBC pouvant être appliquées à la réalisation de pièces poreuses.

Le **deuxième chapitre** décrit les matériaux employés, et présente les installations et appareillages utilisés, les protocoles mis en œuvre et les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude.

Le **troisième chapitre** est dédié au poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), tout d'abord en présentant la caractérisation du PMMA commercial utilisé. Par la suite, ce chapitre portera sur l'élaboration de PMMA de taille contrôlée (quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres). Cette étude se développera en plusieurs étapes, à savoir la synthèse, le séchage, la séparation et la caractérisation des billes de PMMA.

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'élaboration de membranes poreuses de type SiBC à porosité contrôlée. Une première étude présente l'élaboration de la céramique de type SiBC à partir d'un polymère précéramique synthétisé par hydroboration de l'AHPCS du précurseur moléculaire de la phase SiC. Une caractérisation de l'évolution du matériau à chaque étape est présentée. Le chapitre se poursuit ensuite sur l'élaboration du support macroporeux des membranes par pressage, puis de l'étude de leur comportement à haute température (supérieure à 1000 °C) pour caractériser leur stabilité en fonction du degré de cristallinité. La réalisation de couches sélectives déposées sur le support macroporeux ferme ce chapitre.

Le **cinquième chapitre** porte sur les premières applications des membranes dans un milieu représentatif des conditions physico-chimiques industrielles. Des essais de vieillissement des supports ont été réalisés en micro-autoclaves dans les conditions du fluide primaire (température, pression, chimie). Des essais de vieillissement ont aussi été réalisés sur des matériaux commerciaux sélectionnés, permettant de comparer les résultats et de déterminer les matériaux pouvant être les mieux adaptés à ces conditions. Enfin, les supports ont été installés et qualifiés dans un dispositif de filtration dans les conditions de température et de pression.

Chapitre 1

Etude bibliographique

SOMMAIRE

1.	CENTRALES NUCLEAIRES	25
1.1.	Réacteurs à eau pressurisée	25
1.2.	Produits de corrosion	27
1.3.	Circuit de purification des REP	29
1.4.	Conclusion sur la problématique des REP	32
2.	OBJECTIF DE LA THESE	33
2.1.	Objectif	33
2.2.	Etat de l'art sur les premiers essais en laboratoire	33
2.3.	Développement de membranes	34
2.4.	Essais de performance	34
2.4.1.	<i>Propriétés recherchées</i>	34
2.4.2.	<i>Essais d'endurance (stabilité chimique)</i>	35
2.4.3.	<i>Essais de filtration</i>	35
3.	TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES	36
3.1.	Matériaux membranaires pour la filtration	36
3.2.	Elaboration des membranes céramiques	37
3.2.1.	<i>Elaboration de phases céramiques</i>	38
3.2.2.	<i>Elaboration de supports macroporeux</i>	39
3.2.3.	<i>Elaboration de couches mésoporeuses et microporeuses</i>	42
3.3.	Conclusion sur les technologies membranaires	42
4.	VOIE DES POLYMERES PRECERAMIQUES	43
4.1.	Introduction	43
4.2.	Conversion du polymère en céramique	43
4.3.	Polymères précéramiques	44
4.4.	Polycarbosilanes	46
4.5.	Les céramiques poreuses	47
4.6.	Hydroboration de l'AHPCS	49
4.7.	Conclusion sur la voie des polymères précéramiques	52
5.	CONCLUSION	54
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Conditions d'opération lors des différentes phases de fonctionnement d'un REP et caractéristiques chimiques du fluide primaire [4]	27
Tableau 1.2 : Produits de corrosion actifs dans le milieu primaire [5]	28
Tableau 1.3 : Concentration des produits de corrosion dans le milieu primaire en fonction de leur diamètre d_p [7]	29
Tableau 1.4 : Propriétés des céramiques à base d'oxydes et type non oxyde [34]	37
Tableau 1.5 : Description des méthodes d'élaboration de phase céramique [21]	38
Tableau 1.6 : Principales méthodes de frittage [25], [28]	41

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma des trois circuits d'un REP [2]	25
Figure 1.2 : Schéma d'un REP de 1300 MWe [3]	26
Figure 1.3 : Schéma de principe du RCV pour un REP de 1300 MWe [16]	30
Figure 1.4 : Schéma des pièces poreuses à réaliser (modèle et dimensions)	34
Figure 1.5 : Schéma de la structure d'une membrane inorganique [23]	37
Figure 1.6 : Schéma d'un moule type de pressage uni-axial	39
Figure 1.7 : Principe de l'utilisation d'agent porogène [31]	41
Figure 1.8 : Conversion d'un polymère en céramique par la voie des polymères précéramiques [47]	44
Figure 1.9 : Structure générale de polymère précéramique à base de Si [40]	44
Figure 1.10 : Familles des polymères précéramiques [51]	45
Figure 1.11 : Structure de l'AHPCS : simplifiée (a) et détaillée (b)	47
Figure 1.12 : Céramique SiOC poreuse obtenue par P. Colombo [79]	48
Figure 1.13 : Structure du BH_3SMe_2 (a) et du 9-BBN (b)	49
Figure 1.14 : Courbe ATG de l'AHPCS et de l'AHPCS hydroboraté avec du 9-BBN obtenus par Sneddon et <i>al.</i> [81]	49
Figure 1.15 : Courbe ATG de l'AHPCS (SMP-10) et de l'AHPCS contenant 1 % de bore (SiBC-5) [82]	50
Figure 1.16 : Résultats de DRX du Si-B-C obtenu par Kaur et <i>al.</i> [82]	51

1. CENTRALES NUCLEAIRES

1.1. Réacteurs à eau pressurisée

Depuis les années 60, l'industrie nucléaire est la principale source de production d'électricité en France. Aujourd'hui, la France dispose du deuxième parc nucléaire au monde en taille après celui des Etats-Unis, avec 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) répartis sur 19 sites [1].

Un REP est composé de trois circuits (Figure 1.1) : un circuit primaire, un circuit secondaire et un circuit de refroidissement (qui emploie de l'eau d'un fleuve ou de la mer ou encore, une tour aéro-réfrigérante). Le circuit primaire et le circuit secondaire sont des circuits fermés.

Les puissances des REP varient de 900 MWe à 1450 MWe.

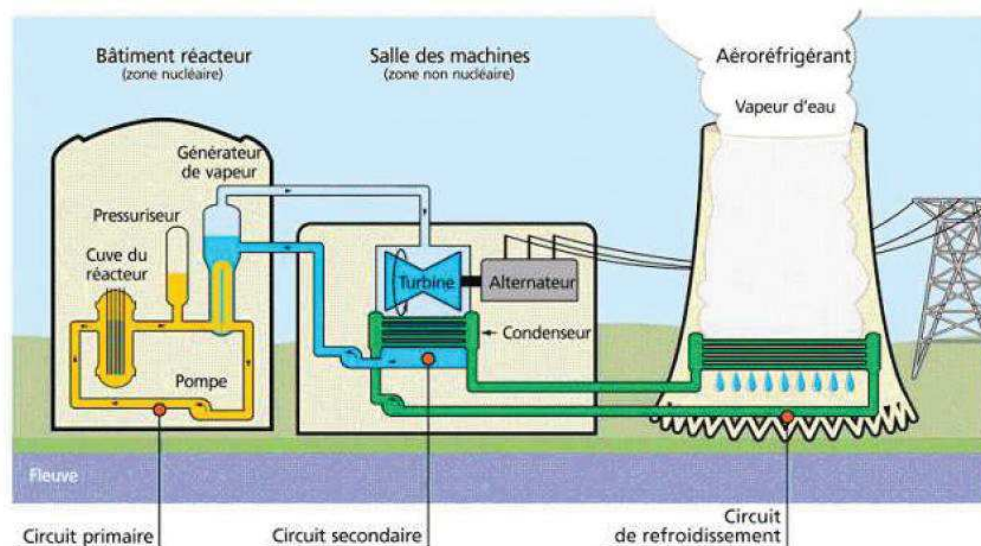


Figure 1.1 : Schéma des trois circuits d'un REP [2]

Le circuit primaire d'un REP est composé de plusieurs boucles [3] : trois pour un réacteur de 900 MWe et quatre pour un réacteur de 1300 MWe comme illustré sur la Figure 1.2. Il y a un générateur de vapeur et une pompe primaire par boucle. Le fluide primaire réchauffé dans le cœur du réacteur est mis en circulation par les pompes primaires et entre dans les générateurs de vapeur puis retourne dans le cœur. La température du fluide primaire dans un REP évolue entre 290 °C et 330 °C. La pression dans le circuit, régulée par le pressuriseur, est d'environ 155 bar.

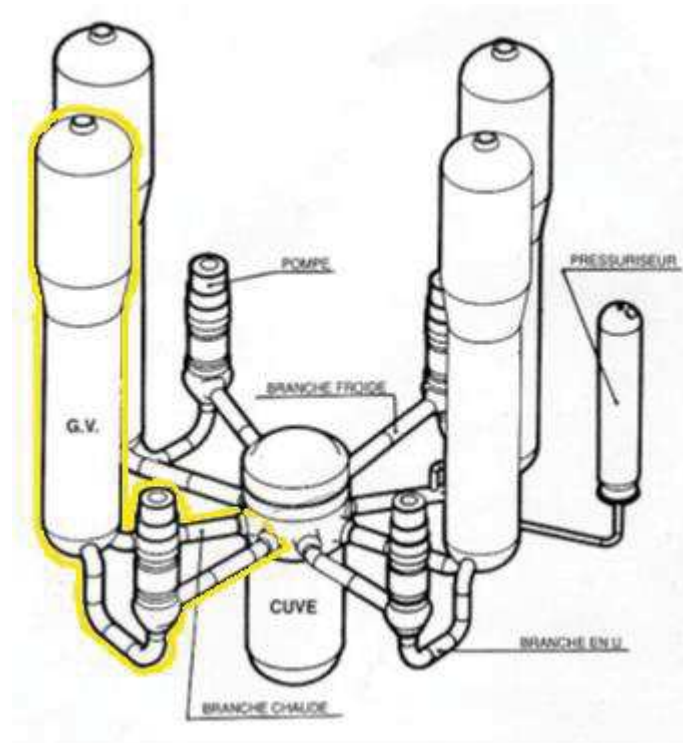


Figure 1.2 : Schéma d'un REP de 1300 MWe [3]

Dans le circuit primaire, la chaleur produite par la fission du combustible dans le cœur du réacteur est transférée vers le fluide primaire. Il est maintenu sous pression pour éviter la transformation de phase (liquide/vapeur) due à l'augmentation de sa température. Le fluide primaire en phase liquide circule dans les tubes des générateurs de vapeur où il échange sa chaleur en vaporisant l'eau du circuit secondaire. La vapeur d'eau générée dans le circuit secondaire entraîne ensuite les turbines et l'alternateur qui produit le courant électrique. Après passage sur les turbines, la vapeur d'eau du circuit secondaire est condensée sous forme liquide grâce au circuit de refroidissement, puis réchauffée avant d'être renvoyée de nouveau dans les générateurs de vapeur.

Le circuit de refroidissement comporte un condenseur constitué de tubes dans lesquels circule l'eau froide prélevée dans une source extérieure (rivière ou mer). Si le débit de la rivière est trop faible, une tour de refroidissement (ou aéro-réfrigérant) est utilisée. Dans ce cas, l'eau du circuit de refroidissement y est refroidie par les courants d'air ascendants et une fraction de cette eau est vaporisée dans l'atmosphère.

Du bore sous forme d'acide borique est ajouté dans le fluide du circuit primaire dans le but d'absorber les neutrons. La concentration initiale en bore est de l'ordre de 2500 mg.kg^{-1} puis est régulée, pour décroître régulièrement au cours du cycle, afin de suivre l'épuisement du combustible [1]. Du lithium sous forme de lithine (LiOH) est aussi ajouté pour imposer un pH

alcalin à haute température et ainsi limiter la corrosion des matériaux métalliques. Afin de contrôler les conditions redox du fluide du milieu primaire, du dihydrogène est également ajouté. Toutefois, sous l'action des rayonnements ionisants dans le cœur des REP, l'eau du milieu primaire est partiellement décomposée par radiolyse ce qui engendre la formation de dihydrogène et des radicaux libres. Ces derniers ont un effet néfaste sur la tenue des matériaux métalliques du circuit vis-à-vis de la corrosion.

Le Tableau 1.1 résume les caractéristiques du fluide primaire lors des différentes phases de fonctionnement d'un REP.

Tableau 1.1 : Conditions d'opération lors des différentes phases de fonctionnement d'un REP et caractéristiques chimiques du fluide primaire [4]

Phase de fonctionnement	Pression (bar)	Température (°C)	Bore (ppm)	Lithium (ppm)	Oxygène dissout (ppm)	Hydrogène (ppm)
Démarrage	1 à 29	30 à 60	2000 à 3000	0 à 1	8	/
	29	120 à 130	2000 à 3000	0 à 1	/	70 à 350
	29	130 à 230	3000	0	/	70 à 350
Fonctionnement	155	290	Ajusté en fonction de la neutronique	Ajusté en fonction de la neutronique	/	350 à 2450
Arrêt à chaud	155 à 32	290 à 180 °C	200 à 2600	0 à 5	/	350 à 2450

1.2. Produits de corrosion

Quatre types de matériaux constituent les composants du circuit primaire en contact avec le fluide [1] :

- les aciers inoxydables qui composent le revêtement de la cuve et les tuyauteries,
- les alliages de nickel qui composent les tubes du générateur de vapeur, la plaque de partition, les grilles de combustible,...
- les alliages de zirconium qui composent les gaines de crayons combustibles,
- les alliages de cobalt (stellites) qui composent le revêtement des vannes et paliers de pompe.

Ces matériaux se passivent au cours du fonctionnement de la tranche en formant une couche d'oxyde protectrice qui leur confère une bonne tenue à la corrosion généralisée.

Cette couche ralentit les effets de la corrosion, mais n'empêche pas le relâchement des espèces métalliques, principalement du Ni et du Fe, appelées produits de corrosion (PC) [1], [4]-[6].

En effet, le couplage entre la corrosion des matériaux et l'écoulement du fluide du circuit primaire entraîne un relâchement de produits de corrosion constitués d'ions métalliques et d'oxydes. Ces produits sont transportés par le fluide primaire vers le cœur et les générateurs de vapeur. Dans le cœur du réacteur, l'exposition au flux neutronique des matériaux constitutifs du réacteur et des produits de corrosions génère des radionucléides, récapitulés au Tableau 1.2, dont certains seront transportés sous forme active [1], [5], [6], [9].

Tableau 1.2 : Produits de corrosion actifs dans le milieu primaire [5]

Nucléide	Durée de demi-vie
Mn-54	312,5 j
Co-58	70,78 j
Co-60	5,27 ans
Fe-59	45,1 j
Cr-51	27,7 j
Ni-63	100 ans
Ag-110	249,9 j
Sb-122	60,2 j
Sb-124	2,7 j

Les produits de corrosion actifs existent sous la forme de particules et d'ions dont la spéciation chimique est mal connue. Les principaux nucléides qui participent à la dosimétrie du fluide primaire sont le Co-58, Co-60, Sb-122, Sb-124 et Ag-110. D'autres produits de corrosion actifs tels que le Cr-51, Mn-54 et Fe-59 sont parfois présents avec de grandes concentrations, mais leur contribution à la radioactivité est faible [11]. En général, la séparation des nucléides est réalisée à l'aide des résines échangeuses d'ions du circuit RCV. Toutefois, les retours d'expérience dans les REP ont montré que Sb-124, Sb-125 et Ag-110 sont plus difficiles à séparer et peuvent contribuer de façon importante au maintien de la radioactivité dans le circuit primaire [12], [13].

Les PC peuvent se déposer localement lors de leur transport dans l'ensemble du circuit primaire. Les zones de transition en température ou en pression ou encore, en régime hydraulique ont aussi une influence sur le phénomène de déposition.

Les produits de corrosion sont présents sous différentes formes dans le circuit primaire et peuvent être classifiés en fonction de leur taille [8] :

- particules de taille supérieure à 0,45 μm ,
- particules dites colloïdales, dont la taille est comprise entre 1 nm et 0,45 μm ,
- des ions, de taille inférieure au nm.

Une étude de l'EPRI (Electric Power Research Institute) [7] a déterminé la proportion de produits de corrosion solubles et insolubles en milieu primaire en fonction de leur taille. Dans le Tableau 1.3, les résultats de l'EPRI sont récapitulés.

Tableau 1.3 : Concentration des produits de corrosion dans le milieu primaire en fonction de leur diamètre d_p [7]

	Cr ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
$d_p < 0,45 \mu\text{m}$	0,15	0,02	1,2	0,22	0,0041
$0,01 \mu\text{m} < d_p < 0,45 \mu\text{m}$	0,003	0,004	0,7	0,24	0,0002
$d_p < 0,01 \mu\text{m}$	< 0,05	0,06 à 0,1	0,7 à 1	0,1	0,01

D'après des calculs thermodynamiques et caractérisations des PC, dans le circuit primaire, le fer peut être présent sous forme ionique : Fe^{2+} et FeOH^+ ; et sous forme des particules : Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et NiFe_2O_4 [4], [7], [10].

1.3. Circuit de purification des REP

L'implantation du système RCV (contrôle volumétrique et chimique) dans le circuit primaire des REP a pour objectifs de [5]:

- maintenir le conditionnement chimique du circuit primaire (acide borique, lithine et dihydrogène),
- maintenir la qualité de l'eau du circuit primaire par la purification en continu lors du fonctionnement de la centrale ainsi que lors des arrêts de tranche,
- piéger les PC activés afin d'abaisser la radioactivité dans le circuit primaire,
- limiter les nettoyages du circuit primaire et en conséquence l'intervention du personnel.

Il est placé en dérivation du circuit primaire et composé de plusieurs circuits d'appoints contenant des réserves d'eau et de produits chimiques (acide borique, lithine et dihydrogène). Il permet ainsi d'ajuster le volume d'eau et le conditionnement du fluide primaire aux conditions de fonctionnement (en chimie et température) avant de le réinjecter dans le circuit [6]. La Figure 1.3 présente un schéma de principe de ce système de contrôle.

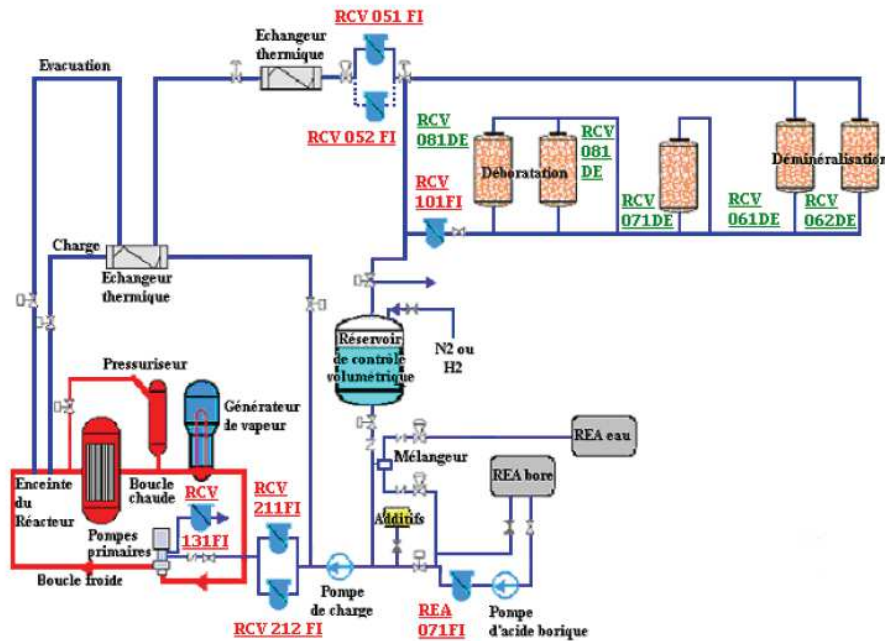


Figure 1.3 : Schéma de principe du RCV pour un REP de 1300 MWe [16]

Dans le RCV, une fraction du fluide primaire ($< 5\%$) est seulement dérivée du circuit primaire pour être refroidie progressivement à une température située entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le fluide passe alors sur un premier filtre qui permet de retenir $99,8\%$ des matières en suspension de diamètre supérieur ou égal à $0,45\text{ }\mu\text{m}$ par effet tamis. Ce fluide passe ensuite au travers de deux déminéraliseurs remplis de résines échangeuses d'ions qui permettent d'éliminer les ions. Les résines échangeuses d'ions se composent de deux lits mélangés constitués pour l'un de l'isotope lithium 7, sous forme $^7\text{Li}^+$, et l'autre des ions borate, sous forme BO_2^- . Ainsi, les ions arrivant dans la résine se verront permutés avec un ion du même signe. L'utilisation de lithium et de bore permet de ne pas modifier la nature du fluide primaire qui contient ces éléments [14]. Un deuxième filtre est disposé après ces déminéraliseurs. Il possède une taille de pores de $2\text{ à }3\text{ }\mu\text{m}$ et a pour objectif de retenir les particules de résines [14].

Pour améliorer les traitements actuels du fluide primaire par filtration et résines échangeuses d'ions, de nouvelles technologies ont été étudiées [5] :

- système de filtration par membrane pour la purification des effluents liquides actifs,
- membrane à transfert de gaz pour enlever les gaz dissous et remplacer l'utilisation d'hydrazine dans les systèmes fermés,
- électro-déionisation pour le recyclage des effluents du générateur de vapeur et pour réduire l'activité des effluents liquides radioactifs,
- échange d'ions dans la séparation du bore et du lithium du refroidisseur primaire,
- oxydation électrochimique pour réduire les composés organiques et inorganiques des concentrés liquides.

Ces techniques sont citées de façon non-exhaustive et cette sélection est justifiée par le fait qu'elles aient été étudiées à l'échelle de prototype et/ou à échelle réelle pour certaines [5].

Le choix de technologies membranaires dépend des objectifs de séparation et du volume de fluide à traiter. Ces facteurs sont influencés par le type de centrale nucléaire, le type de caloporteur utilisé, les conditions locales (la place au sol, la distance depuis les réservoirs de stockage des déchets, les limites de hauteur de la pièce) ou encore, les limites des décharges environnementales [11].

Au cours des dernières années, les technologies membranaires ont été introduites progressivement dans les centrales nucléaires [5]. Leur utilisation vise principalement à atteindre un ou plusieurs objectifs comme :

- la réduction du rejet de radioactivité dans l'environnement,
- la réduction des déchets solides venant des installations de traitement d'effluents actuels,
- le recyclage de l'acide borique.

Il n'existe pas dans le RCV d'installation prévue pour la filtration des particules de taille comprise entre 1 nm et 0,45 μm . Aucune solution ou technologie a été dédiée au piégeage des particules de taille nanométrique. La connaissance des produits de corrosion sous forme colloïdale est donc aujourd'hui limitée, d'où l'intérêt de développer un procédé permettant de les identifier et de les filtrer.

1.4. Conclusion sur la problématique des REP

Dans les conditions d'opération normales du circuit primaire des REP, la corrosion des composants de la boucle primaire entraîne un relâchement de produits de corrosion constitués d'espèces ioniques et d'oxydes, principalement à base de Fe, Ni et Cr.

Des technologies comme le RCV (contrôle chimique et volumétrique) sont actuellement implémentées dans les centrales nucléaires afin de purifier le circuit primaire. Elles permettent une diminution du taux de produits de corrosion. Cependant, ce circuit ne comporte pas d'installation prévue pour l'élimination des particules dites colloïdales ($< 0,45 \mu\text{m}$). L'implantation d'une technologie pour éliminer les produits de corrosion colloïdaux en centrale nucléaire est donc nécessaire. Le développement de procédés ou de nouvelles technologies devra s'orienter vers la séparation des produits de corrosion de taille nanométrique. L'enjeu est de développer des matériaux capables de résister à des températures supérieures à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une purification en ligne. Ceci va permettre de s'affranchir d'une modification des propriétés physicochimiques du fluide.

2. OBJECTIF DE LA THESE

2.1. Objectif

Afin de séparer les particules colloïdales d'un milieu primaire, les travaux à mener s'orientent vers le développement de nouveaux matériaux innovants de type céramique. Dans cette thèse, l'objectif est de synthétiser des médias filtrants résistants à des températures supérieures à 300 °C avec des porosités inférieures à 0,45 µm. Pour cela, un matériau à porosité hiérarchisé est recherché.

2.2. Etat de l'art sur les premiers essais en laboratoire

Afin d'axer le choix du matériau céramique des médias filtrants à développer, les travaux se sont inspirés de premiers essais réalisés au Centre Technique AREVA, site du Creusot. Ces essais, simulant les conditions en chimie, température et pression du fluide primaire des REP, ont mis en œuvre des membranes commerciales dans l'installation du Colloid Catcher [8], [17], [18].

Des membranes céramiques Al_2O_3 ont été utilisées à 300 °C, sous 100 bar, avec une chimie de type primaire (2.2 ppm Li, 600 ppm B). Ces essais ont entraîné la dégradation des membranes (cassures, dépôts ou apparition de trous) après quelques minutes de filtration [17].

Un essai en 2013 a aussi été réalisé avec des membranes TiO_2 de diamètre de pores moyen de 250 nm, un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 2 mm. Il a été ainsi observé que les membranes TiO_2 étaient stables pendant au moins 40 h [18].

Dans le cadre d'une étude sur la spéciation du fer dans une eau pure à 275 °C et 100 bars, des filtres en polycarbonates ont été utilisés pour effectuer des filtrations, à 25 °C, en cascade (taille de pores de 3 µm / 0,4 µm / 0,1 µm). Les résultats ont permis de collecter des informations sur la taille des particules de fer présentes dans un milieu de conditionnement secondaire simulé complètement dégradé, et d'évaluer qu'environ 20 % du fer total se présente sous la forme de fer insoluble (de taille supérieure à 0,1 µm) [8].

Ces essais ont montré l'importance d'utiliser des membranes adéquates aux conditions du fluide, axant notre choix vers l'utilisation de matériaux non-oxydes.

2.3. Développement de membranes

Les membranes à développer devront être planes, poreuses avec différentes tailles de pores pour être testées dans les moyens d'essais disponibles.

Les moyens d'essais disponibles dictent la géométrie et les dimensions des membranes à réaliser. Ainsi, ces membranes devront avoir la forme d'un disque, d'un diamètre de 20 mm et une épaisseur entre 1 mm et 5 mm. Afin d'être appliquées à la séparation des particules colloïdales dans le moyen d'essais, les membranes élaborées devront avoir des tailles de pores de l'ordre de 2,5 μm , 400 nm, 100 nm et 30 nm. La Figure 1.4 présente schématiquement les membranes poreuses que nous chercherons à réaliser ainsi que leurs dimensions

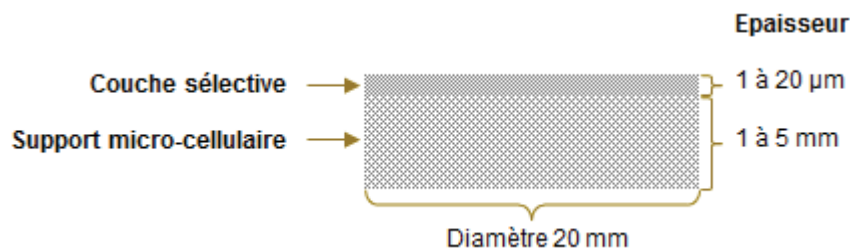


Figure 1.4 : Schéma des pièces poreuses à réaliser (modèle et dimensions)

2.4. Essais de performance

Deux types d'essais devront être réalisés afin de tester les propriétés recherchées : des essais d'endurance et de filtration.

2.4.1. Propriétés recherchées

En s'inspirant des observations réalisées lors des premiers essais en laboratoire (2.2), les matériaux à développer pour les membranes devront répondre à plusieurs critères :

- Stabilité chimique

Les membranes doivent être exemptes de toute dégradation chimique afin d'éviter la formation d'autres produits de corrosion et/ou la genèse de radionucléides.

- Stabilité thermique

Les membranes doivent présenter de bonnes propriétés contre la déformation et dégradation à haute température (minimum 300 $^{\circ}\text{C}$).

- Stabilité mécanique

Les membranes ne doivent pas se déformer plastiquement ou subir de fissurations notamment dans la mise sous pression. Elle pourra être appréhendée grâce à des mesures de module d'Young et de dureté Vickers (qui doivent être élevées).

- Porosités

La porosité et les tailles des pores doivent être stables lors du vieillissement des membranes en milieu primaire.

2.4.2. Essais d'endurance (stabilité chimique)

Des essais d'endurance de 21 jours en autoclave permettront d'évaluer la stabilité chimique et la thermique des matériaux dans un milieu en absence d'écoulement. Ces essais seront réalisés à 300 °C, 150 bar et dans les conditions chimiques du fluide primaire, à savoir : 2,2 ppm de Li (à partir de lithine), 600 ppm de B (à partir d'acide borique).

Les matériaux devront être caractérisés avant et après les essais d'endurance. Ces caractérisations avant/après ne devront pas révéler de différences significatives pour que les matériaux soient validés.

2.4.3. Essais de filtration

Des essais de filtration à haute température devront être alors réalisés afin de valider la tenue mécanique et d'évaluer la résistance à la filtration des matériaux.

Ces essais devront permettre également de qualifier les membranes en vue de leur future utilisation en continu dans un système de purification.

Bien que la durée des essais ne soit pas définie, elle devra être d'un minimum de 20 h à une température de minimum 275 °C et une pression de 90 bar. La différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane devra correspondre à celle pour une ultrafiltration ou microfiltration, c'est-à-dire être comprise entre 0,2 bar et 10 bar [19]. En effet la pression en amont sera de l'ordre de 100 bar, et il devrait y avoir une perte de pression au passage de la membrane. Le débit de perméation devra être élevé et maintenu constant.

3. TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES

3.1. Matériaux membranaires pour la filtration

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux matériaux inorganiques, plus particulièrement aux céramiques, pour des raisons de stabilité chimique, thermique et mécanique liées à l'application visée.

Si des membranes composées uniquement de carbone existent pour la séparation de gaz, les membranes comportant du carbone utilisées en filtration sont généralement composites avec un support carboné poreux sur lequel est déposée une couche d'oxyde (zircone / alumine) [20]. D'une autre part, une grande variété de métaux ou d'alliages métalliques peut être utilisée pour la fabrication de membranes de filtration. Deux matériaux sont cependant plus largement utilisés, les aciers (notamment inoxydables) et l'aluminium. Les membranes en acier inoxydable sont composées de particules frittées alors que celles en aluminium sont formées d'un film d'aluminium anodisé [20]. Les membranes métalliques sont exclusivement des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration avec une taille de pore minimale égale à 20 nm.

Les membranes céramiques peuvent être des oxydes, de type non-oxyde (carbure, nitrocarbure...) ou un mélange des deux. Leur morphologie peut être soit amorphe soit cristalline. Les caractéristiques principales des membranes à base d'oxydes et de type non oxyde sont répertoriées dans le Tableau 1.4 [34]. Elles présentent une bonne résistance aux températures élevées (au moins jusqu'à 200 °C) et à tout type de produits chimiques, même dans les solvants organiques. Cependant, elles présentent un coût d'élaboration relativement élevé et ne se présentent généralement que sous forme de membranes tubulaires, monolithiques ou planes. Sauf pour les matériaux SiC et Al₂O₃, elles existent sous forme de membranes à fibres creuses ou spiralées. Leurs principaux domaines d'applications industrielles sont la microfiltration et l'ultrafiltration, par exemple, dans la séparation des gaz ou la filtration de l'eau [5], [20], [22].

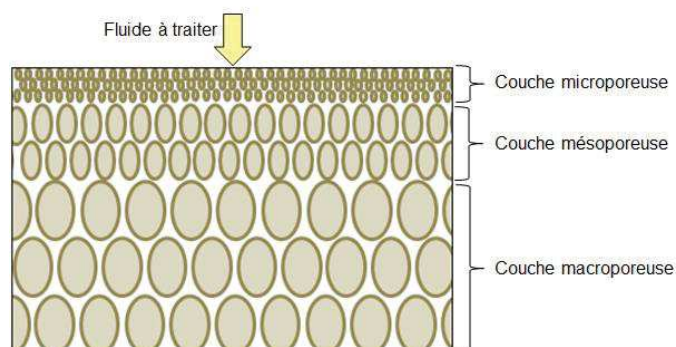
Tableau 1.4 : Propriétés des céramiques à base d'oxydes et type non oxyde [34]

Membranes céramiques	Type oxyde	Type non-oxyde
Matériau	Oxyde métallique (ex : TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.)	Carbures, nitrures ou borures (ex : SiC , BN , AlN , etc.)
Avantages	- Pureté élevée - Disponible commercialement - Bonnes propriétés aux températures élevées ($T > 200\text{ °C}$)	Résistance aux températures élevées ($T > 500\text{ °C}$)
Inconvénients	Instabilité à des pressions et températures importantes (au-delà de 200 °C)	Disponibilité limitée dans le commerce

Face aux conditions en température (300 °C), pression et chimie de notre application, les membranes céramiques semblent être les plus appropriées. Parmi celles-ci, les membranes de type non-oxyde montrent une meilleure stabilité dans des conditions extrêmes en température par rapport aux membranes à base d'oxydes [34]. Notre étude se portera donc plus précisément sur l'élaboration de membranes poreuses de type non-oxyde.

3.2. Elaboration des membranes céramiques

L'élaboration d'une membrane céramique est un processus complexe qui fait intervenir plusieurs étapes (formulation, mise en forme et traitements thermiques). Ces différentes étapes permettent d'obtenir les matériaux macro, méso et microporeux qui constituent une membrane (Figure 1.5). En outre, elles vont conférer au matériau des propriétés physico-chimiques différentes.

**Figure 1.5 : Schéma de la structure d'une membrane inorganique [23]**

La première étape de l'élaboration est la réalisation du support macroporeux, principalement par la mise en forme d'une poudre pulvérulente, en le comprimant à des pressions

suffisamment importantes pour déformer plastiquement les grains et ainsi aboutir à un matériau poreux cohésif. Si la nature de la poudre pulvérulente ne permet pas d'atteindre un comportement cohésif des grains sous l'effet de cette pression - par exemple pour des poudres dures comme les céramiques ou les carbures de tungstène - l'ajout d'un liant est alors nécessaire. A l'issue de cette étape de mise en forme, la pièce est dite « à vert » et est mécaniquement très fragile [23].

L'étape suivant la mise en forme est le traitement thermique qui va permettre d'améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau. Le traitement thermique consiste à chauffer la pièce « à vert » à haute température afin de fusionner les grains du matériau entre eux et ainsi de consolider la pièce. Il existe de nombreuses méthodes de traitement thermique. Leurs mises en œuvre et les conditions opératoires associées (température, atmosphère, pression, temps de frittage) vont dépendre des propriétés de la pièce « à vert » et de celles requises pour la pièce finale. En fonction de la composition chimique de la pièce « à vert » et de la méthode de mise en forme utilisée, des déformations plus ou moins importantes lors de l'étape de traitement thermique pourront nécessiter une calibration ou une reprise d'usinage après traitement thermique [23]-[25].

3.2.1. Elaboration de phases céramiques

Il existe quatre approches principales pour obtenir des phases céramiques : les réactions à l'état solide, la co-précipitation, les voies sol-gel et les polymères précéramiques. Leurs avantages et inconvénients sont récapitulés dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Description des méthodes d'élaboration de phase céramique [21]

Méthode	Caractéristiques
Réaction à l'état solide	- Mélange de poudres d'oxydes ou de sels métalliques - Traitement thermique à haute température
Co-précipitation	- Synthèse à partir d'une solution organique ou aqueuse - Précipitation par modification de l'équilibre physico-chimique - Obtention de particules de compositions homogènes - Températures de réaction et de traitement thermique relativement basses
Voies sol-gel	- Deux voies principales : Alcoxy et Pechini - Taille de pores contrôlée, même petites
Polymères précéramiques	- Elaboration de matériau non-oxyde - Synthèse d'un précurseur moléculaire

3.2.2. Elaboration de supports macroporeux

3.2.2.1. Mise en forme

L'étape de mise en forme consiste à élaborer une pièce cohésive généralement à partir de poudres céramiques élaborées.

Le pressage est une étape très utilisée pour la mise en forme de membranes inorganiques. Elle consiste à presser une poudre pour lui donner une forme désirée par compactage et pour éliminer une partie de la porosité entre les grains du matériau. Le pressage nécessite l'obtention préalable de granulats de morphologie adéquate et la répartition régulière de ces granulats dans les moules qui s'obtient par broyage et tamisage.

Le principal mode de compaction de poudres existant est le pressage uni-axial. Dans ce cas, une pression est appliquée, suivant un axe, sur la poudre contenue dans un moule constitué de deux pistons et d'une matrice comme schématisé en Figure 1.6 [26].

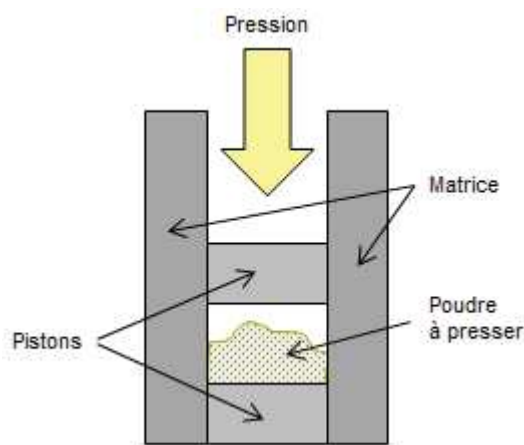


Figure 1.6 : Schéma d'un moule type de pressage uni-axial

La compaction des particules du matériau durant le pressage est produite par différents mécanismes. A basse contrainte (inférieure à quelques dizaines de MPa), le réarrangement des particules est responsable de la compaction en réduisant les plus grosses porosités. A des contraintes plus importantes, les particules qui sont bloquées les unes par les autres commencent à subir des déformations plastiques ou se fragmentent suivant leur ductilité [26].

3.2.2.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est l'étape finale qui permet l'obtention d'une membrane céramique. Cette étape permet de modifier les propriétés d'un matériau en le chauffant, à très haute

température. Ceci provoque des transformations physico-chimiques qui modifient la nature des phases en présence et la microstructure du matériau. Le traitement va également permettre d'obtenir la phase métallurgique désirée.

Différents types de traitements thermiques peuvent être différenciés : la calcination, le déliantage et le frittage ; qui interviennent à différents moments lors de la réalisation de membranes.

La calcination permet l'élaboration de la phase céramique à partir d'un précurseur de cette phase. L'échauffement du précurseur provoque des transformations physico-chimiques qui réorganisent la matière et modifient la nature des phases en présence permettant d'obtenir une céramique. Le changement s'effectue en raison de la combustion des composés organiques contenus dans le précurseur.

Le déliantage pourrait être réalisée par différentes techniques dépendant de la nature du liant utilisé. Parmi ces techniques, les plus courantes sont la dégradation thermique, la dissolution dans un solvant et la catalyse. A l'issue de cette étape, la pièce est appelée « pièce brune ». Elle n'est plus constituée que de la matière constitutive de la pièce finale (métal ou céramique). Elle est poreuse et très fragile. L'étape de déliantage est une étape très délicate qui peut aussi être très consommatrice de temps. Il est en effet nécessaire que l'élimination du liant se produise de façon progressive pour ne pas risquer d'endommager la pièce. Une élimination mal maîtrisée du liant risque d'entraîner des défauts de type fissuration ainsi que des pollutions chimiques dues à des résidus carbonés [27].

Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau solide consolidé à partir d'un compact « pulvérulent ». Cette étape permet de modifier ses caractéristiques géométriques et physiques du matériau (résistance chimique, thermique et mécanique). Le traitement thermique est effectué à une température au-dessous du point de fusion du composant principal du matériau, ce qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules. Ainsi, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle [25]-[28]. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout pour les matériaux céramiques. L'étape de déliantage peut être intégrée au cycle de frittage. Il a alors lieu au début de la période de chauffage. Il existe de nombreux procédés de frittage. Les principaux sont décrits dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Principales méthodes de frittage [25], [28]

Méthodes de frittage		Description
Conventionnel		Mise en four pendant un temps et une température donnés
Micro-ondes		Radiations électromagnétiques qui génèrent la chaleur au sein du matériau
Frittage sélectif par laser		Faisceau émis par un laser de très forte puissance projeté à la surface de la poudre, frittant des zones précises
Associées à une mise en forme	Frittage flash par plasma	Application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uni-axiale
	Pressage à chaud	Compaction et densification simultanée du matériau (jusqu'à frittage ou pas)

3.2.2.3. Contrôle de la porosité

Les moyens permettant de générer de la porosité au sein d'un matériau céramique sont nombreux. Les pores peuvent être obtenus par frittage incomplet, par adjonction d'éléments porogènes au moment de la mise en forme et qui seront ensuite éliminés pour laisser une structure poreuse ou encore, par réplcation d'un moule poreux ou adjonctions d'agents moussants [26], [29].

Le principe consiste à mélanger l'agent porogène avec le matériau céramique. Puis cet agent porogène est décomposé lors du traitement thermique en laissant place à un vide, comme illustré sur la Figure 1.7.

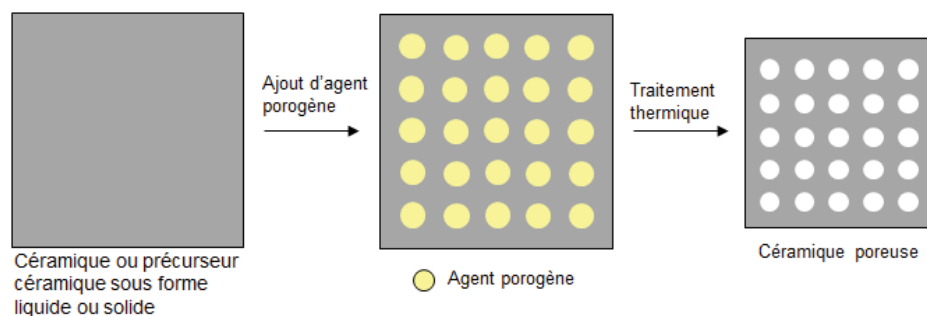


Figure 1.7 : Principe de l'utilisation d'agent porogène [31]

La porosité du matériau final dépendra de l'additif choisi, de la distribution en taille de ses particules et de sa concentration dans la céramique. Le cycle de traitement thermique aura également une influence sur la porosité du matériau [29], [30].

3.2.3. Elaboration de couches mésoporeuses et microporeuses

Une membrane peut être fonctionnalisée en déposant une ou des couches supplémentaires d'épaisseurs comprises entre quelques nm et quelques μm , et de porosités contrôlées.

Le choix du dépôt et de sa méthode de déposition dépendent de nombreux paramètres, tels que la forme et l'épaisseur du substrat, le matériau dont il est constitué, les conditions d'utilisation (notamment l'atmosphère et la température de service).

Les méthodes de dépôt les plus adéquates dans notre cas sont les dépôts céramiques par voie liquide, par trempage ou enduction centrifuge [27]. Par la méthode de trempage, dite de « dip-coating » en anglais, le substrat est immergé dans une solution de particules en suspension puis retiré, formant un revêtement autour du substrat [15], [32], [33]. L'enduction centrifuge, appelée « spin coating » en anglais, est une technique qui consiste à déposer directement un excès de la suspension de particules sur un substrat en rotation. La solution déposée s'étale sur toute la surface du substrat par centrifugation [15], [34].

La consolidation de ces couches est réalisée par un traitement thermique comme expliqué dans le paragraphe 3.2.2.2.

3.3. Conclusion sur les technologies membranaires

La filtration du fluide primaire des REP, dans ses conditions nominales de fonctionnement, implique l'utilisation de membranes stables. Les céramiques de type non-oxyde paraissent être les meilleurs candidats, car elles peuvent résister à des conditions particulières : hautes températures et pressions, milieux agressifs,... L'élaboration de ce type de membrane est un processus complexe et nécessite la mise en œuvre de plusieurs étapes. Ces étapes sont la synthèse, la formulation, l'ajout d'agent porogène, la mise en forme, le dépôt et le traitement thermique. Elles vont conférer à la membrane des propriétés physico-chimiques et mécaniques spécifiques qui doivent être optimisées en fonction de l'application visée.

Toutefois, les membranes poreuses en céramique de type non-oxyde sont très peu disponibles commercialement et peu de recherches se sont consacrées à leur élaboration. L'originalité de notre travail est d'avoir recours à la voie des polymères précéramiques pour élaborer de telles membranes.

4. VOIE DES POLYMERES PRECERAMIQUES

4.1. Introduction

La voie des polymères précéramiques (PDCs) est une méthode non conventionnelle d'élaboration de céramiques. Elle a vu le jour dans les années 1960 suite aux travaux d'Ainger et Herbert [35] et Chantrell et Popper [36] qui ont préparé des céramiques de type non-oxyde. Une décennie plus tard, Verbeek et son équipe reportaient la conversion des polymères polysilazane, polysiloxane et polycarbosilane en fibres céramiques destinées à des applications à haute température [37]-[43]. La synthèse de matériaux céramiques SiC a été permise grâce aux travaux de Fritz et Raabe [44] ainsi que Yajima et son équipe [45][46], qui ont utilisé la thermolyse de polycarbosilanes.

Ces travaux ont montrés que la voie PDCs assure la préparation de céramiques, principalement de type non oxyde, par la décomposition thermique de polymères précéramiques sous atmosphère contrôlée [41]. Par ailleurs, le degré de réticulation des polymères précéramiques est un moyen d'adapter certaines caractéristiques des polymères comme leur tension de vapeur, leur solubilité, leur fusibilité ou encore leur viscosité. La modulation de ces paramètres offre une multitude de possibilités de fabrication et de mise en forme rendant possible l'élaboration de formes complexes de céramiques en couplant cette approche à des outils de mise en forme, de texturation ou encore de (nano) structuration comme décrit ci-dessous.

4.2. Conversion du polymère en céramique

La voie des PDCs se décompose en quatre étapes (voir Figure 1.8), qui vont de la synthèse du polymère à la transformation en céramique [47], [48].

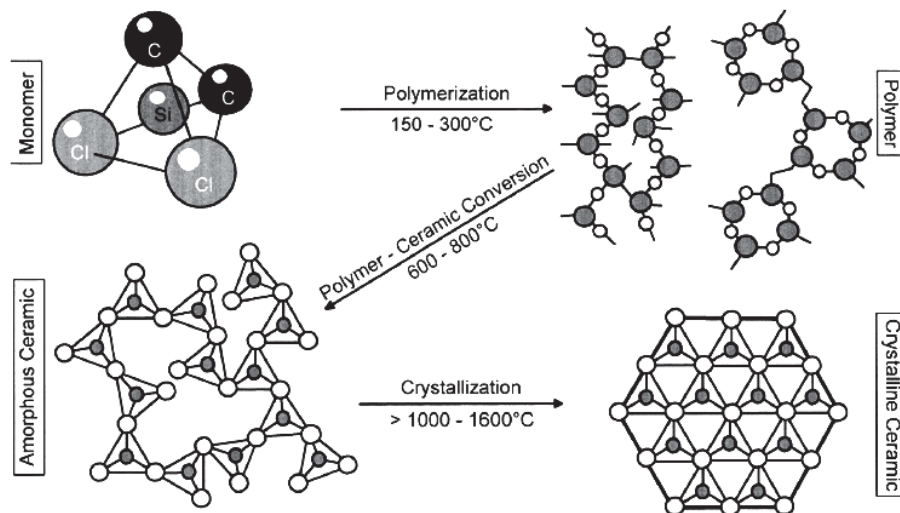


Figure 1.8 : Conversion d'un polymère en céramique par la voie des polymères précéramiques [47]

Tout d'abord, le principe est de polymériser, i.e., thermiquement ou chimiquement (réaction avec un agent liant), un précurseur moléculaire. Avec cette méthode de synthèse, il est possible d'ajuster la composition et la structure des polymères qui influent sur leur viscosité. Cela permet d'obtenir des propriétés rhéologiques adaptées à la deuxième étape qui consiste à mettre en forme le polymère précéramique. Cette étape n'est réalisée que si des formes complexes de céramiques sont visées. Par la suite, le polymère (éventuellement mis en forme) est transformé en céramique amorphe par pyrolyse sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 800 °C et 1200 °C. La céramique amorphe est ensuite cristallisée à des températures supérieures à 1200 °C, toujours sous atmosphère inerte.[49]

4.3. Polymères précéramiques

Les polymères précéramiques à base de silicium, dits organosiliciés, sont des systèmes moléculaires composés de groupements de la chaîne (X) et latéraux (R1 et R2) liés au silicium [40], [50] (Figure 1.9).

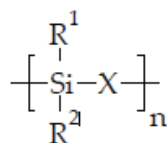


Figure 1.9 : Structure générale de polymère précéramique à base de Si [40]

La nature des groupes latéraux (R1 et R2) influe sur le degré de réticulation et la réactivité des polymères. Selon la nature de ces groupements, ils peuvent être fonctionnalisés avec d'autres hétéro-éléments, comme le bore ou l'aluminium. Ces hétéro-éléments permettent de moduler certaines propriétés des céramiques finales [43], [52]-[55]. Ainsi, pour obtenir des polymères fonctionnels, un maximum des spécificités doivent être acquises [49] :

- une masse moléculaire élevée ainsi qu'une teneur faible en groupement organique, afin d'augmenter le rendement céramique lors de pyrolyse,
- une solubilité et des propriétés rhéologiques appropriées à la mise en forme,
- une réactivité latente (présence de réactifs, de groupes fonctionnels,...) pour la réticulation tout en garantissant un caractère thermodurcissable et de faibles défauts lors des traitements thermiques. Les principales classes de polymères organosiliciés utilisés pour préparer des céramiques à base de silicium, dans les systèmes carbures/carbonitrides/nitrures, sont présentées dans la Figure 1.10.

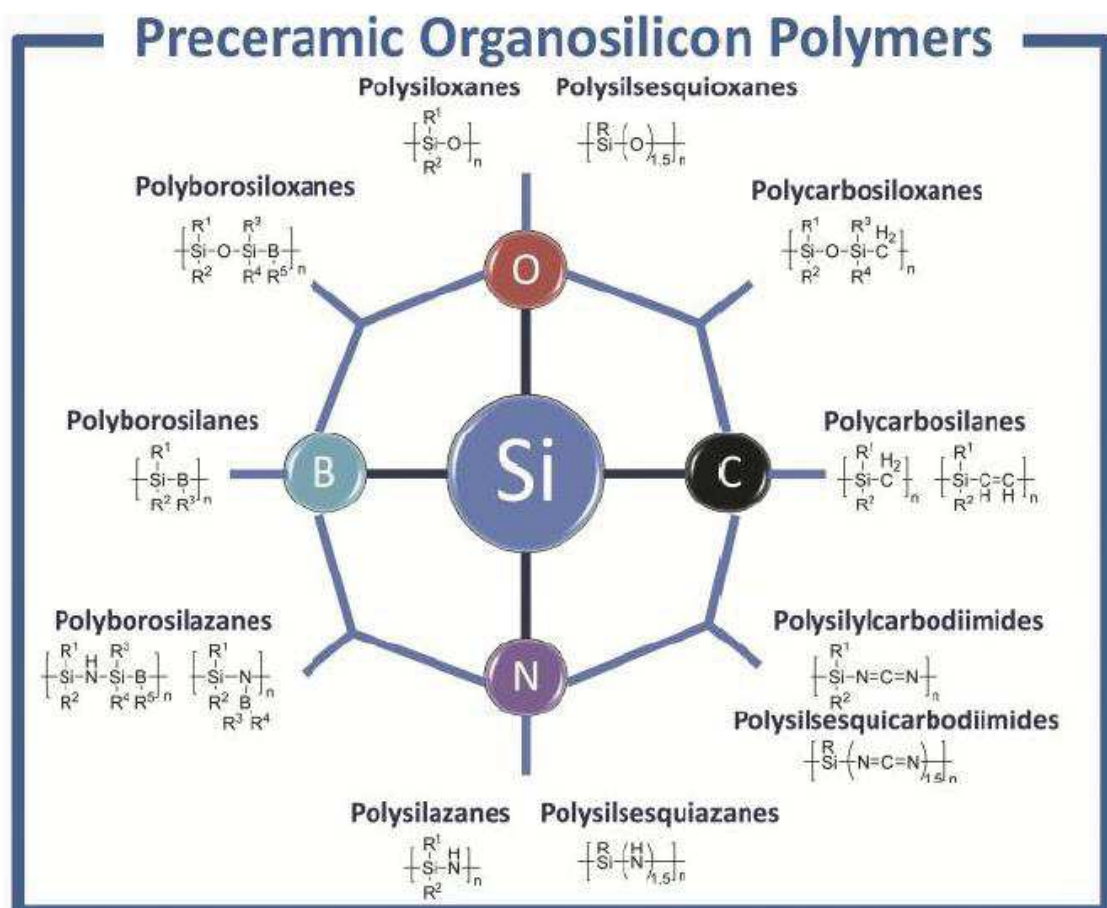


Figure 1.10 : Familles des polymères précéramiques [51]

Les polymères organosiliciés peuvent être classés en trois familles : les polysilanes, les polysilazanes et les polysiloxanes. Ces polymères se convertissent en céramiques de type : SiC, Si₃N₄, SiCO, SiCN.

La synthèse des céramiques par la voie PDCs a plusieurs avantages en comparaison avec les autres méthodes d'élaboration des céramiques [49] :

- des composés de départ purs,
- la possibilité de modifier la structure des précurseurs moléculaires par différentes réactions chimiques,
- l'application des méthodes de mise en forme bien connues dans la formation des plastiques,
- des températures de traitement thermique relativement faibles en comparaison avec les méthodes traditionnelles utilisées dans la métallurgie des poudres.

Bien que la stœchiométrie soit un critère important pour l'élaboration d'une céramique performante, une solubilité dans les solvants, un rendement céramique élevé et un faible retrait volumique sont des critères essentiels pour les précurseurs utilisés.

En vue de la préparation de matériaux de type SiC, les polycarbosilanes SiC sont privilégiés dans cette étude.

4.4. Polycarbosilanes

La synthèse de polycarbosilanes (PCS) ou polysilanes fait l'objet de nombreux travaux pour l'élaboration du carbure de silicium (SiC). Différentes approches de synthèses ont été appréhendées, telles que le procédé de Yajima ([37], [38], [45], [46]) pour réaliser des fibres SiC, la polycondensation de chlorosilane [56], des réactions d'hydrosilylations et déhydrocouplages ou encore, la polymérisation par ouverture de cycle [50], [57], [58].

Les PCS entraînent la formation de SiC avec un excès de carbone, [59]-[62], ce qui diminue la stabilité de leurs propriétés thermomécaniques face à l'oxydation en température. Ainsi, l'élaboration d'une céramique stœchiométrique Si:C 1:1 a fait le sujet de nouvelles recherches, telles que celles d'Interrante et son équipe ([56], [58]) qui ont synthétisé un polymère à partir d'un précurseur unique, amenant à une céramique finale sans excès de carbone.

Ainsi, dès 1991, Whitmarsh et Interrante [56] ont été les pionniers dans la synthèse de polycarbosilanes de type hydridopolycarbosilane, HPCS. Ce précurseur comprend des atomes d'hydrogène liés au Si conduisant au SiC stœchiométrique 1:1 et permettant ainsi de remédier à la présence de carbone libre dans la céramique. [45], [63]-[65] D'autres types d'HPCS ont ensuite été obtenus en améliorant la méthode de synthèse, la pureté ainsi que le rendement céramique de ce polymère. Le remplacement partiel des groupements Si-X (X = H, Cl) par des groupements Si-Allyles (Si-CH₂-CH=CH₂) a mené à la synthèse de l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). Ces groupements allyles ont permis d'améliorer l'étape de réticulation et d'augmenter le rendement céramique. L'AHPCS est à l'origine d'une céramique SiC amorphe à 1000 °C et de structure cubique dès 1200 °C [54], [66].

L'AHPCS se trouve commercialement sous le nom StarPCSTM SMP-10 chez Starfire System, USA [76]. Il est disponible sous la forme d'un liquide visqueux jaunâtre et sa structure est donnée en Figure 1.11 [54]. Ces propriétés seront présentées au chapitre 2.

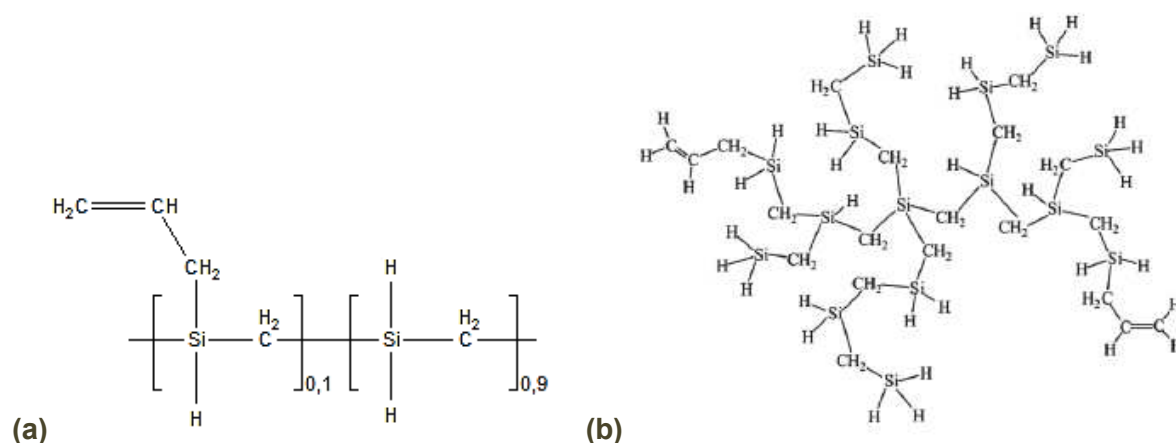


Figure 1.11 : Structure de l'AHPCS : simplifiée (a) et détaillée (b)

Bien que la présence de groupements allyles génère du carbone libre, sa structure offre des possibilités de modification chimique et cette thèse a été réalisée avec ce précurseur AHPCS.

4.5. Les céramiques poreuses

L'élaboration de céramiques poreuses via la voie des polymères précéramiques a connu un intérêt croissant depuis une décennie, même si les premiers travaux ont été reportés en 1999 [67]. Il a été montré que des céramiques poreuses présentent des propriétés uniques telles qu'une grande perméabilité, une faible densité et une grande résistance chimique et en température. Ces diverses propriétés permettent d'envisager des applications dans des

conditions extrêmes, telles que la filtration de métaux fondus et de gaz chauds ou encore, la réalisation de bio-implants [67]-[74].

En 2004, P. Colombo est le premier à utiliser le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) pour réaliser des céramiques SiOC poreuses [79]. Bien qu'il n'ait pas eu recours à la voie des polymères précéramiques, il a montré l'intérêt de cet agent sacrificiel pour obtenir une porosité homogène, interconnectée et contrôlée, comme montré sur la Figure 1.12.

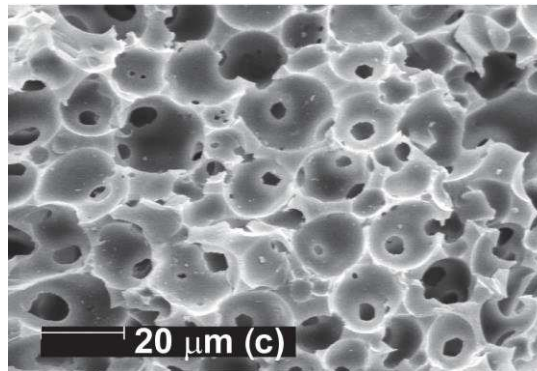


Figure 1.12 : Céramique SiOC poreuse obtenue par P. Colombo [79]

Plus tard, en 2012, S. Kaskel *et al.* ont décrit l'élaboration de ce matériau en carbure poreux [77]. Ils mettent en avant la voie des polymères précéramiques, car elle offre la possibilité d'obtention de systèmes poreux hiérarchisés. Ces auteurs notent par exemple l'élaboration de mousses SiC qui ont été obtenues par mélange de polymère précéramique liquide avec l'agent sacrificiel PMMA [78].

Les céramiques poreuses à partir d'AHPCS ont très peu été étudiées. Les travaux référencés qui se rapprochent le plus de notre application ont été réalisés en 2011 par Kotani *et al.* [75] et Bordia *et al.* [80]. Ils relatent l'utilisation d'un agent sacrificiel pour réaliser des mousses SiC à partir d'AHPCS grâce à une mise en forme par moulage. Les agents sacrificiels qui ont été utilisés sont le PMMA pour Kotani et le polyéthylène pour Bordia [75], [80]. L'originalité de Bordia a été d'ajouter 1 % d'initiateur (Dicumyl peroxide) pour augmenter le degré de réticulation du polymère. En effet, le principal problème de l'AHPCS est le retrait volumique qu'il induit à la céramique après pyrolyse sous argon à 1000 °C (environ 55 %). De ce fait, l'élaboration de matériaux poreux est assez délicate à maîtriser. La présence de groupements allyles permet d'envisager des fonctionnalisations comme avec des réactions d'hydroboration.

4.6. Hydroboration de l'AHPCS

L'hydroboration de l'AHPCS a été étudiée par Sneddon *et al.*, dès 2003 [81]. Pour ce faire, du bore sous forme de sulfure de diméthyle de borane, BH_3SMe_2 , dont la structure chimique est donnée en Figure 1.13(a), a été ajouté à l'AHPCS, faisant réagir les liaisons B-H aux groupements allyles de l'AHPCS. Ce papier montre l'augmentation du degré de réticulation du polymère obtenu, comparé à l'AHPCS seul, ce qui se traduit par un meilleur degré de réticulation observé en analyse thermogravimétrique. Néanmoins, Sneddon a surtout mis en avant la difficulté de contrôler cette réaction avec le BH_3SMe_2 . C'est pourquoi il a principalement utilisé le 9-Borabicyclononane (9-BBN) dont la structure chimique est donnée en Figure 1.13(b), pour réaliser l'hydroboration de l'AHPCS. Le 9-BBN s'est avéré plus facile à manipuler, contrôler et mettre en œuvre. Des synthèses avec différents ratios de réactifs ont été réalisées pour des taux de bore compris entre 0,1 et 0,8 %.

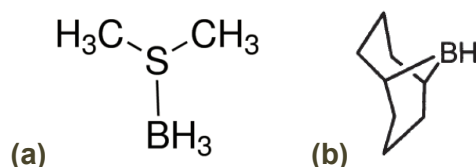


Figure 1.13 : Structure du BH_3SMe_2 (a) et du 9-BBN (b)

Une analyse thermogravimétrique jusqu'à 1300 °C a confirmé l'intérêt de l'ajout de bore sur le rendement céramique du matériau, comme montré sur la Figure 1.14. En effet, la perte de masse de l'AHPCS est de plus de 25 %, alors que celle de l'AHPCS-9BBN-4, contenant 0,5 % de bore, est de 15 %.

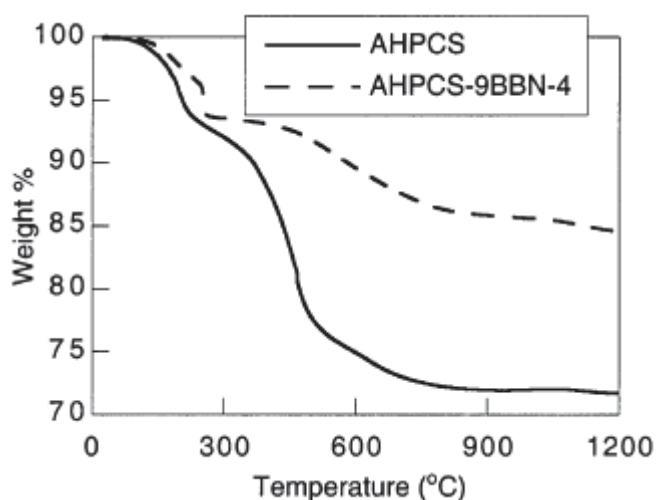


Figure 1.14 : Courbe ATG de l'AHPCS et de l'AHPCS hydroboraté avec du 9-BBN obtenus par Sneddon *et al.* [81]

Aussi, l'ajout de bore n'a pas d'effet sur la densité de la céramique Si-B-C jusqu'à une température de pyrolyse de 1800 °C. En effet, les densités des céramiques obtenues à partir d'AHPCS et de d'AHPCS-9BBN sont identiques. Néanmoins, après pyrolyse à 2000 °C, il a été remarqué que les céramiques obtenues à partir d'AHPCS-9BBN ont des densités plus élevées que la céramique obtenue à partir d'AHPCS dont la densité n'évolue pas [81].

Une étude de diffraction des rayons X (DRX) a montré qu'après pyrolyses à 1800 et 2000 °C, les céramiques avec un pourcentage de bore de départ supérieur ou égal à 0,5 % ont des tailles de grains plus importantes que la céramique SiC obtenue à partir de l'AHPCS seul. Cette étude DRX a aussi montré que les céramiques sont amorphes lorsqu'elles sont pyrolysées à 1000 °C, et que la phase SiC- β est formée à partir de 1600 °C. Bien que ce travail soit détaillé et approfondi dans les caractérisations, des résultats pour des céramiques pyrolysées à des températures intermédiaires entre 1000 °C et 1600 °C sont absents.

S. Kaur *et al.* ont étudié spécifiquement l'effet de l'ajout de bore dans la composition et le comportement à haute température du SiC obtenu par la voie des polymères précéramiques [82]. Ils ont ainsi ajouté différentes quantités de BH_3SMe_2 dans l'AHPCS pour préparer une céramique Si-B-C. De nombreux résultats de caractérisations sont présentés dans cette publication (ATG et DRX). En préparant des pièces denses par pressage à chaud (127,4 MPa à 45 °C) à partir du SiBC-5 (céramique contenant 1 % en masse de bore à 1100 °C), ils ont montré l'effet bénéfique du bore sur le frittage du SiC. Ce bénéfice est visible sur les graphes de la Figure 1.15 ; ils correspondent à l'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'AHPCS (SMP-10) et du SiBC-5 avec une différence de perte de masse de 13 % après pyrolyse à 1400 °C.

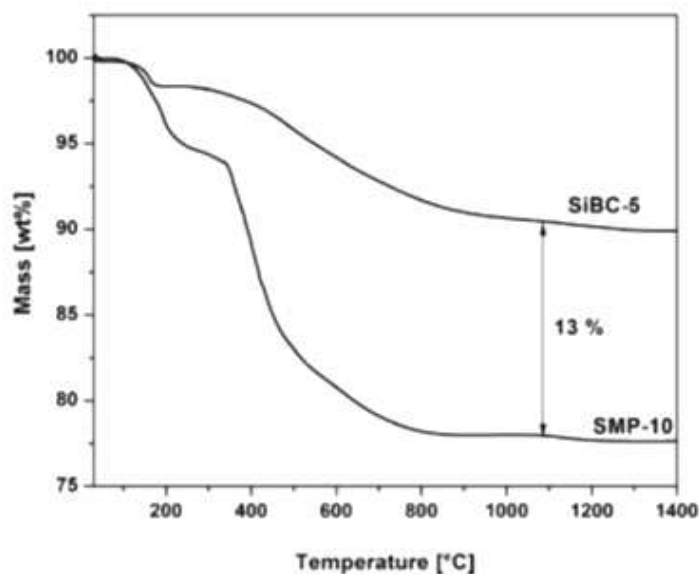


Figure 1.15 : Courbe ATG de l'AHPCS (SMP-10) et de l'AHPCS contenant 1 % de bore (SiBC-5) [82]

Le rendement céramique du Si-B-C synthétisé est de l'ordre de 92 %, ce qui est mieux que les 85 % obtenus par Sneddon avec l'AHP-9BBN-4. Cela peut être dû, entre autres, à la teneur en bore : 1 % contre 0,5 % pour les travaux de Sneddon. Cela montre bien l'intérêt du bore sur le rendement céramique.

Des caractérisations par DRX ont été aussi intéressantes et sont présentées en Figure 1.16, où l'on peut voir les diffractogrammes de la céramique Si-B-C (contenant 1 % de bore au départ) pyrolysée à différentes températures. Ces diffractogrammes montrent que la céramique est amorphe à 1100 °C et que la phase SiC- β apparaît à partir de 1500 °C, en même temps que la phase SiC- α qui apparaît à une intensité moindre. A 1900 °C, un pic lié à la présence de carbone libre apparaît.

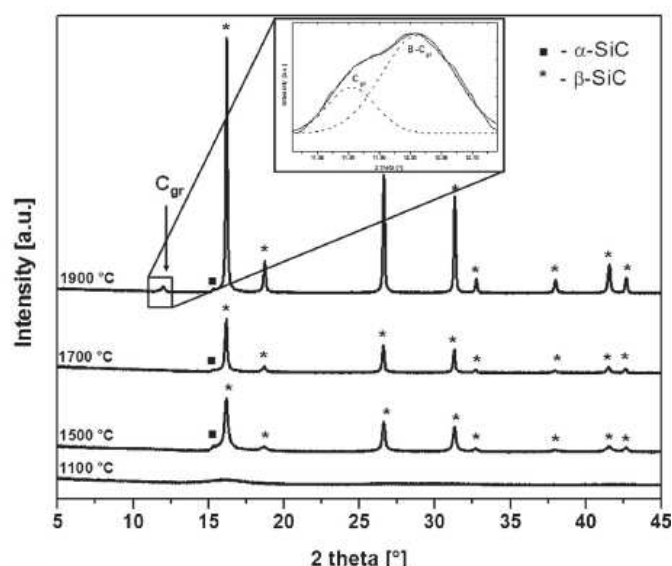


Figure 1.16 : Résultats de DRX du Si-B-C obtenu par Kaur et al. [82]

S. Kaur *et al.* ont également étudié par analyse élémentaire l'évolution des céramiques à hautes températures [82]. Leurs résultats sur le matériau SiC (de l'AHP-9BBN-4 seul) montrent une augmentation du taux de carbone et une diminution du taux d'oxygène avec l'élévation de température. Ils ont noté d'ailleurs cette présence d'oxygène étonnante, puisqu'il n'y en a pas eu dans les réactifs et la réaction a été réalisée sous atmosphère inerte (Ar). A 1100 °C, 7 %m de carbone libre a été observé ainsi que plus de 10 %m de SiO₂, le reste étant du SiC. A 1700 °C, un SiC stœchiométrique a été obtenu qui a été probablement induit de la conversion de la silice en SiC ($\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \beta\text{-SiC} + 2\text{CO}$) [66]. Les taux de carbone en excès et de silice observés ont été inférieurs à 1 % [82].

L'ajout de bore dans le matériau a eu pour effet d'augmenter le taux de carbone en excès sans avoir d'influence sur le taux de silice. Ainsi, à 1100 °C les pourcentages de carbone en

excès ont été de 10,1 %m et 9,3 %m, respectivement pour les matériaux SiBC-5 et SiBC-30. A 1700 °C, ces pourcentages sont passés à 7,4 %m et 5,1 %m respectivement. En fait, Kaur *et al.*, ont proposé de traduire la présence de carbone en excès par la formation de liaisons BC_x . Ainsi, le bore ajouté réagirait avec le $-C$ isolé, plutôt qu'avec le $-C$ lié au Si dans les groupements allyles. Ces résultats mettent en avant l'intérêt de l'incorporation de bore dans l'AHPCS avec une augmentation du degré de réticulation de l'AHPCS et du rendement céramique. Aussi, Kaur *et al.* ont réalisé une étude en température et des analyses élémentaires qui ont permis de proposer la formation de liaisons BC_x lors de l'ajout de bore [82]. En plus de permettre la fonctionnalisation des groupements allyles dans l'AHPCS, l'ajout de bore a montré qu'il peut favoriser le frittage et la consolidation dans les céramiques SiC. Par ailleurs, c'est un élément léger et il n'a que peu d'effet sur la densité du SiC [82]. L'ajout de bore devrait ainsi permettre de synthétiser des polymères à plus haut rendement céramique que l'AHPCS seul, sans modifier la variation de densité en limitant le retrait volumique.

4.7. Conclusion sur la voie des polymères précéramiques

La voie des polymères précéramiques présente de nombreux avantages en comparaison avec les autres méthodes d'élaboration des céramiques. Ces avantages sont typiquement : des composés de départ purs (précurseurs moléculaires), une manipulation facile des « corps verts » et des températures de traitement thermique relativement faibles en comparaison avec les méthodes traditionnelles comme la métallurgie des poudres. Les matériaux type non-oxyde obtenus pourront être utilisés dans des applications à haute températures et/ou des environnements agressifs.

Afin de réaliser des membranes poreuses de type non-oxyde, la voie des polymères précéramiques (PDCs) sera utilisée. Les polymères peuvent être fonctionnalisés d'autres hétéro-éléments comme le bore ou l'aluminium qui permettent de moduler les propriétés des céramiques finales.

La synthèse de l'AHPCS a montré un intérêt, car les groupements allyles qui le composent ont permis d'améliorer l'étape de réticulation et d'augmenter le rendement céramique, tout en remédiant à la présence de carbone libre formée avec d'autres polycarbosilanes. Aussi, les propriétés du matériau, telles que son degré de réticulation, peuvent être améliorées grâce à l'ajout de bore sous forme de borane diméthylsulfide.

Le procédé utilisé dans la voie des PDCs permet de mettre en œuvre les méthodes de fabrication de matériaux poreux, telles que l'ajout d'éléments porogènes. Les céramiques

poreuses à partir d'AHPCS ont très peu été étudiées, c'est pourquoi la recherche sur cet axe peut amener à la réalisation de matériaux et procédés innovants.

Les travaux de cette thèse s'inspireront des résultats des travaux de Kaur et de Sneddon. L'hydroboration d'AHPCS avec le BH_3SMe_2 sera réalisée afin de mettre en forme le polymère obtenu. Cette mise en forme se fera par pressage en y ajoutant du PMMA comme agent porogène, puis les pièces pressées obtenues seront pyrolysées pour réaliser des pièces macroporeuses.

Il y aura plusieurs barrières à franchir pour arriver jusqu'à une céramique poreuse Si-B-C, stable dans les conditions définies (voir le cahier des charges au paragraphe 2). Une première barrière sera de déterminer le ratio d'ajout de bore pour obtenir un matériau manipulable pour être mis en forme par voie sèche. Ensuite, il faudra déterminer le ratio de polymère et d'agent porogène nécessaires pour obtenir une porosité interconnectée, puis les conditions de pressage adéquates pour le pressage à chaud. Enfin, la température de pyrolyse sera prise en compte et testée pour étudier quelle température permet la meilleure stabilité du matériau.

5. CONCLUSION

Dans les conditions d'opération normales du circuit primaire des REP, entre 290 et 330 °C à une pression d'environ 155 bar, le fluide primaire contient de l'acide borique, de la lithine et du dihydrogène, qui sont ajoutés pour capter les neutrons et contrôler les conditions physicochimiques afin de limiter la corrosion des matériaux métalliques.

Malgré le contrôle chimique du fluide primaire, les matériaux de la boucle primaire se corrodent au contact de celui-ci. Ceci entraîne un relâchement de produits de corrosion constitués d'espèces métalliques et d'oxydes, principalement à base de Fe, Ni, Cr, sous différentes formes : particules et ions.

Des technologies comme le RCV (contrôle chimique et volumétrique) sont actuellement implémentées dans les centrales nucléaires afin de purifier le circuit primaire et permettent une diminution des produits de corrosion. Cependant, ce circuit ne comporte pas d'installation prévue pour l'élimination des produits de corrosion sous forme colloïdales.

L'objectif de ces travaux de thèse est de développer des membranes permettant de filtrer les particules colloïdales dans un milieu primaire simulé.

Des membranes commerciales seront sélectionnées afin de tester leur stabilité en milieu primaire et des nouvelles membranes innovantes seront développées. Le recours à une synthèse par la voie des polymères précéramiques devrait permettre l'élaboration de membranes planes poreuses de type SiC à partir de l'AHPCS indisponibles commercialement.

L'approche expérimentale visera à réaliser des essais d'endurance et de filtration afin de valider des critères de stabilité chimique, thermique et mécanique des membranes. Ces membranes seront testées dans un dispositif de filtration implémenté dans des moyens d'essais travaillant dans les conditions visées. Des essais de filtration seront réalisés afin de valider la tenue mécanique des matériaux dans un cycle de filtration.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Bellefleur, Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP), Manuscrit de thèse, Université de Toulouse, (2012).
- [2] http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/ac_DLVO.html, consulté le 09/12/14.
- [3] D. Destre, JP. Iazard, Construction des centrales REP : Equipements primaires, Dossier Techniques de l'Ingénieur, doc. BN 3 270, (2012).
- [4] M. Martin Cabanas, Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP- Sorption du cobalt du nickel sur des ferrites représentatifs Manuscrit de thèse, Université de Paris XI, (2010).
- [5] J. Colin, ISO 14001: Best available techniques for effluent treatment, Rapport AREVA PEEM-F DC 10010, (2011).
- [6] F. Gressier, Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression, Manuscrit de thèse, Mines ParisTech, (2008).
- [7] AA. Strasser, HJ. Schroeder, KD. Sheppard, Primary Water Chemistry, Fuel Rod Corrosion and Crud Deposition in PWRs: a comparison between European and U.S. Plant Performance, Rapport EPRI TR-107255, (1996).
- [8] B. Huerta-Ortega, FA. Barreda, Projet R&D INO7 2014 : Spéciation physique des produits de corrosion, Rapport AREVA D02-ARV-01-062-506, (2014).
- [9] K. Nowotka, C. Burchardt, R. Geier, R. Lehr, M. Guillodo, B. Stellwag. Colloids in primary and secondary coolant – Innovative analytical method, Nuclear Plant Chemistry Conference in Sapporo, (2014).
- [10] CJ. O'Brien, Z. Rak, EW. Bucholz, DW. Brenner, First principles calculations predict stable 50 nm nickel ferrite particles in PWR coolant, J. Nuclear Mater., vol. 454, pp. 77-80, (2014).
- [11] K. Beaugelin-Seiller, J. Garnier-Laplace, Dosimétrie environnementale, Document IRSN, (2011).
- [12] International Standard ISO14001, Environmental management systems – Requirements with guidance for use, Document ISO, (2004).
- [13] A. Rocher, M. Berger, Impact of Main Radiological Pollutants on Contamination Risks (ALARA). Optimisation of Physico-Chemical Environment and Retention Techniques during Operation and Shutdown, Portoroz Workshop Session 2, (2003).
- [14] L. Elain, Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression, Manuscrit de thèse, Ecole Centrale Paris, (2004).
- [15] K. Li, Ceramic membranes for separation and reaction, Edition Wiley, (2007).
- [16] F. Gressier, EDF PWRs primary reactor coolant purification strategies, Nuclear Plant Chemistry Conference Paris, (2012).

- [17] R. Geier, Initial operation of high temperature colloid catcher with Kurt microloop at AREVA technical center in le Creusot, Rapport AREVA PTCC-G/2013/en/0203, (2013).
- [18] R. Lehr, Test stage of high temperature colloid catcher with KURT micro loop at AREVA Technical Center in Le Creusot, Rapport AREVA PTCC-G/2013/en, (2013).
- [19] P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) – Aspects théoriques : Perméabilité et sélectivité, Dossier Techniques de l'Ingénieur, doc. J 2 790, (2010).
- [20] JC. Remigy, S.Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, Dossier Technique de l'Ingénieur, doc. W 4 090, (2007).
- [21] ADEME, Les techniques membranaires à gradient de pression, Document ADEME, (2006).
- [22] H. Verweij, Inorganic membranes, Curr. Opin. Chem. Eng., vol. 1, pp. 156-162, (2012).
- [23] Y. Bessiere, Filtration frontale sur membrane : Mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, Manuscrit de thèse, Université de Toulouse, (2005).
- [24] A. Larbot, Ceramic processing techniques of support systems for membrane synthesis, Membrane Sci. Techno., vol. 4, pp. 119-139, (1996).
- [25] JP. Bonnet, D. Bernache-Assollant, Frittage : aspects physico-chimiques-Partie 1 : frittage en phase solide. Dossier Techniques de l'Ingénieur, doc. AF 6 620, (2005).
- [26] L. Olmos, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète. Manuscrit de thèse, Institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [27] D. Moinard, Procédé frittage PIM. Dossier Techniques de l'Ingénieur, doc. M 3 320, (2011).
- [28] JP. Bonnet, D. Bernache-Assollant, Frittage: aspects physico-chimiques-Partie 2 : frittage en phase liquide, Dossier Techniques de l'Ingénieur, doc. AF 6 621, (2005).
- [29] JM. Auvray, J. Tirlocq, V. Lardot, EP1945593B1 Procédé de fabrication d'un matériau céramique poreux et matériau ainsi obtenu, Fascicule de brevet européen, (2009).
- [30] RW. Rice, Porosity of ceramics: properties and applications, Livre, Edition Dekker, (1998).
- [31] O. Majoulet, Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium, Manuscrit de thèse, Université de Lyon, (2012).
- [32] H. Choi, E. Stathatos, DD. Dionysou, Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse system, Desalination 202, pp. 199-206, (2005).
- [33] Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu, Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization, Mater. Sci. Eng. A367, pp. 243-247, (2003).
- [34] L. Chareyre, Développement de nouvelles membranes non-oxydes pour la séparation de l'hydrogène à haute température, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier (2012).

- [35] F. W. Ainger, J. M. Herbert, The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids, *Special Ceram.*, pp. 168-182, (1960).
- [36] PG. Chantrell, Inorganic polymers for Ceramics, *Special Ceramics*, Ed. P. Popper, p.68, (1960).
- [37] W. Verbeek, Shaped articles of silicon carbides and silicon nitrides, Pat. 2218960, (1973).
- [38] W. Verbeek, G. Winter, Silicon carbide mouldings preparation by pyrolysing organosilicon compounds followed by moulding and heating, Pat. DE2236078A1, (1974).
- [39] G. Winter, Production of Shaped Articles of Silicon Carbide and Silicon Nitride, Pat. 2243527, (1974).
- [40] P. Colombo, Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 93, pp. 1805-1837, (2010).
- [41] O. Majoulet. Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium. Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2012).
- [42] S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, Boron-modified polysilazane as a novel single –source precursor for SiBCN ceramic fibers : synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion, *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, pp. 289-299, (2005).
- [43] R. Riedel, From molecules to materials-a novel route for the synthesis of advanced ceramics, *Naturewissenschaften*, Vol. 82, pp. 12-20, (1995).
- [44] G. Fritz, Thermal Decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, *Anorg. Allg. Chem.*, vol. 286, p.149, (1956).
- [45] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength, *Chem. Lett.*, vol. 9, pp. 931-934, (1975).
- [46] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, Development of high tensile strength silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor, *Nature*, vol. 273, p. 525, (1978).
- [47] P. Greil, Polymer Derived Engineering Ceramics, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, p. 339, (2000).
- [48] P. Greil, Advanced Engineering Ceramic, *Adv. Mater.*, vol. 14, p. 10, (2002).
- [49] G. Mera, Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Preceramic Polymers, *Nanomaterials*, vol. 5, p.468-540, (2015).
- [50] M. Birot, Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes and Polycarbosilazanes as precursors of ceramics, *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 1443-1477, (1995).
- [51] S. Fabien, Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2012).
- [52] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parciannello, E. Storti, P. Colombo, Advanced ceramic from preceramic polymer modified at the nano-scale: a review, *Materials*, vol. 7, pp. 1927-1956, (2014).

- [53] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, Polymer-derived Si-based bulk ceramics, Part I: preparation, processing and properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 703-715, (1995).
- [54] LV. Interrante, K. Moraes, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, LG. Sneddon. Silicon-based ceramics from polymer precursors, *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 2111-2117, (2002).
- [55] R. Riedel, Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis, properties and applications – a review, *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 114, pp. 425– 444, (2006).
- [56] CK. Whitmarsh, LV. Interrante, Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl)trichlorosilane, *Organometallics*, vol. 10, pp. 1336–1344, (1991).
- [57] J. Smith, L. Troy, Process for the Production of Silicon Carbide by the Pyrolysis of a Polycarbosilane Polymer, US Patent US4631179 A, (1986).
- [58] HJ. Wu, LV. Interrante, Preparation of poly(dichlorosilaethylene) and poly(silaethylene) via ring-opening polymerization, *Macromolecules*, vol. 25, pp. 1840–1841, (1995).
- [59] D. Seyfert, Near-stoichiometric silicon carbide from economical polysilane, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, pp.1300-1302, (1992).
- [60] ZF. Zhang, Poly(methylsilane) - A high yield ceramic precursor to silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 670-673, (1991).
- [61] MF. Gozzi, Near-stoichiometric silicon carbide from a poly(methylsilylene)/tetraallylsilane mixture, *J. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 155-159, (1999).
- [62] A. Tazi Hemida, Continuous SiC-based Monofilaments with a low free carbon content, part II: from pyrolysis of a novel copolymer precursor, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 2367-2372, (1997).
- [63] K. Okamura, Ceramic fibers from polymer precursors, *Composites*, vol. 18, pp. 107-120, (1987).
- [64] S. Yajima, Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength, *Nature*, vol. 260, pp. 683-685, (1976).
- [65] S. Yajima, Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, pp. 324-327, (1976).
- [66] S. Kaur, Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, pp. 3571-3578, (2014).
- [67] P. Sepulveda, JG. Binner, Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic polymers, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, pp. 2059–2066, (1999).
- [68] P. Colombo, J. Hellmann, Ceramic foams from preceramic polymers, *J. R. Mat. Res. Innov.*, vol. 6, pp. 260–272, (2002).
- [69] AR. Studart, UT. Gonzenbach, E. Tervoort, LJ. Gaukler, Processing routes to macroporous ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 1771–1789, (2006).
- [70] YW. Kim, YJ. Jin, JH. Eom, IH. Song, HD. Kim, Engineering porosity in silicon carbide ceramics, *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 2808–2815, (2010).

- [71] C. Vakifahmetoglu, E. Pippel, J. Woltersdorf, P. Colombo, Growth of one-dimensional nanostructures in porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, pp. 959–968, (2010).
- [72] Y. Yang, Q. Guo, X. He, J. Shi, L. Liu, G. Zhai, Effect of nano-AlN content on the microstructure and mechanical properties of SiC foams prepared by siliconization of carbon foam, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, pp. 113–118, (2010).
- [73] C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, S. Carturan, E. Pippel, J. Woltersdorf, Growth of one-dimensional nanostructures in porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis, Part II : Cobalt Catalyst, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, pp. 3709–3719, (2010).
- [74] C. Vakifahmetoglu, M. Buldu, A. Karakuscu, A. Ponzoni, D. Assefa, G.D. Soraru, High surface area carbonous components from emulsion derived SiOC and their gas sensing behavior, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 4447–4452, (2015).
- [75] M. Kotani, K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, S. Tanaka, Processing of polymer-derived porous SiC body using allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) and PPMA microbeads, *J. Ceram. Soc. Japan.*, vol. 119, pp. 563–569, (2011).
- [76] <http://www.starfiresystems.com/docs/ceramic-forming-polymers/smp-10.pdf>.
- [77] L. Borchardt, C. Hoffmann, M. Oschatz, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, S. Kaskel, Preparation and application of cellular and nanoporous carbides, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, pp. 5053–5067, (2012).
- [78] C. Vakifahmetoglu, I. Menapace, A. Hirsch, L. Biasetto, R. Hauser, R. Riedel P. Colombo, Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor, *Ceram. Interfaces*, Vol. 35, pp. 3281–3290, (2009).
- [79] P. Colombo, E. Bernardo, L. Biasetto, Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 87, pp. 152–154, (2004).
- [80] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 35, pp. 2679–2683, (2015).
- [81] A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, L. G. Sneddon, Synthesis and ceramic conversion reactions of 9-BBN-modified allylhydridopolycarbosilane: A new single-source precursor to boron-modified silicon carbide, *Chem. Mat.*, vol. 15, pp. 478–479, (2003).
- [82] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, E. Ionescu, Effect of boron incorporation on the phase composition and high temperature behavior of polymer-derived silicon carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, pp. 967–977, (2016).

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	67
2.	MATERIAUX	68
2.1.	Matériaux utilisés pour la synthèse de PMMA	68
2.2.	Matériaux utilisés dans la voie des polymères précéramiques	69
2.3.	Matériau pour la préparation des mousses	71
3.	APPAREILLAGES ET DISPOSITIFS	72
3.1.	Appareillages et dispositifs pour la synthèse du PMMA	72
3.1.1.	<i>Pousse-seringue</i>	72
3.1.2.	<i>Évaporateur rotatif</i>	72
3.1.3.	<i>Lyophilisateur</i>	72
3.1.4.	<i>Broyeur planétaire</i>	72
3.2.	Appareillages et dispositifs pour l'élaboration des membranes SiBC	73
3.2.1.	<i>Rampe vide-gaz</i>	73
3.2.2.	<i>Boîte à gants</i>	73
3.2.3.	<i>Presse uniaxiale</i>	74
3.2.4.	<i>Fours de pyrolyse</i>	75
4.	PROTOCOLES DE SYNTHÈSE	76
4.1.	Élaboration du PMMA	76
4.2.	Élaboration du support macroporeux en SiBC	77
4.2.1.	<i>Synthèse des polymères précéramiques par hydroboration</i>	77
4.2.2.	<i>Pressage uni-axial</i>	80
4.3.	Élaboration des couches sélectives	83
4.3.1.	<i>Traitement thermique</i>	83
5.	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	85
5.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	85
5.2.	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	85
5.2.1.	<i>Liquide</i>	85
5.2.2.	<i>Solide</i>	85
5.3.	Analyse thermogravimétrique	86
5.4.	Microscopie électronique à balayage	86
5.1.	Analyse par énergie dispersive des rayons X	86
5.2.	Diffraction des rayons X	87
5.3.	Porosimétrie à intrusion de mercure	87
5.4.	Poromètre biphasique	87
5.5.	Pycnométrie à Hélium	87
5.6.	Diffusion dynamique de la lumière	88

5.7.	Spectroscopie Raman	88
5.8.	Analyses chimiques	88
5.9.	Tests de compression	89
6.	RECAPITULATIF DES MANIPULATIONS REALISEES	90
7.	CONCLUSION	91
8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

LISTE DE FIGURES

Figure 2.1 : Structure chimique du MMA	68
Figure 2.2 : Schéma du montage pour éliminer l'inhibiteur contenu dans le MMA commercial	69
Figure 2.3 : Structure chimique de l'AHPCS	70
Figure 2.4 : Structure chimique du diméthylsulfure de borane	70
Figure 2.5 : Rampe vide-argon installée sur une paillasse équipée d'une hotte aspirante	73
Figure 2.6 : Boîte à gants MBRAUN MB-200B	74
Figure 2.7 : Presse (a) et moule chauffant (b) utilisés pour le pressage uni-axial	74
Figure 2.8 : Four de pyrolyse Thermoconcept de type OS50/450/12	75
Figure 2.9 : Schéma expérimental pour la synthèse du PMMA	76
Figure 2.10 : Dispositif pour la synthèse du polymère précéramique	77
Figure 2.11 : Dispositif pour le séchage du polymère précéramique	78
Figure 2.12 : Photographies des matériaux avant (a) et après (b) la synthèse du polymère précéramique	78
Figure 2.13 : Réaction d'hydroboration attendue entre l'AHPCS et le BDMS [5]	80
Figure 2.14 : Photos des moules et pièces de pressage utilisées	81
Figure 2.15 : Rampes et paliers suivis pour le pressage à chaud	82
Figure 2.16 : Photographies des matériaux avant (a) et après (b) pressage uni-axial	82
Figure 2.17 : Pastille d'AHPCS_B0.1 avant (a) et après pyrolyse à 1000°C (b)	84
Figure 2.18 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé pour réaliser les membranes en SiBC	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Propriétés de l'AHPCS commercialisé par Starfire Systems	70
Tableau 2.2 : Volumes de réactifs et solvant dans la synthèse du polymère précéramique	80

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, sont exposés les matériaux et méthodes mis en œuvre ainsi que les techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse.

Tout d'abord, les matériaux et réactifs utilisés pour la synthèse de PMMA sont présentés. Ensuite sont détaillés les matériaux pour la synthèse des polymères précéramiques et pour l'élaboration des mousses et des revêtements par la voie dite des polymères précéramiques.

Les appareillages et dispositifs utilisés dans l'élaboration des différents produits présentés dans ce manuscrit sont mis en avant dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les protocoles de synthèse du PMMA et du polymère précéramique ainsi que les procédés d'élaboration des mousses et des revêtements sont décrits en troisième partie.

Enfin, les techniques et appareils de caractérisations seront présentés dans une quatrième partie.

2. MATERIAUX

2.1. Matériaux utilisés pour la synthèse de PMMA

Dans le chapitre 3, nous présenterons l'étude sur l'élaboration de billes de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) de taille contrôlée. Les matériaux utilisés dans cette synthèse sont listés ci-dessous et leur rôle sera décrit plus précisément dans le chapitre 3.

Le méthacrylate de méthyle (MMA) est le monomère utilisé pour l'élaboration de PMMA et se présente sous la forme d'un liquide incolore à une pureté de 99 % (Sigma Aldrich). Sa structure chimique est présentée en Figure 2.1. Il a une masse molaire de $100,12 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le MMA est commercialisé avec un dosage $\leq 30 \text{ ppm}$ d'éther monométhyle d'hydroquinone qui inhibe la polymérisation. En effet, le MMA est instable en présence de radicaux. L'inhibiteur agit comme capteur de radicaux peroxydes issus de l'oxygène de l'air et empêche la polymérisation spontanée du MMA en présence d'air. Ainsi, il a été utilisé après avoir été désinhibé grâce à une colonne de dissolvant d'inhibiteur (Inhibitor removers, Sigma Aldrich). Cette colonne a été réalisée en utilisant une pipette Pasteur en verre contenant un bouchon de coton et remplie de billes de dissolvant d'inhibiteur, comme schématisé en Figure 2.2. Ensuite, le MMA commercial a été injecté en tête de colonne dans la pipette, puis le MMA débarrassé de l'inhibiteur a été récupéré en queue de colonne et utilisé pour la synthèse du PMMA.

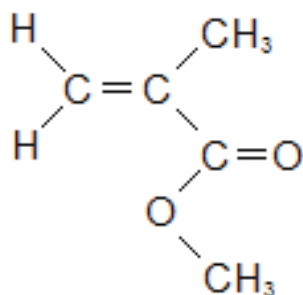


Figure 2.1 : Structure chimique du MMA

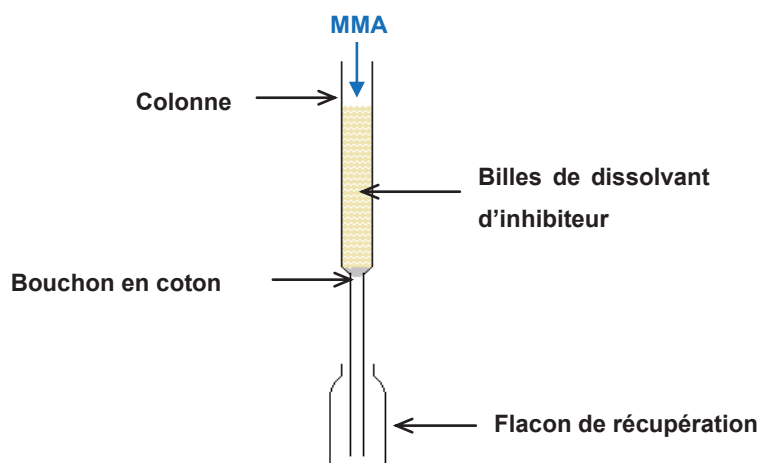


Figure 2.2 : Schéma du montage pour éliminer l'inhibiteur contenu dans le MMA commercial

Du polyvinylpyrrolidone (PVP K-90, Sigma Aldrich) a été utilisé en tant que stabilisateur des billes de PMMA en croissance. Il est solide sous forme de paillettes et a une masse molaire de $360\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Son rôle de stabilisateur sera décrit au chapitre 3.

L'agent de réticulation de la réaction est l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) de chez Sigma Aldrich de pureté 98 %. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore.

Pour l'élaboration du PMMA, une partie des synthèses a été menée avec le méthanol (Sigma Aldrich, pureté 99,8%) comme solvant. L'autre partie des synthèses a été réalisée avec de l'eau ultra-pure (18 M Ω). Deux initiateurs générateurs de radicaux libres ont été utilisés dans la synthèse du PMMA. Le premier est l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN, Janssen Chimica, pureté 98 %). Il a été manipulé après avoir été recristallisé sous forme de paillettes dans l'éthanol par le docteur M. Semsarilar de l'IEM. Le deuxième est le 4,4'-azobis (4-acide cyanovalérique) (ACVA, Sigma-Aldrich), qui se présente sous la forme d'une poudre fine.

2.2. Matériaux utilisés dans la voie des polymères précéramiques

Le précurseur précéramique de la phase SiC utilisé dans le cadre de cette étude est l'allylhydridopolycarbosilane, communément appelé AHPCS. Il est commercialisé sous l'acronyme StarPCSTM SMP-10 de chez Starfire Systems, USA. L'AHPCS est disponible sous la forme d'un liquide visqueux jaunâtre et certaines de ses propriétés sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Propriétés de l'AHPCS commercialisé par Starfire Systems

Propriétés de l'AHPCS	
Masse volumique	0,998 g.cm ⁻³
Viscosité	0,04 à 0,1 mPa.s à 25 °C
Point d'inflammabilité	89 °C
Absorption de l'humidité	< 0,1 % en 24 h à 25 °C
Tension de surface	3 N.m ⁻²
Solvants compatibles	Hexanes, Toluène / Insoluble dans l'eau
Odeur	Aucune

D'après LV. Interrante *et al.*, [1], la formule chimique de l'AHPCS peut s'écrire comme : $(\text{SiH}_2\text{CH}_2)_{0,9}(\text{Si}(\text{allyl})\text{HCH}_2)_{0,1}$.

Les groupements de l'AHPCS qui vont réagir lors de la synthèse chimique du SiBC sont les groupements allyles entourés sur la Figure 2.3.

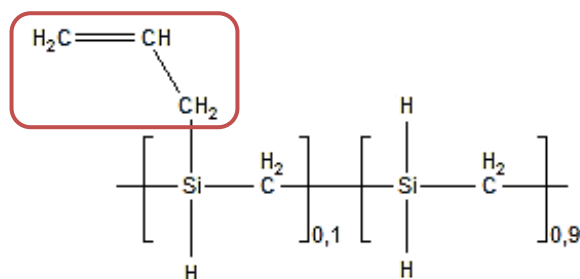


Figure 2.3 : Structure chimique de l'AHPCS

Le diméthylsulfure de borane (BDMS, (2 mol.L⁻¹) dans le toluène, Sigma Aldrich), est utilisé comme agent d'hydroboration. Sa structure chimique est donnée en Figure 2.4. Il est donné avec une densité de 0,854 g.cm⁻³ et une masse molaire de 75,97 g.mol⁻¹.

Dans la synthèse de la céramique SiBC, seules les liaisons B-H du BDMS réagissent uniquement avec les groupements allyles de l'AHPCS. Les groupements $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ sont quant eux éliminés lors de l'étape de séchage après l'hydroboration [2].

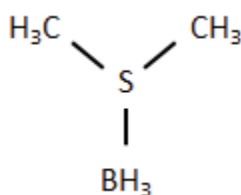


Figure 2.4 : Structure chimique du diméthylsulfure de borane

Le solvant utilisé pour les réactions de synthèse est le toluène (99,85%, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal®), car c'est un solvant compatible avec l'AHPCS (Tableau 2.1) et il est déjà présent dans le diméthylsulfure de borane. Il est livré sous atmosphère inerte et est prélevé sous atmosphère inerte (argon).

2.3. Matériau pour la préparation des mousses

Pour l'élaboration du support poreux, un PMMA commercial a été fourni par l'équipe du Prof. Paolo Colombo de l'Université de Padova, Italie. Le PMMA se présente sous la forme de billes d'environ 25 μm de diamètre. Le PMMA sera caractérisé au chapitre 3 permettant l'étude de sa morphologie et de son comportement physico-chimique en température.

3. APPAREILLAGES ET DISPOSITIFS

3.1. Appareillages et dispositifs pour la synthèse du PMMA

3.1.1. Pousse-seringue

La technique utilisée pour l'élaboration du PMMA requiert l'utilisation d'un pousse-seringue, dont le modèle est le KDS100 de chez KD Scientific. Il permet d'ajouter des quantités comprises entre 10 μL et 60 mL d'une solution contenue dans une seringue à une autre solution, à débit constant. L'intérêt est de pouvoir contrôler l'ajout de petits volumes, en réglant le diamètre de la seringue d'injection, le volume contenu et le débit.

3.1.2. Évaporateur rotatif

Le rotavapeur R-114 de chez Buchi associé à la pompe PC 600 LAN NT de chez Vacuubrand permet d'éliminer le solvant d'une solution aqueuse ou organique en utilisant la technique de distillation sous vide. Ce dispositif permet de contrôler l'extraction du solvant par le contrôle de la température du bain chauffant du rotavapeur qui peut atteindre jusqu'à 100 °C et une vitesse de rotation maximale de 280 tr.min^{-1} . Cet appareil a été paramétré pour maintenir une température de 45 °C, afin d'être légèrement en dessous de la température utilisée pour la polymérisation du polymère (55 °C, voir paragraphe 4.1) et une vitesse de rotation d'environ 200 tr.min^{-1} (déterminée arbitrairement).

3.1.3. Lyophilisateur

Le lyophilisateur (FreeZone 4.5 de chez Labconco) consiste à tirer sous vide une solution glacée entraînant la sublimation du solvant. Cet appareil est dédié, dans ce travail, à l'extraction d'eau seulement. L'extraction se fait à une pression de 0,018 mbar pour une durée minimum de 24 h et le collecteur de solvant est à une température de -50 °C. Les durées d'extraction et volumes extraits seront précisés au chapitre 3.

3.1.4. Broyeur planétaire

Afin d'obtenir une poudre fine de PMMA (billes séparées), un broyeur planétaire (PM 100 de chez RETSCH) est utilisé. Associé à un bol de contenance 25 mL, il permet d'ajuster les quantités de billes de broyage et de matériau à broyer placés dans le bol, la durée totale, la vitesse et la durée des cycles rotation/pause. Dans notre cas, un broyage pendant 3 h à 250

tr.min⁻¹ avec des intervalles rotation/pause de 10 min a été réalisé avec 3 billes en oxyde de zirconium de 10 mm de diamètre insérées dans le bol contenant 1 g de PMMA à broyer.

3.2. Appareillages et dispositifs pour l'élaboration des membranes SiBC

3.2.1. Rampe vide-gaz

Les matériaux utilisés pour la synthèse du SiBC sont sensibles à l'air et à l'humidité, et doivent être utilisés sous atmosphère inerte. C'est pourquoi les synthèses du polymère précéramique sont réalisées sur une paillasse équipée d'une hotte aspirante et sur une rampe vide/argon, comme en Figure 2.5. L'argon (pureté 99,995 %) a été purifié en le passant à travers des colonnes successives de pentoxyde de phosphore et de Sicapent™ (Sigma Aldrich). Avant toute utilisation, la verrerie a été lavée et séchée, pendant une nuit, dans une étuve à 80 °C avant d'être montée et mise sous vide dynamique pendant 30 min puis remplie d'argon.

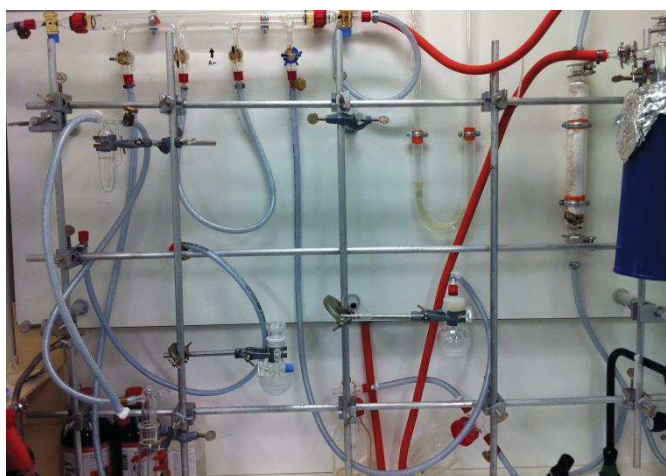


Figure 2.5 : Rampe vide-argon installée sur une paillasse équipée d'une hotte aspirante

3.2.2. Boîte à gants

Dans l'objectif de maintenir une atmosphère inerte, les matériaux après leur synthèse sont manipulés et stockés dans une boîte à gants (MBRAUN MB-200B) remplie d'argon (99,9995 %) (Figure 2.6). Elle permet de garder des taux d'humidité et d'oxygène moléculaire très faible (< 0,1 ppm). La boîte à gants est équipée de deux sas à vide qui permettent de rentrer les matériaux sous atmosphère neutre dans la boîte à gants.



Figure 2.6 : Boîte à gants MBRAUN MB-200B

3.2.3. Presse uniaxiale

Un pressage uni-axial est réalisé grâce à la presse Atlas Auto T8 model de Specac associée à un moule chauffant (Figure 2.7). Ces appareillages sont installés dans une boîte à gants fonctionnant sous flux d'azote (pureté 99,995 %) et connectée à un four de pyrolyse. Cette installation permet de presser à des températures comprises entre 25 à 150 °C sous des charges appliquées allant de 1 à 8 tonnes par paliers de 0,2 tonne.



Figure 2.7 : Presse (a) et moule chauffant (b) utilisés pour le pressage uni-axial

3.2.4. Fours de pyrolyse

Plusieurs fours ont été utilisés pour le traitement thermique des matériaux, selon la température de pyrolyse visée.

Pour les traitements thermiques jusqu'à 1000 °C, un four horizontal Thermoconcept de type OS50/450/12 pourvu d'un tube en silice a été utilisé (Figure 2.8). Il est en particulier utilisé pour la pyrolyse de polymères précéramiques mélangés à des agents sacrificiels. Les traitements ont été faits sous argon (pureté 99,9995 %). Les échantillons ont été préalablement introduits dans une nacelle en alumine.



Figure 2.8 : Four de pyrolyse Thermoconcept de type OS50/450/12

Les traitements à haute température (1100 °C – 1800 °C) ont été réalisés dans un four vertical type Gero Model type F-A 150-500/13. Les traitements réalisés dans ce four ont aussi été faits sous argon (pureté 99,9995 %) et les échantillons préalablement introduits dans une boîte en graphite.

4. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

4.1. Élaboration du PMMA

À côté des sphères de PMMA commercial (présentées au §2.3), un protocole d'élaboration de PMMA par polymérisation proposé par B. Peng et A. Imhof [4], permettant de réaliser des billes micrométriques, a été mis en œuvre.

La synthèse du PMMA est réalisée sur une paillasse équipée d'une hotte aspirante, d'une arrivée d'eau et d'une rampe vide/ argon protégée par un piège d'azote liquide.

Le PMMA réticulé dans un solvant (eau 18 M Ω ou méthanol) a été obtenu suite au mélange des différents composants en plusieurs étapes, comme présenté en Figure 2.9 : MMA (monomère), AIBN ou ACVA (initiateur), PVP (stabilisateur) et EGDMA (agent réticulant). Tout d'abord, de l'argon est injecté dans le mélange solvant/stabilisateur/monomère/initiateur dans le ballon Schlenk pendant 30 min afin de dégazer le mélange, le ballon Schlenk étant surmonté d'un réfrigérant. Ensuite, un bain d'huile situé en dessous du ballon Schlenk a été chauffé à 55 °C et avec une agitation de 1000 tr.min⁻¹ a été imposée grâce à un barreau aimanté. Cette étape a été maintenue pendant 1h30 entraînant le début de la réaction de polymérisation. Enfin, le mélange dans la seringue contenant l'agent réticulant a été injecté progressivement grâce au pousse-seringue à la même température et vitesse d'agitation que précédemment.

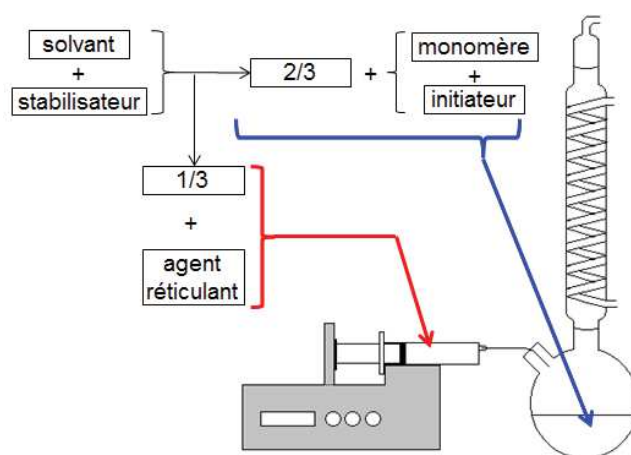


Figure 2.9 : Schéma expérimental pour la synthèse du PMMA

Les paramètres qui entrent en jeu, tels que les quantités de matériaux, la vitesse d'addition et le temps de réaction, seront décrits dans le chapitre 3 en lien avec l'élaboration du PMMA.

4.2. Élaboration du support macroporeux en SiBC

4.2.1. Synthèse des polymères précéramiques par hydroboration

La synthèse des polymères précéramiques est réalisée sur une paillasse équipée de hotte aspirante, d'une arrivée d'eau et d'une rampe vide/argon protégée par un piège d'azote liquide.

Le montage est réalisé avec un ballon tricol contenant un barreau aimanté et surmonté d'une ampoule d'addition reliée à un bulleur (Figure 2.10). Après avoir été purgé (vide/argon), le montage est maintenu sous argon. L'AHPCS est ajouté dans le ballon tricol avec quelques dizaines de millilitres de toluène et la vitesse de mélange dans le ballon tricol est réglée à 750 tr.min^{-1} . Le diméthylsulfure de borane et le toluène sont ajoutés dans l'ampoule d'addition. Puis le ballon tricol est entouré de glace pendant 15 min afin de réaliser l'addition goutte à goutte du mélange contenant le diméthylsulfure de borane à une température proche de 0°C . Lors de cette addition, le bulleur est ouvert après avoir été purgé, le flux d'argon est arrêté et le ballon tricol est gardé dans la glace. Une fois l'addition de diméthylsulfure de borane terminée, le bulleur est fermé et le bain de glace est retiré pour que la solution du ballon tricol atteigne naturellement la température ambiante. Enfin, le mélange est maintenu sous agitation pendant 72 h.

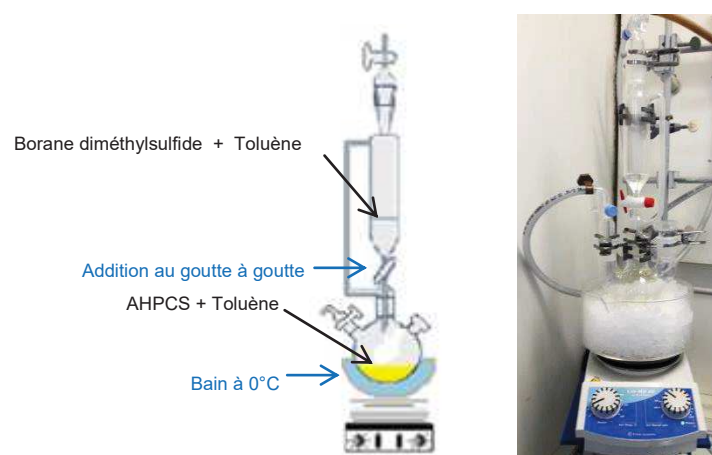


Figure 2.10 : Dispositif pour la synthèse du polymère précéramique

Ensuite, un séchage qui vise à éliminer tous les excédents de la réaction par distillation est réalisé. Pour cela, un montage composé d'un ballon monocol, d'un pont et d'un Schlenk long, est purgé puis maintenu sous flux d'argon. La Figure 2.11 montre le dispositif expérimental. Ensuite, l'ampoule d'addition et le ballon monocol sont retirés sous flux d'argon pour connecter le ballon tricol et le pont. L'alimentation d'argon est coupée, puis le

vide est fait jusqu'à enlever l'excédent d'argon. Ensuite, le Schlenk long est mis dans un bain d'azote liquide et le ballon tricol est chauffé dans un bain d'huile jusqu'à 100 °C, et le vide est réalisé progressivement dans le Schlenk long afin de réaliser l'extraction du solvant. Une fois que le polymère est sous forme solide, le montage est maintenu pendant 1 h sous vide dynamique à la température de 100 °C pour ,enfin, être arrêté et refroidi à température ambiante naturellement.

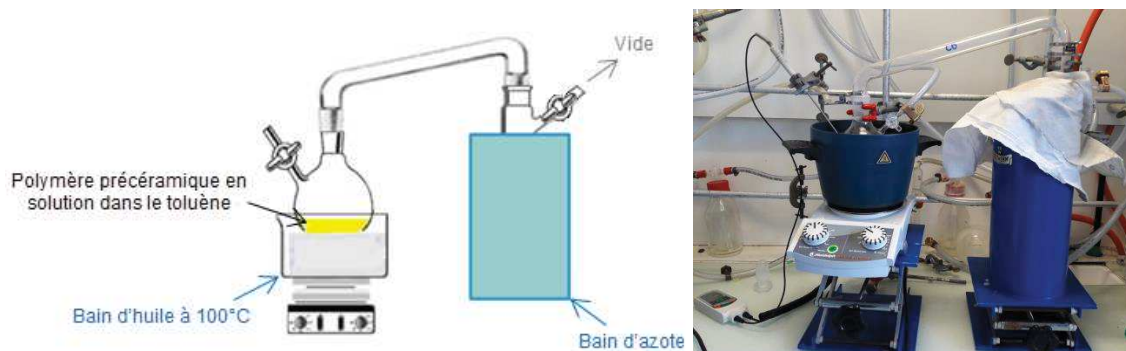


Figure 2.11 : Dispositif pour le séchage du polymère précéramique

Le polymère précéramique obtenu dans le ballon tricol doit être manipulé sous atmosphère inerte afin d'éviter qu'il s'oxyde. Il est donc ensuite introduit dans la boîte à gants pour être récupéré, manipulé et stocké.

La Figure 2.12 montre les photographies de l'AHPCS et du polymère précéramique, qui sont respectivement les matériaux avant et après la synthèse.

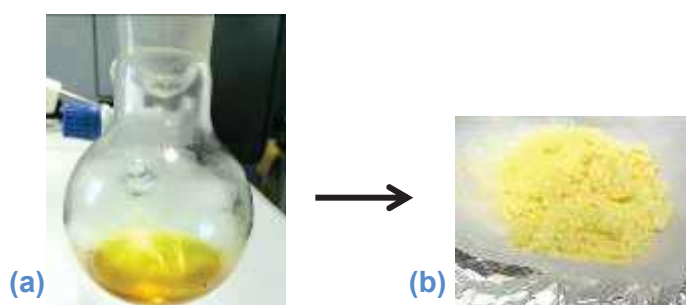


Figure 2.12 : Photographies des matériaux avant (a) et après (b) la synthèse du polymère précéramique

Les quantités de BDMS et d'AHPCS sont déterminées pour procéder à une réaction qualifiée de « totale ». Pour cela, il est considéré qu'un groupement réactif, donc 0,1 mole de groupements allyles de l'AHPCS (Figure 2.3), réagit avec une liaison B-H (Figure 2.4). Ces liaisons sont au nombre de 3 dans le BDMS, ce qui signifie que le nombre de moles de BDMS additionnées à l'AHPCS est égale à $0,1n/3$, en considérant n moles d'AHPCS.

Les calculs pour déterminer les quantités de matériaux à ajouter dans la réaction sont les suivants :

$$n_{AHPCS} \times 0,1 = n_{BDMS} \times 3 \quad (1)$$

avec

$$n_{AHPCS} = \frac{m_{AHPCS}}{M_{AHPCS}} \text{ et } n_{BDMS} = v_{BDMS} \times c_{BDMS} \quad (2)$$

avec

$M_{AHPCS} = 48,1 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de l'AHPCS

$c_{BDMS} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration molaire du BDMS

$$\text{On obtient alors : } v_{BDMS} = \frac{n_{BDMS}}{c_{BDMS}} = \frac{m_{AHPCS} \times 0,033}{M_{AHPCS} \times c_{BDMS}} = m_{AHPCS} \times 0,34.10^{-3} \quad (3)$$

où n_i est le nombre de moles d'i (i=AHPCS ou BDMS), m la masse en gramme d'i et v le volume d'i en litre.

La réaction visée est présentée en Figure 2.13, comme proposé par A. Ballestero dans ses travaux de thèse [5], en notant que le bore peut se recomposer avec les positions β ou γ des allyles. Cette réaction sera étudiée au chapitre 4.

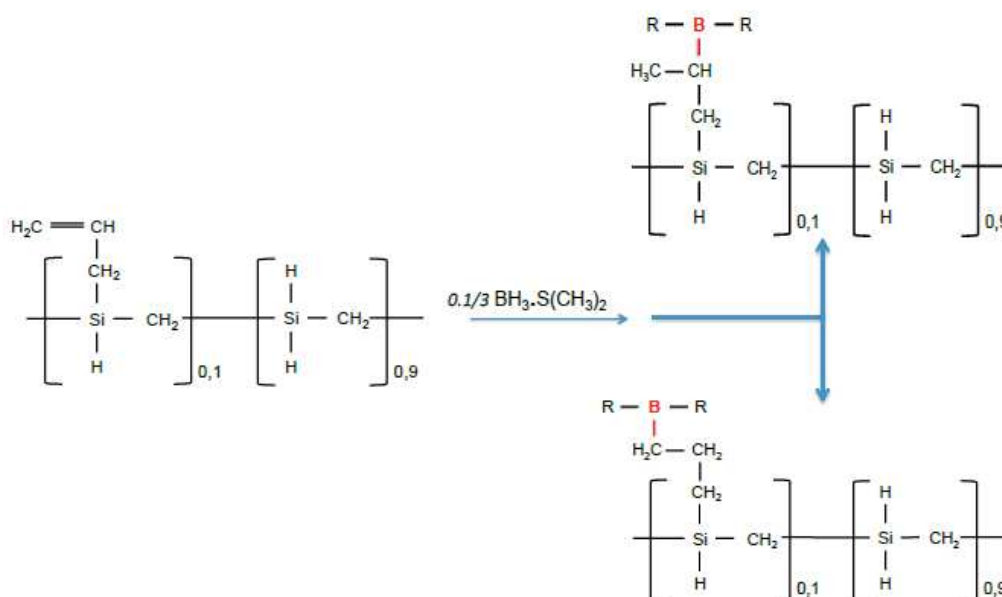


Figure 2.13 : Réaction d'hydroboration attendue entre l'AHPCS et le BDMS [5]

Ainsi, la synthèse type est réalisée avec les quantités et volumes de réactifs et de solvant récapitulés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Volumes de réactifs et solvant dans la synthèse du polymère précéramique

Matériaux	Volume (mL)
AHPCS	12
BDMS	4,1
Toluène	100

Dans la suite des travaux, le précurseur moléculaire est nommé AHPCS et le polymère précéramique **AHPCS_B0.1**. Ce dernier se trouve sous la forme solide.

L'étude de la transition de l'AHPCS à l'**AHPCS_B0.1** sera plus longuement décrite et discutée dans le chapitre 4.

4.2.2. Pressage uni-axial

Après synthèse, l'**AHPCS_B0.1** est broyé à la main, puis mis en forme par pressage uni-axial. L'**AHPCS_B0.1** a été dans un premier temps pressé seul afin de réaliser des caractérisations pour étudier le comportement physico-chimique du matériau. Dans le cas de

l'élaboration de matériaux poreux, l'**AHPCS_B0.1** est d'abord mélangé avec du PMMA avant d'être pressé.

4.2.2.1. Moules de pressage

Trois moules de pressage sont utilisés et insérés dans le moule chauffant décrit au paragraphe 3.2.3. La Figure 2.14 présente les moules de pressage utilisés.

Le premier moule, de diamètre 13 mm, est composé de pièces en acier inoxydable qui sont entourées d'une bague en Teflon afin d'être ajustées dans le moule chauffant.

Le deuxième moule, de diamètre 25,6 mm, est aussi composé de pièces en acier inoxydable, mais ne comporte pas de bague en Teflon car il est déjà ajusté dans le moule chauffant.

Le troisième moule, de diamètre 28,5 mm, est le moule chauffant. Les pièces de pressage sont en Teflon afin de ne pas abîmer la surface intérieure du moule chauffant.

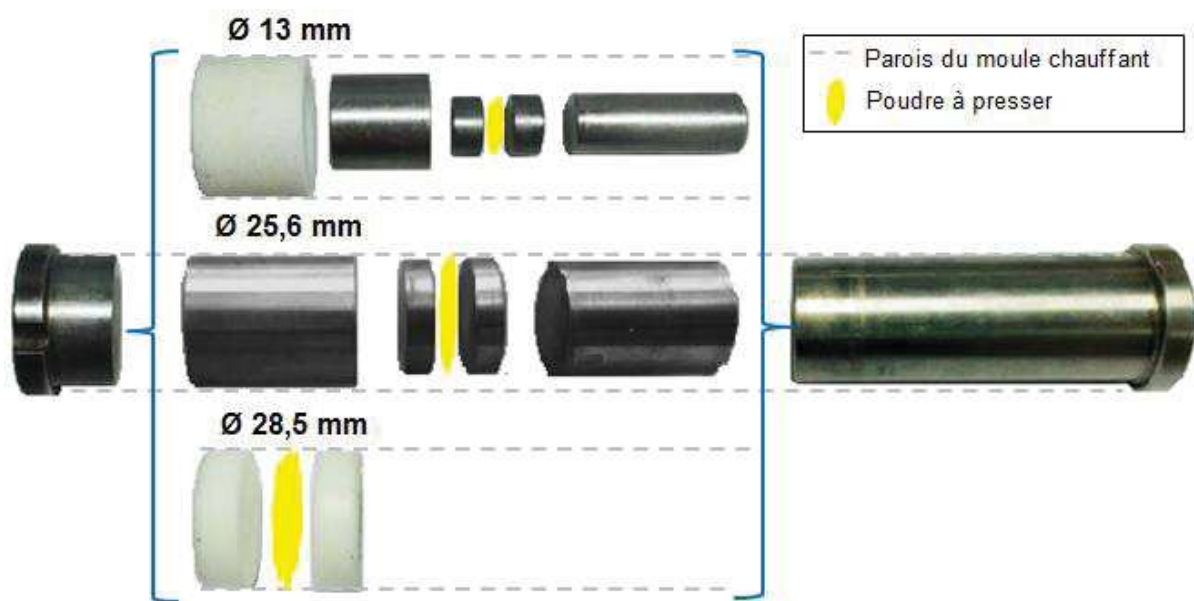


Figure 2.14 : Photos des moules et pièces de pressage utilisées

4.2.2.2. Paramètres de pressage

Le mélange est compacté, puis la montée en température est effectuée sous charge (comprise entre 1 tonne et 5 tonnes) à une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température de ramollissement du polymère, comprise entre $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]. Ensuite, à la température souhaitée, la pression est maintenue pendant une durée comprise entre 30 min et 2 h 30, ce qui va déformer plastiquement le mélange. Après le palier en température et sous charge, cette dernière est relâchée lentement et le refroidissement se fait avec

l'inertie. Une pièce dense est obtenue. Les rampes et paliers suivis lors du pressage sont présentés en Figure 2.15.

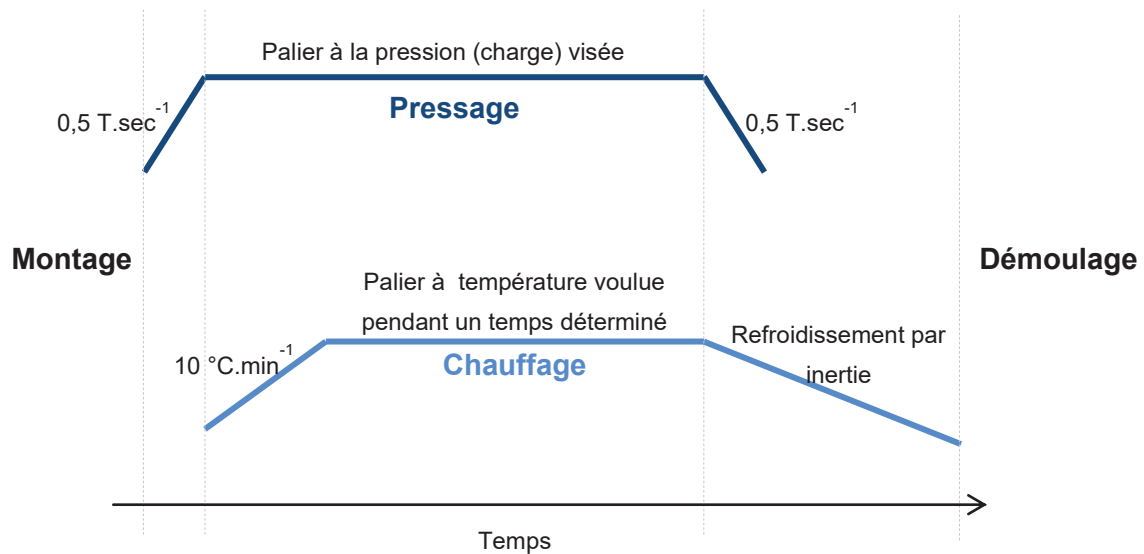


Figure 2.15 : Rampes et paliers suivis pour le pressage à chaud

Les températures, pressions, durées, rapports massiques du mélange et caractérisations réalisées seront étudiés et discutés au chapitre 4.

La Figure 2.16 montre deux photographies des matériaux avant le pressage (poudre **AHPCS_B0.1**) et après le pressage (pièce dense **AHPCS_B0.1**).

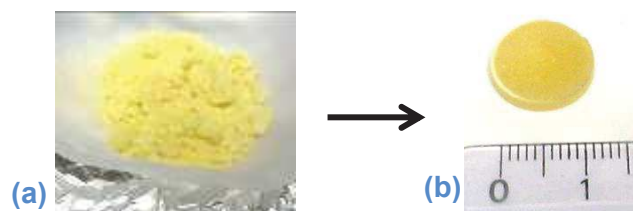


Figure 2.16 : Photographies des matériaux avant (a) et après (b) pressage uni-axial

Après cette étape de pressage, la pièce est stockée en boîte à gants afin de rester sous atmosphère inerte et est utilisée dans les 48 h suivantes.

Lors de l'utilisation des moules de diamètres 13 mm et 25,6 mm, le montage du moule de pressage est réalisé en boîte à gants puis amené jusqu'à la presse où il est inséré dans le

moule chauffant et installé dans la presse. Une fois le pressage terminé, le montage est ensuite de nouveau remis en boîte à gants pour sortir la pièce dense **AHPCS_B0.1**.

Lors de l'utilisation du moule de diamètre 28,5 mm, la boîte à gants contenant la presse est fermée et purgée au minimum pendant 3 h sous azote. Les pièces du montage spécifique, les matériaux à presser dans des piluliers et des flacons et boîtes où seront entreposées les pièces pressées sont également insérées dans boîte à gants avant qu'elle soit fermée. Une fois la série de pressage terminée, les pièces denses **AHPCS_B0.1** sont ensuite transférées dans leur confinement en boîte à gants.

4.3. Élaboration des couches sélectives

La méthode consiste à réaliser des couches sélectives par voie humide, nécessitant une barbotine [7].

Dans notre cas, pour réaliser la barbotine, nous avons utilisé le polymère AHPCS_B0.1 maintenu en solution lors de sa synthèse sans extraire le solvant, car il ne se solubilise pas une fois séché. Ensuite, le polymère a été mélangé à une quantité supplémentaire de toluène et à un agent porogène. Le mélange, maintenu pendant un temps donné, est réalisé sous hotte et sous atmosphère inerte dans un ballon Schlenk équipé d'un agitateur magnétique et d'une arrivée vide/argon. Ce mélange est ensuite mis dans un pilulier préalablement purgé puis entré en boîte à gants pour l'étape de dépôt, qui permettra de réaliser les couches sélectives.

Cette étape de dépôt est directement réalisée sur les supports AHPCS_B0.1/ PMMA obtenus après pressage. La technique utilisée est le dip-coating qui consiste à tremper le support dans le mélange.

Les paramètres, tels que quantités de matériaux et temps de mélange, pour l'élaboration de la barbotine seront présentés et discutés au chapitre 4.

4.3.1. Traitement thermique

Les traitements thermiques jusqu'à 1000 °C sont réalisés à l'aide du four à tube en silice horizontal Thermoconcept de type OS50/450/12. La rampe de montée en température est de 0,5 °C.min⁻¹ pour l'obtention des mousses, avec un palier intermédiaire de 2 h à 450 °C pour éliminer l'agent sacrificiel. Ensuite, la température finale est systématiquement maintenue pendant 2 h. Les nacelles utilisées sont de type alumine AL 23 de chez Degussa. Pour être

amenés jusqu'au four de pyrolyse, les échantillons sont transportés dans un tube étanche pour maintenir le matériau sous atmosphère inerte [9]. Ce tube est alors ouvert à une extrémité pour être introduit dans le four avant que la seconde extrémité ne soit ouverte pour pousser l'échantillon au centre du four. Le matériau obtenu après pyrolyse est une céramique de type SiBC.

Les traitements supérieurs à 1000 °C sont réalisés sous argon le four vertical. La montée en température est de 5 °C min⁻¹ pour les mousses avec un palier de 2 h à la température choisie. Le réceptacle utilisé est en graphite.

La Figure 2.17 présente 2 images de la pastille pressée d'**AHPCS_B0.1** avant et après pyrolyse à 1000 °C. À l'issue de ce procédé thermique, une pastille céramique de type SiBC est obtenue. Dans le cas où la pièce pressée contenait du PMMA, la pastille obtenue est une pastille macroporeuse.

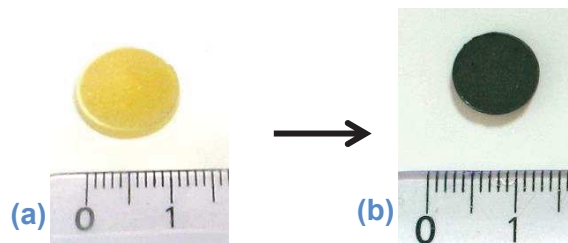


Figure 2.17 : Pastille d'AHPCH_B0.1 avant (a) et après pyrolyse à 1000°C (b)

5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier la présence de liaisons et de groupements fonctionnels dans les composés. L'appareil utilisé est le Spectromètre FTIR Nexus de ThermoFisher. 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 allant de 400 cm^{-1} à 4000 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 2 % en masse à de la poudre de KBr pour être pressées sous 5 tonnes et former des pastilles.

5.2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

5.2.1. Liquide

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de déterminer les liaisons ou groupements dans lesquels un élément peut être présent dans le matériau. L'environnement du noyau d'hydrogène (^1H) est analysé. Les produits caractérisés sont dissous dans le chloroforme. Pour les analyses 1D et 2D du proton, du carbone et du silicium, l'appareil utilisé est le spectromètre Brüker Avance 300. Le logiciel TOPSPIN 2.6 est utilisé pour l'acquisition des données et le traitement des spectres obtenus se fait avec le logiciel Topspin. Sur les spectres, la position des signaux observés est comparée à celles issues de la littérature.

5.2.2. Solide

Les échantillons à l'état solide ont été, pour leur part, analysés par RMN solide au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris par le Prof. C. Gervais. Grâce à un appareil Brücker Avance AV 300 MHz, les environnements des noyaux de bore (^{11}B), de silicium (^{29}Si), et de carbone (^{13}C), sont analysés. Le principe d'identification des spectres est le même que pour la RMN du liquide.

5.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la perte de masse en fonction de la température que subit le polymère. Pour l'analyse, une quantité de 30 mg de poudre placée dans un creuset en quartz est insérée dans l'appareil, puis chauffée de 25 °C à 1000 °C avec une vitesse de 5 °C.min⁻¹ sous argon.

Le logiciel TA instruments associé au système Setaram, modèle TGA 92 16.1892 permet d'enregistrer les données de température, de masse, et de temps et ainsi de traiter les données et de tracer les courbes. Nous nous intéresserons aux courbes du pourcentage de la masse de départ en fonction de la température ainsi que de sa dérivée, qui donnent des informations sur les énergies d'activation des phénomènes mis en jeu.

5.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la morphologie de la surface d'un échantillon (formes et tailles des pores).

L'appareil EVO HD 15 a une très haute résolution de l'ordre du nanomètre (2 nm à 30 kV). La tension d'accélération varie de 0,2 kV à 30 kV et son grandissement permet de grandir 5 à 5 à 1000000 fois.

L'appareil S4800 Hitachi est utilisé pour des analyses à plus haute résolution de 1 nm à 15 kV. Il est doté d'un détecteur 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 est de 800000x.

Il est parfois nécessaire de revêtir les échantillons d'une couche conductrice, comme le platine ou le carbone pour améliorer la qualité de l'image. Ce revêtement fin de platine ou carbone est réalisable par l'utilisation d'un appareil SC7620 Mini Sputter Coater.

5.1. Analyse par énergie dispersive des rayons X

L'analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX), couplée au MEB ci-dessus, permet l'identification de la nature des éléments constitutifs d'une surface. L'appareil utilisé est le détecteur Oxford instrument X-MAX^N SDD associé au ZEISS EVO HD15 à l'IEM. Le logiciel AZTEC est utilisé pour l'acquisition et le traitement des spectres.

5.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallisées constitutives d'une surface. L'appareil utilisé est le X'Pert Pro MPD DY 1532 à l'IEM. Le logiciel X'Pert Data Collector capture des données, tandis que le logiciel EVA permet d'analyser les diffractogrammes obtenus.

Pour des échantillons sous forme de poudre, un support en plexiglas est utilisé. Pour les échantillons sous forme de pièce, un support en métal sera utilisé. L'appareil est réglé sur 40 kV et 20 mA. Le balayage est effectué entre 5° et 90° en 2 θ , avec un pas de 0,05° et un temps d'acquisition à chaque pas de 1 seconde.

5.3. Porosimétrie à intrusion de mercure

La porosimétrie à intrusion de mercure permet de déterminer la taille et la distribution des constriction entre les pores. L'appareil utilisé est le MICROMETRICS Porosimètre à Mercure 9215. Le logiciel Autopore IV 9500 V1.06 est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données et fournit automatiquement un compte-rendu avec les données mesurées et les résultats de calculs tels que la porosité, la densité ou la répartition volumique des pores. La cellule utilisée est une de celles dont la référence commence par « 07- », ce qui signifie que le capillaire de la cellule a un diamètre de 7 mm.

5.4. Poromètre biphasique

Le poromètre biphasique (PRM-2000-LL-R produit par G.E.P.S France) utilisé est manipulé par Sana Gassara. Le logiciel fourni avec l'appareil (GEPS software) produit les données de mesures et également les résultats des calculs de perméabilité et des tailles de pores de la couche filtrante d'un échantillon.

5.5. Pycnométrie à Hélium

La pycnométrie à Hélium permet de déterminer la densité d'un matériau. L'appareil utilisé est le MICROMETRICS Accupyc 1330 au laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du solide, à Montpellier. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de pièces massives. Cette technique donne le volume de l'échantillon. En connaissant la masse de ce dernier, pesé préalablement, la densité est obtenue.

5.6. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (couramment appelée DLS, pour Diffusion Laser Scattering en anglais) est utilisée afin de déterminer la taille d'un élément dans une solution. L'appareil utilisé est le Nanophox-R de chez Sympatec. Il permet de mesurer des éléments dont la taille peut être comprise entre 0,5 nm et 10 μm .

Afin de mesurer ces éléments, une goutte de la solution à tester est déposée dans un solvant, du méthanol dans notre cas, et le tout est contenu dans une cellule de mesure (QS 111-10-40 de chez Hellma Analytics) qui est installé dans l'appareil de mesure.

A l'issue de la mesure, le logiciel QuickFit 3.0 associé donne une ou plusieurs tailles d'objets observés.

5.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman apporte des informations complémentaires à celles obtenues en IRTF. L'appareil utilisé est un Horiba Jobin Yvon – LabRam doté d'un laser Argon-Krypton $\lambda=647,1$ nm et de filtre type Edg muni d'un détecteur CCD30-11. Les échantillons à analyser sous forme de poudre sont déposés sur une lame en verre. La fenêtre d'analyse balaye de 200 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} . Le logiciel Labspec 5 permet l'acquisition et l'analyse des spectres.

Sur ces spectres, la position des bandes observées est comparée à celles issues de la littérature. L'attribution des bandes peut alors être réalisée.

5.8. Analyses chimiques

Plusieurs techniques d'analyse chimique sont utilisées suivant le matériau à analyser.

Des mesures d'analyse élémentaire sur les polymères sont réalisées en combinant plusieurs méthodes au Mikroanalytisches Labor Pascher (Remagen, Allemagne). La première méthode est la décomposition de poudre sous dioxygène pour mesurer les taux d'hydrogène et de carbone. La deuxième méthode est la décomposition de poudre sous atmosphère inerte pour mesurer le taux d'oxygène et enfin la troisième méthode est la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (couramment appelée ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma – Mass spectrometry en anglais) de chez Thermo-fisher pour la mesure du taux de bore.

Les analyses élémentaires des céramiques ont été réalisées par M. Lahaye à la plateforme de service PLACAMAT à Bordeaux. L'appareil utilisé est un microanalyseur à sonde à

électron (SC100, CAMECA) équipé d'un spectromètre d'analyse dispersive en longueur d'onde. Les mesures ont été réalisées à 10 kV, 20 nA.

Pour l'analyse chimique de solutions (lors des essais en micro-autoclave), les techniques ci-après ont été utilisées. La spectrométrie d'émission optique (couramment appelée ICP-AES pour Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy en anglais) est un outil de dosage élémentaire qui permet d'évaluer la présence d'un élément donné dans une solution. L'appareil utilisé est l'ICP-AES Ultima 2 (installé au Centre Technique AREVA site du Creusot). Des analyses ont aussi été réalisées par C. Biolley de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

La spectroscopie UV permet le dosage de SiO₂ dans une solution. Les analyses ont été réalisées au Centre Technique AREVA du site Le Creusot.

La Chromatographie ionique permet d'évaluer la présence d'un ion donné dans une solution. Les analyses ont été réalisées au Centre Technique AREVA site du Creusot.

À l'issue de toutes ces mesures, les dosages des éléments identifiés nous sont transmis, en pourcentage massique, pourcentage atomique ou g.L⁻¹.

5.9. Tests de compression

Des tests de compression ont été réalisés par G.Franchin de l'Université de Padova, Italie. L'appareil utilisé est un Instron 1121 UTM (Instron Danvers, MA) avec une vitesse de traverse de 1 mm.min⁻¹. Les données sont collectées par le logiciel CatMan, puis les courbes et données de limites à la compression nous sont transmises après les essais.

6. RECAPITULATIF DES MANIPULATIONS REALISEES

Afin d'avoir une vision globale des travaux réalisés et de comprendre l'intégralité des manipulations permettant de réaliser la membrane, la Figure 2.18 schématise les différentes étapes du procédé utilisé pour l'élaboration de membranes en SiBC.

L'élaboration du PMMA sera présentée et discutée au Chapitre 3, et l'élaboration du support poreux et des couches sélectives seront décrites et discutées au Chapitre 4.

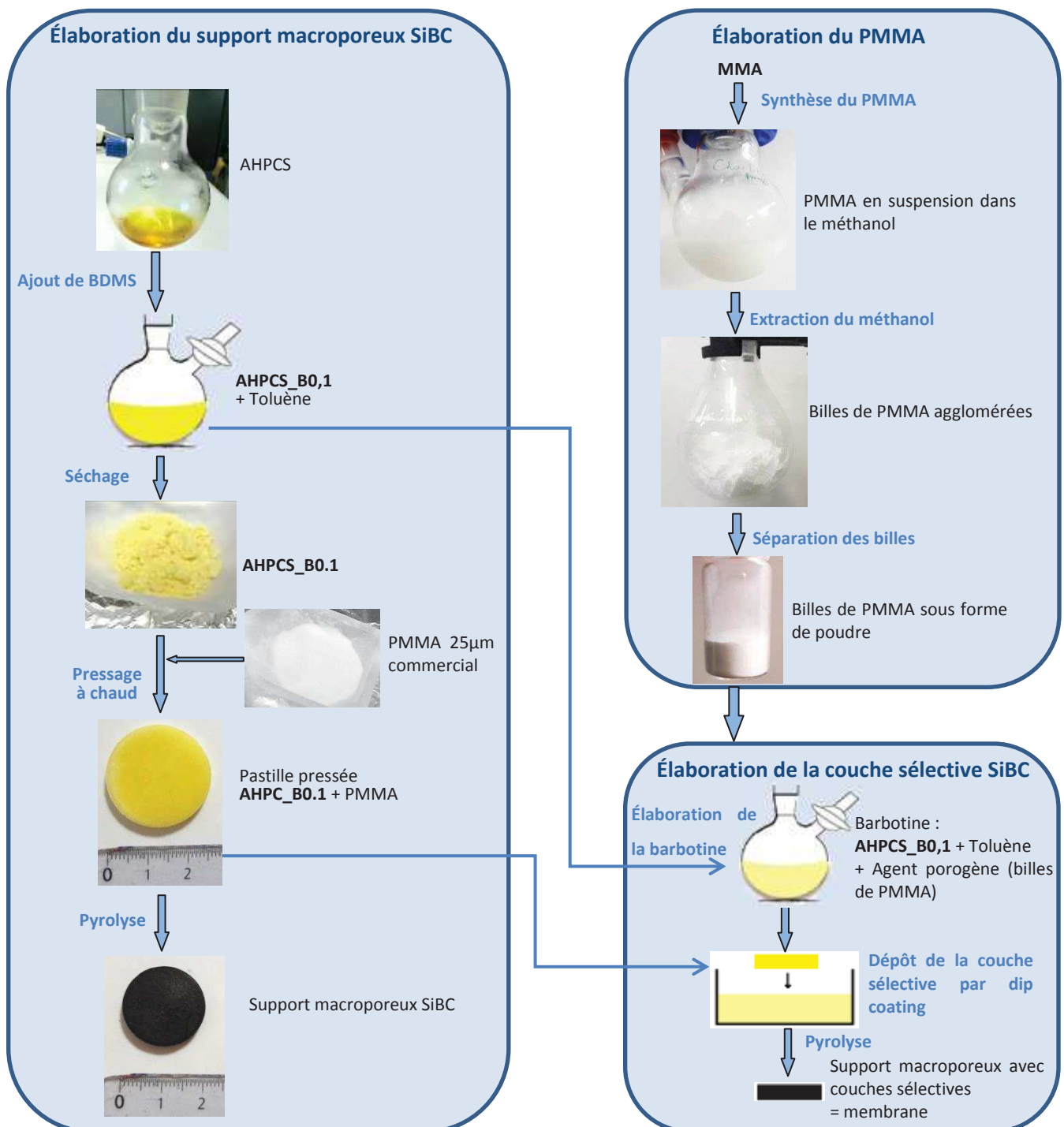


Figure 2.18 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé pour réaliser les membranes en SiBC

7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vu les réactifs et appareillages permettant l'élaboration, par une réaction de polymérisation, du PMMA ainsi que le protocole utilisé pour sa réalisation. Ces travaux feront l'objet du chapitre 3.

Le précurseur moléculaire AHPCS et le diméthylsulfure de borane utilisés dans l'hydroboration par la voie des polymères précéramiques ont été introduits. La réaction d'hydroboration, réalisée sur une rampe vide-argon pour manipuler les matériaux sous atmosphère inerte, a été présentée au paragraphe 4.2.1 grâce à son protocole et aux données théoriques retenues pour réaliser une hydroboration dite totale. Le polymère **AHPCS_B0.1** issu de l'hydroboration sera étudié dans le chapitre 4.

Ensuite, les protocoles d'élaboration de support macroporeux et des couches sélectives ont été présentés suivis de la présentation des traitements thermiques. Cela a permis de montrer l'évolution qualitative du matériau lors de ces différentes étapes. Les détails de ces travaux seront proposés au chapitre 4.

Enfin, les techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse ont également été présentées : l'IRTF, la RMN solide et liquide, l'ATG, le MEB, la DRX, la porosimétrie Hg, la porométrie biphasique, la DLS, le Raman, les essais de compressions, l'EDX et l'analyse élémentaire. Ces techniques seront mises en œuvre dans les chapitres 3, 4 et 5, pour caractériser les matériaux polymères et les céramiques.

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LV. Interrante, K. Moraes, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, LG. Sneddon, Silicon-based ceramics from polymer precursors, *Pure Appl. Chem.*, Vol.74, pp.2111-2117, (2002).
- [2] S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, Boron-modified polysilazane as a novel single –source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion, *J. Mater. Chem.*, Vol.15, pp.289-299, (2005).
- [3] M. Kotani, K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, S. Tanaka, Processing of polymer-derived porous SiC body using allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) and PMMA microbeads, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.119, pp.563–569, (2011).
- [4] B. Peng, A. Imhof, Surface morphology control of cross-linked polymer particles via dispersion polymerization, *Soft Matter*, Vol. 11, pp.3589-3598, (2015).
- [5] A. Ballester, Elaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2016).
- [6] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, E. Ionescu, Effect of boron incorporation on the phase composition and high temperature behavior of polymer-derived silicon carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2015).
- [7] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, Edition Wiley, (2007).
- [8] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, P. Colombo, Porous polymer derived ceramics, *Mat. Sci. Eng.*, Vol.106, pp.1-30, (2016).
- [9] M. Birot, JP. Pilot, J. Dunogues, Comprehensive chemistry of polycarbosilanes polysilazanes and polycarbosilazanes as precursors of ceramics, *Chem. Rev.*, Vol. 95, pp. 1443-1477, (1995).

Chapitre 3

Elaboration de billes de PMMA de taille contrôlée

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	97
2.	ETUDE DES BILLES DE PMMA COMMERCIAL	98
2.1.	Caractérisation par MEB	98
2.2.	Dégradation thermique	98
2.3.	Conclusions de l'étude du PMMA commercial	99
3.	ELABORATION DE BILLES DE PMMA DE TAILLE CONTROLEE	100
3.1.	Synthèse du PMMA	100
3.1.1.	<i>Polymérisation radicalaire en dispersion</i>	100
3.1.2.	<i>Polymérisation radicalaire en émulsion</i>	105
3.2.	Obtention des billes de PMMA en poudre	107
3.2.1.	<i>Séchage des billes de PMMA</i>	107
3.2.2.	<i>Dissociation des agglomérats de billes de PMMA par broyage</i>	108
4.	CONCLUSION	109
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Paramètres de la synthèse de base par dispersion	102
Tableau 3.2 : Composition des synthèses par dispersion et diamètre des billes obtenues	104
Tableau 3.3 : Paramètres de la préparation des billes de PMMA en émulsion	105

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 : Schéma de la variation de porosité de la membrane à élaborer	97
Figure 3.2 : Micrographie MEB du PMMA_C	98
Figure 3.3 : ATG du PMMA_C	98
Figure 3.4 : Structure chimique de la polymérisation du MMA	100
Figure 3.5 : Mécanisme réactionnel d'une polymérisation radicalaire	101
Figure 3.6 : Schéma de l'influence du méthanol et du PVP	101
Figure 3.7 : Protocole d'élaboration du PMMA	102
Figure 3.8 : Micrographie MEB du PMMA synthétisé par polymérisation en dispersion	103
Figure 3.9 : Evolution de la fonction d'autocorrélation du PMMA synthétisé par polymérisation en dispersion	103
Figure 3.10 : Micrographie MEB du PMMA élaboré lors de la synthèse en émulsion	106
Figure 3.11 : Evolution de la fonction d'autocorrélation du PMMA synthétisé par polymérisation en émulsion	106
Figure 3.12 : PMMA_D obtenu après la synthèse en dispersion : a) Photographie, b) Micrographie MEB du film obtenu après séchage à l'air libre	107
Figure 3.13 : Billes de PMMA_D après lyophilisation : a) Photographie, b) Micrographie MEB	107
Figure 3.14 : Billes de PMMA_D après broyage mécanique : a) photographie de la poudre obtenue, b) micrographie MEB des billes obtenues	108

1. INTRODUCTION

L'utilisation de billes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), comme agent porogène, dans la réalisation de céramiques poreuses a été envisagée au début du 21^e siècle. Il a été montré l'intérêt de cet agent sacrificiel pour obtenir une porosité uniforme, interconnectée et contrôlée. Pour rappel, le principe consiste à mélanger l'agent porogène avec le matériau céramique et qui se décompose lors du traitement thermique en laissant place à un vide (formation des pores).

La porosité du matériau final dépend étroitement de l'additif choisi, de la taille et de la distribution des particules dans la céramique, de sa concentration et du cycle de traitement thermique.

Pour l'élaboration de membranes planes poreuses en matériau SiBC (sans oxyde) à partir de l'AHPCS, des membranes à porosité hiérarchisée sont visées, comme schématisé sur la Figure 3.1.

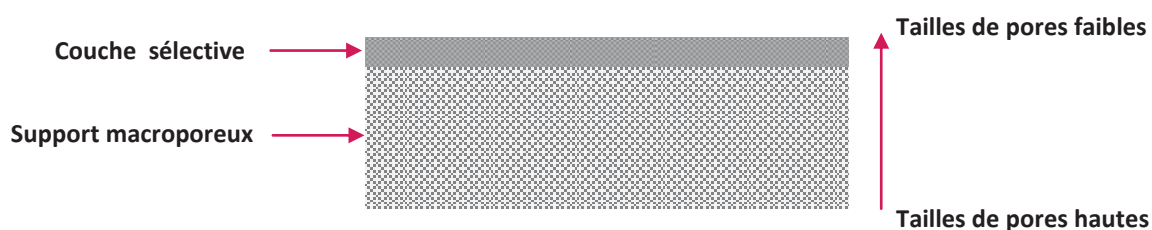


Figure 3.1 : Schéma de la variation de porosité de la membrane à élaborer

Pour la réalisation des différentes couches, nous aurons recours à l'utilisation de billes de PMMA de tailles différentes. Dans une première partie, nous présenterons un PMMA commercial utilisé pour la réalisation du support macroporeux. Cependant, le PMMA commercial n'est pas ou plus disponible dans des tailles de particules qui permettraient de réaliser des couches sélectives (tailles de pores $< 1 \mu\text{m}$). Pour remédier à cela, nous avons préparé des billes de PMMA dont la synthèse sera présentée et discutée dans une deuxième partie.

2. ETUDE DES BILLES DE PMMA COMMERCIAL

2.1. Caractérisation par MEB

Pour la réalisation du support macroporeux Si-B-C, du PMMA commercial (noté **PMMA_C**) a été utilisé. Ayant très peu d'informations, hormis une taille moyenne de 25 μm , il a été caractérisé par MEB et ATG pour en savoir plus sur sa structure et sa dégradation thermique.

Sur la micrographie MEB en Figure 3.2, nous observons des billes de forme sphérique avec une répartition polydisperse des tailles de diamètre réparties entre 4 et 30 μm environ.

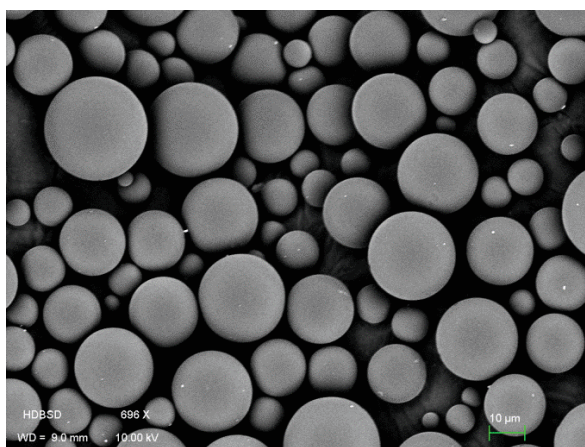


Figure 3.2 : Micrographie MEB du PMMA_C

2.2. Dégradation thermique

L'ATG du **PMMA_C** en Figure 3.3 montre la disparition totale de ce dernier lors du cycle thermique. En effet, au-delà de 425 $^{\circ}\text{C}$, tout le PMMA a disparu.

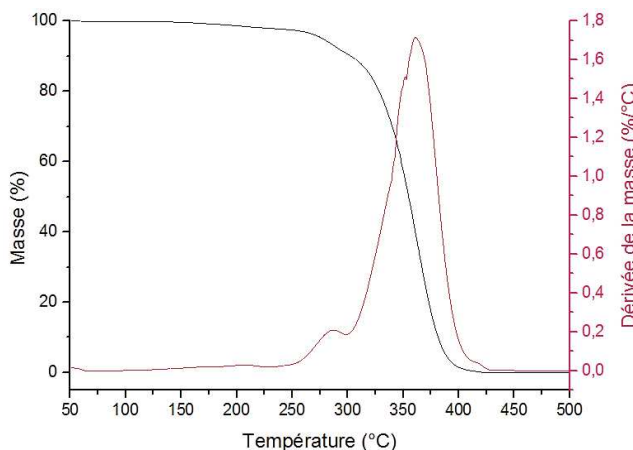


Figure 3.3 : ATG du PMMA_C

La décomposition thermique de ce matériau débute vers 250 °C, ce qui correspond à ce qui est rapporté en [1]. Il y a également deux zones distinctives avec des pics de la courbe dérivée vers 280 °C et 360 °C. C'est dans le domaine d'environ 300 °C à 400 °C que la perte de masse est la plus importante (> 80 %). Le premier pic de la dérivée de perte de masse entre 270 °C et 300 °C a été identifié comme dû à la scission des liaisons faibles H-H de la chaîne de PMMA, en raison de l'élévation de la température. Cette dégradation est également associée à la propagation radicalaire vers des extrémités insaturées [1]. La perte de masse principale entre 300 °C et 420 °C peut, quant à elle, être attribuée à la scission des liaisons $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ dans la chaîne polymérique (Figure 3.4(b)), liées à des terminaisons qui se sont possiblement créées lors de la scission des liaisons H-H [1].

2.3. Conclusions de l'étude du PMMA commercial

Cette courte étude a montré que les billes de **PMMA_C** sont parfaitement sphériques et présentent une distribution polydisperse de tailles dont le diamètre a été compris entre 4 et 30 μm environ. Ce résultat n'a pas pu être comparé avec une mesure par diffraction dynamique de la lumière (DLS), car la détection de l'appareil est limitée à des objets de taille maximale de 10 μm . De par sa taille, le **PMMA_C** est mis en oeuvre dans l'élaboration du support poreux.

3. ELABORATION DE BILLES DE PMMA DE TAILLE CONTROLÉE

Le PMMA peut être préparé grâce à différentes techniques de polymérisation. La technique la plus commune est la polymérisation radicalaire, qui consiste en une polymérisation du MMA à travers sa double liaison, comme montré en Figure 3.4. La polymérisation du MMA peut être réalisée en solution, en masse, en dispersion ou en émulsion. Dans notre cas, nous avons eu recours à des polymérisations radicalaires en dispersion et en émulsion [1], [2].

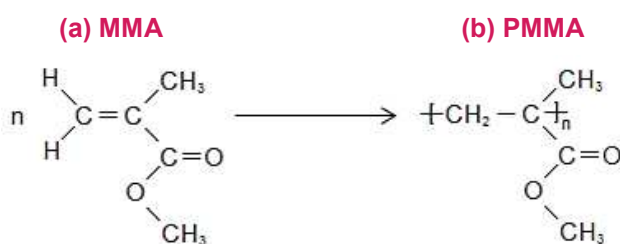


Figure 3.4 : Structure chimique de la polymérisation du MMA

3.1. Synthèse du PMMA

3.1.1. Polymérisation radicalaire en dispersion

Dans le cas de la polymérisation en dispersion, le solvant utilisé dans la réaction solubilise le monomère et l'initiateur, mais il ne permet pas la solubilisation du polymère. Dans ce cas, le polymère précipite quand il a atteint une certaine taille (masse molaire critique). Afin de produire des particules de polymère d'une taille comprise dans la gamme 0,1 μm – 15 μm , la polymérisation se réalise en présence d'un dispersant.

Plusieurs étapes participent à l'élaboration du PMMA par polymérisation en dispersion (Figure 3.5). Lors de l'amorçage, des radicaux libres, $I^\bullet$, sont produits par action de la chaleur (55 °C) qui décompose l'initiateur (noté I_2), puis ceux-ci se lient aux molécules de monomères MMA, noté M. Ensuite, lors de l'étape de propagation, des chaînes d'oligomères se créent en diffusant les radicaux libres à travers les chaînes. Une fois la totalité des monomères du mélange épuisée, les chaînes ne peuvent plus croître et leur taille est définie. Alors, chaque radical libre en bout de chaîne va s'appairer à un autre radical libre et deux chaînes peuvent se lier. C'est l'étape de terminaison [4], [5].

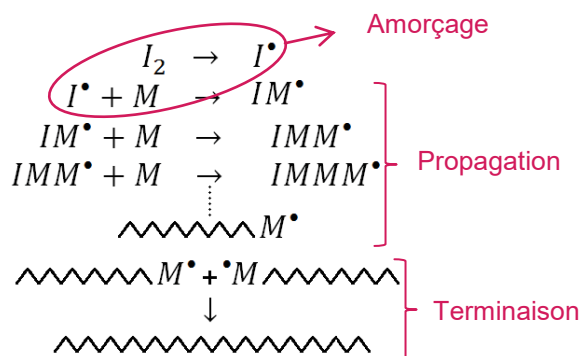


Figure 3.5 : Mécanisme réactionnel d'une polymérisation radicalaire

La réaction de polymérisation a été réalisée dans le méthanol, car le MMA est soluble, mais ce n'est pas le cas du PMMA. Ainsi, lors de la croissance des chaînes, le PMMA va tendre à réduire sa surface de contact avec le méthanol et ainsi se replier jusqu'à atteindre la forme d'une sphère, qui assure la plus petite surface pour un volume donné, comme présenté sur la Figure 3.6. Néanmoins, même sous forme de billes, le PMMA n'est toujours pas stable dans le méthanol et a tendance à former des particules de taille importante et non uniformes. C'est pourquoi du poly(vinylpyrrolidone) (PVP) est ajouté, ce qui va servir de dispersant et éviter l'agrégation des particules de PMMA. Le PVP qui est, lui, soluble dans le méthanol, va se positionner à l'interface et réaliser une stabilisation stérique des billes (Figure 3.6) [1], [5].

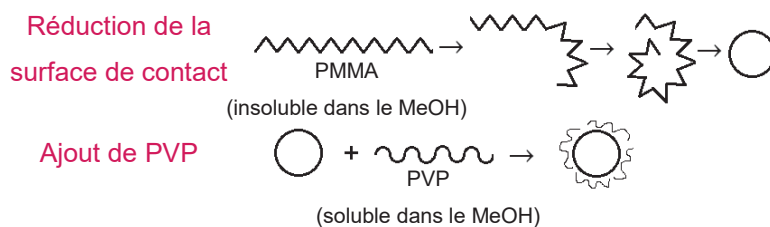


Figure 3.6 : Schéma de l'influence du méthanol et du PVP

Pour rappel, le PMMA élaboré est utilisé afin de réaliser des couches sélectives. Pour cela, les billes de PMMA sont incorporées dans une barbotine contenant, entre autres, du toluène. Cependant, le PMMA est soluble dans le toluène. Dans ces conditions, les billes de PMMA perdront leur forme par solubilisation partielle. Dans le but de pallier ce problème, les billes de PMMA réagissent avec un agent réticulant, l'EGDMA. Ce dernier, soluble dans le toluène mais non dans le méthanol, va migrer au sein de la particule de PMMA créée et va la réticuler, la rendant insoluble dans le toluène.

Aussi, les trois étapes (amorçage, propagation, terminaison) ont lieu simultanément. La cinétique de réaction a donc toute son importance, puisqu'elle va influencer l'utilisation

(complète ou non) du MMA dans la croissance et la longueur des chaînes de PMMA. Au final, la taille des billes est influencée par la longueur des chaînes, la durée de réaction, tout comme les quantités de réactifs entrant en jeu.

3.1.1.1. Paramètres de la synthèse par polymérisation radicalaire en dispersion

Le protocole présenté au chapitre 2 est récapitulé schématiquement sur la Figure 2.9. Ce protocole met en jeu les composés suivants : le méthanol (solvant), le PVP (stabilisateur), le MMA (monomère), l'AIBN (initiateur) et l'EGDMA (agent réticulant).

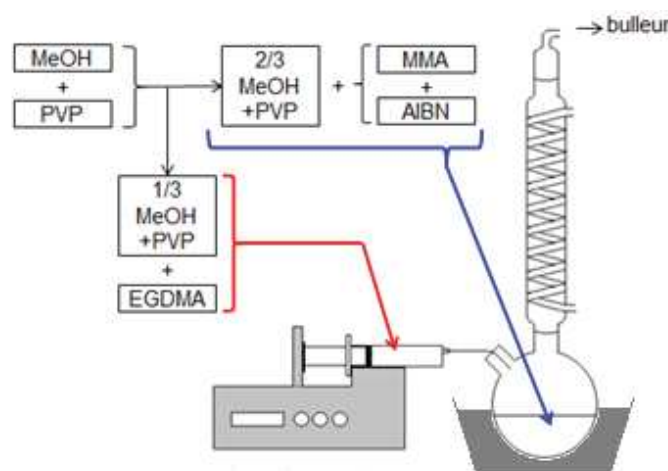


Figure 3.7 : Protocole d'élaboration du PMMA

Ce protocole de synthèse est inspiré des travaux présentés par B. Peng et A. Imhof [2]. Ainsi, les paramètres qui ont été mis en jeu dans une première synthèse sont récapitulés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Paramètres de la synthèse de base par dispersion

Synthèse de base	MeOH	AIBN	MMA	PVP	EGDMA	Durée d'addition	Durée de réaction
	30 g	0,025 g	2,5 g	1,5 g	0,05 g	10,5 h	24 h

Le PMMA obtenu grâce à cette synthèse sera nommé **PMMA_D** et a été également caractérisé par MEB et DLS comme le PMMA commercial. Pour le caractériser par MEB, une goutte a été prélevée puis déposée sur un wafer de silicium. Nous pouvons ainsi voir que le polymère réticulé obtenu se présente sous forme de particules sphériques de l'ordre

de 2 μm , taille mesurée sur la micrographie MEB (Figure 3.8). Cette taille a été confirmée sur des particules dispersées en solution par des mesures en DLS. En effet, les données de la courbe d'autocorrélation (Figure 3.9) permettent au logiciel Quickfit de déterminer la valeur moyenne du coefficient de diffusion D (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) des espèces dans la solution testée, ici définies comme des sphères. Enfin, le rayon R (en m) des sphères est obtenu grâce à l'équation de Stokes-Einstein : $D = \frac{k_B.T}{6\pi.\eta.R}$ (4), avec k_B la constante de Boltzmann, T la température (en K), η la viscosité dynamique (en Pa.s) du solvant utilisé et la valeur du rayon est obtenue. Grâce au logiciel Quickfit, les calculs sont directement réalisés. Dans ce cas, la mesure obtenue a donné un coefficient de diffusion moyen dans le MeOH à 25 °C de $2,82 \times 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui amène à déduire un diamètre moyen de 1,56 μm .

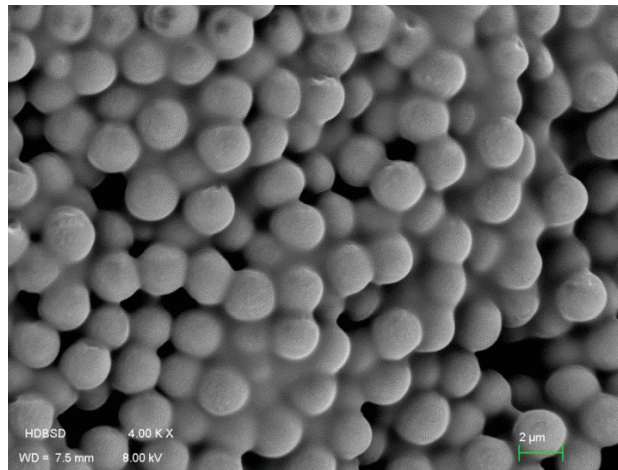


Figure 3.8 : Micrographie MEB du PMMA synthétisé par polymérisation en dispersion

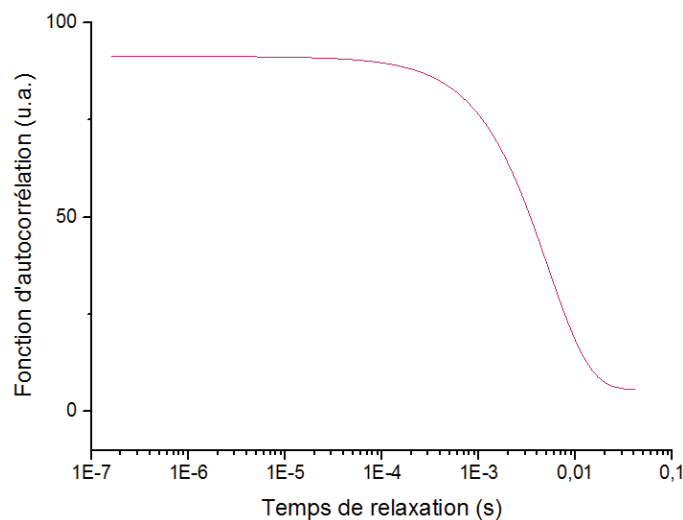


Figure 3.9 : Evolution de la fonction d'autocorrélation du PMMA synthétisé par polymérisation en dispersion

En répétant cette même synthèse, cinq fois, les billes obtenues pour chaque synthèse avaient toutes un diamètre dans le même ordre de grandeur compris entre 1,5 μm et 2 μm . Nous notons que les tailles sont monodisperses, ce qui représente un avantage d'homogénéité contrairement au cas du PMMA commercial de diamètre moyen de 25 μm .

3.1.1.2. Contrôle de la taille des billes de PMMA

Dans le but d'avoir une gamme de plusieurs tailles de billes visées et de répondre à la problématique défini au chapitre 1 (§2), nous avons été amené à faire varier quelques-uns des paramètres de synthèse qui entrent en jeu dans la morphologie de particules de PMMA. Ainsi, plusieurs paramètres ont été étudiés tels que la quantité d'agent réticulant, de stabilisateur et la durée de réaction. Le Tableau 3.2 récapitule les essais qui ont été réalisés.

Tableau 3.2 : Composition des synthèses par dispersion et diamètre des billes obtenues

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
MeOH (g)	30						
AIBN (g)	0,025						
MMA (g)	2,5						0,8
PVP (g)	1,5	2,25	3	1,5	1,5	1,5	3
EGDMA (g)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,013
Durée d'addition (h)	10,5	10,5	10,5	10,5	2	21	10,5
Diamètre des billes obtenues (μm)	2	1,5	2	2	2	1,5	1,5

Nous pouvons noter que par rapport à l'essai 1, le fait d'ajouter plus de PVP (essais 2 et 3) ou plus d'EGDMA (essai 4) ne change que très peu le diamètre des particules. Il en est de même en variant la durée de réaction (essais 5 et 6), ou encore en utilisant un rapport PVP:MMA beaucoup plus important (essai 7) . La variation de réactifs n'a donc pas permis d'obtenir une taille des billes de PMMA différente de 2 μm alors que notre objectif était de préparer aussi des billes de taille répartie entre 50 nm et 1 μm . Néanmoins, ces observations montrent que la préparation des billes de PMMA par cette méthode en dispersion reste à approfondir.

3.1.2. Polymérisation radicalaire en émulsion

Afin d'obtenir des billes de PMMA de plus petite taille (comprises en 0,05 μm et 1 μm), nous avons eu recours à la polymérisation radicalaire en émulsion, connue pour l'obtention de billes de PMMA de plus petites tailles qu'en dispersion [5]. Dans ce cas, le MMA n'est pas soluble dans le solvant contrairement au cas de la polymérisation en dispersion dont la principale différence est qu'elle se fait dans l'eau, au lieu du méthanol. L'état initial de l'émulsion est instable, car le MMA se trouve sous forme de gouttelettes. La polymérisation est amorcée par un initiateur hydrosoluble : le 4,4'-azobis(4-acide cyanovalérique) (ACVA) au lieu de l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) avec le méthanol. Ainsi une suspension de particules stabilisées par le PVP hydrosoluble est obtenue. Pour la polymérisation en émulsion, la réaction de polymérisation a lieu en surface des gouttelettes contrairement à la polymérisation en dispersion où la réaction se fait au sein de celles-ci. La taille du PMMA obtenu sera alors définie par la taille de la goutte de départ. Les paramètres pouvant influencer sur la taille des gouttes à l'origine sont :

- le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{MMA}$: plus il est important, plus la goutte sera petite,
- la vitesse et le mode d'agitation : plus elle est rapide et plus le MMA se sépare en petites gouttes,
- la quantité de PVP : celui-ci se greffe à la surface de la goutte de MMA. Si ce dernier est en excès, la goutte se sépare en deux pour augmenter sa surface de contact.

3.1.2.1. Paramètres du protocole de synthèse en émulsion

La protocole d'élaboration suivi a été exactement le même que pour la synthèse précédente, sauf que l'eau a été utilisée comme solvant au lieu du méthanol. De plus, l'AIBN, non hydrosoluble, a été remplacé par l'ACVA, qui lui est hydrosoluble. Le PMMA obtenu grâce à cette synthèse en émulsion sera nommé **PMMA_E**.

Les paramètres utilisés dans la synthèse en émulsion sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Paramètres de la préparation des billes de PMMA en émulsion

Essai 8	Eau	ACVA	MMA	PVP	EGDMA	Temps d'addition	Temps de réaction
	30 g	0,025 g	2,5 g	1,5 g	0,05 g	10,5 h	24 h

Le PMMA réticulé obtenu se présente sous forme de particules sphériques avec une distribution de taille uniforme de l'ordre de 300 nm mesurée par MEB (Figure 3.10). Cette mesure est confirmée par la DLS (Figure 3.11) dont la mesure obtenue a donné un

coefficient de diffusion moyen dans l'eau à 25 °C de $1,15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui amène à déduire un diamètre moyen de 365 nm. En répétant cette même synthèse, trois fois, les billes obtenues pour chaque synthèse avaient toutes un diamètre dans le même ordre de grandeur compris entre 300 et 350 nm.

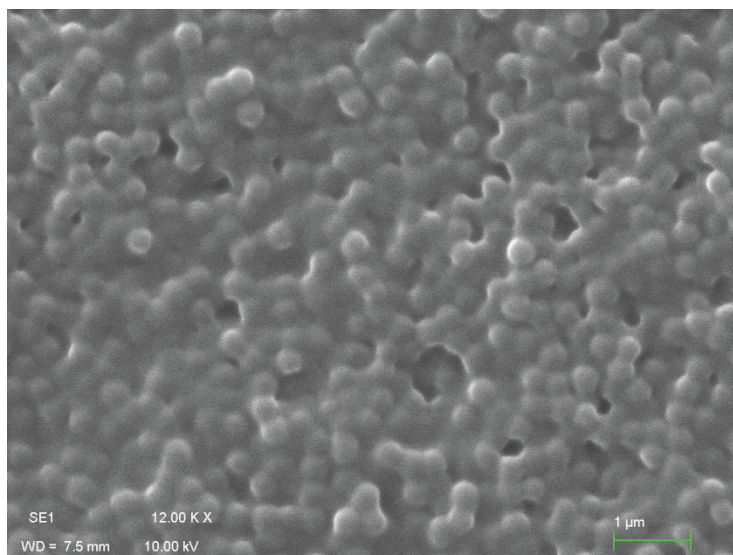


Figure 3.10 : Micrographie MEB du PMMA élaboré lors de la synthèse en émulsion

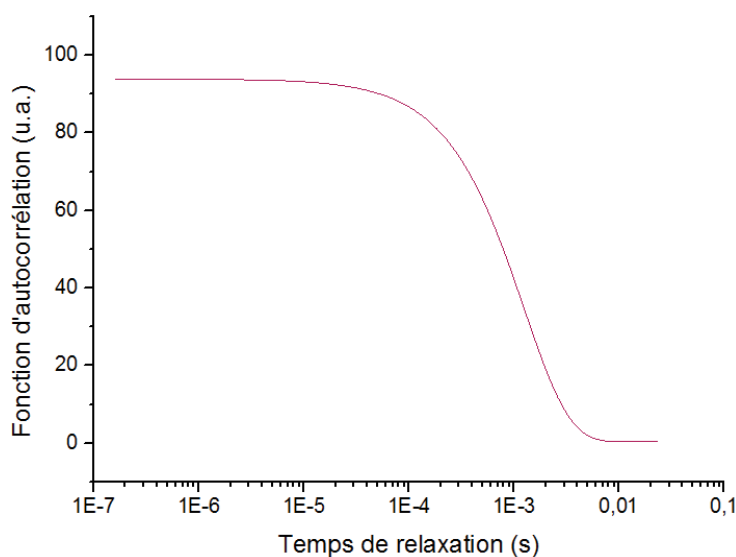


Figure 3.11 : Evolution de la fonction d'autocorrélation du PMMA synthétisé par polymérisation en émulsion

Dans les deux cas de polymérisation radicalaire par dispersion et en émulsion, les particules en suspension dans le solvant (méthanol ou eau) doivent être séchées pour obtenir le PMMA sous forme de poudre. Le séchage est présenté dans le paragraphe suivant.

3.2. Obtention des billes de PMMA en poudre

3.2.1. Séchage des billes de PMMA

Dans le cas de la polymérisation en dispersion, les billes de PMMA sont en suspension dans le méthanol. Différentes techniques pour sécher les billes ont été testées : l'évaporation à l'air libre, au rotavapor et le tirage sous vide en rampe. Pour chacune de ces techniques, lors de l'extraction du méthanol, les billes de PMMA se collent à la paroi du flacon et forment un film de billes, comme montré en Figure 3.12. Ces techniques n'ont donc pas permis de sécher le PMMA sous forme de particules isolées.

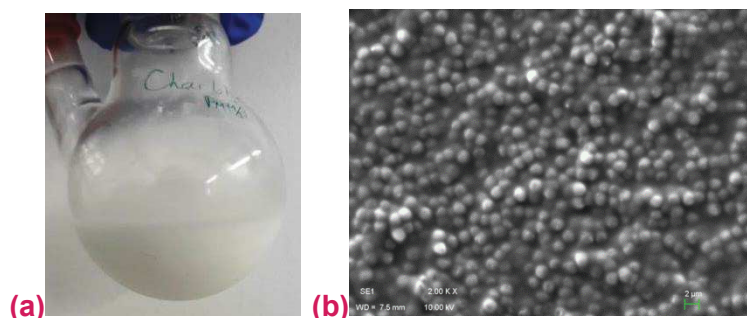


Figure 3.12 : PMMA_D obtenu après la synthèse en dispersion : a) Photographie, b) Micrographie MEB du film obtenu après séchage à l'air libre

Nous avons ensuite testé la lyophilisation. Cependant, cette technique a dû être adaptée, car le lyophilisateur est conçu pour extraire de l'eau. Pour pallier cette difficulté, une quantité d'eau égale à celle du méthanol (30 g) a été, dans un premier temps, incorporée dans la solution de **PMMA_D** après synthèse. Le méthanol a ensuite été évaporé à l'aide d'un rotavapor (température du bain à 45 °C et pression de 150 mbar). Dans ces conditions, l'eau n'est pas, ou peu, évaporée car son point d'ébullition à 45 °C correspond à une pression de 100 mbar. Le PMMA_D est ensuite séché à l'aide du lyophilisateur, ce qui permet d'obtenir des billes agglomérées, comme montré en Figure 3.13.

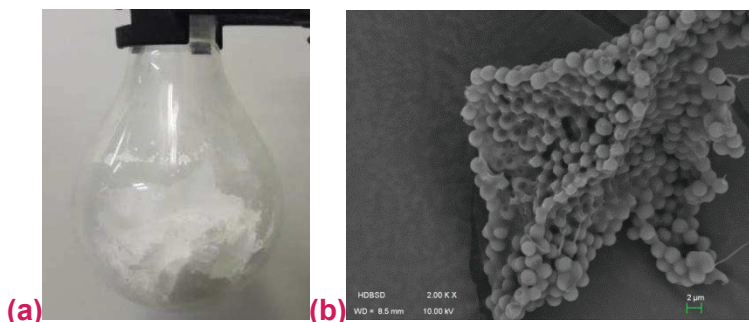


Figure 3.13 : Billes de PMMA_D après lyophilisation : a) Photographie, b) Micrographie MEB

L'objectif est maintenant de séparer les billes de PMMA, car il est nécessaire de les obtenir sous forme dispersée pour les utiliser comme agent porogène. Dans le cas de la polymérisation en émulsion, les particules de PMMA sont en suspension dans l'eau. Il n'a donc pas été nécessaire de réaliser l'étape précédente pour le **PMMA_E**.

3.2.2. Dissociation des agglomérats de billes de PMMA par broyage

Pour pallier le problème de l'agrégation des billes durant le séchage, il est nécessaire de réaliser une étape supplémentaire permettant la séparation complète des billes. Pour réaliser cette opération, un broyeur planétaire a été utilisé.

Le broyage a été réalisé pendant 3 h à 250 tr.min^{-1} avec des intervalles de rotation / pause de 10 min chacun. Les billes obtenues se trouvent alors sous forme dispersée comme le montre la Figure 3.14.

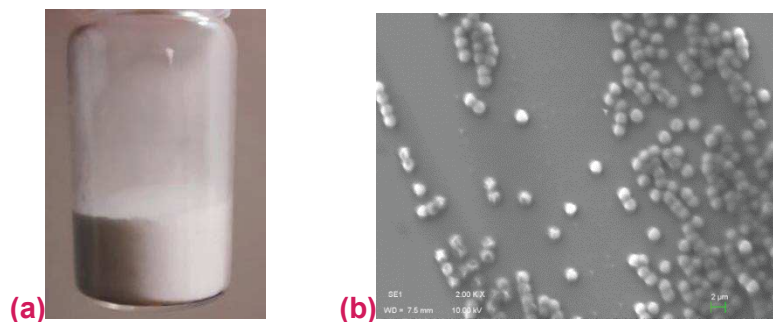


Figure 3.14 : Billes de PMMA_D après broyage mécanique : a) photographie de la poudre obtenue, b) micrographie MEB des billes obtenues

4. CONCLUSION

La caractérisation du **PMMA_C** commercial a montré, grâce à des micrographies MEB, des billes de tailles poly-disperses comprises entre 4 et 30 μm .

L'analyse thermique a montré que le PMMA s'est totalement dégradé dès 430 °C.

Dans le cadre de cette étude, il est nécessaire de réaliser des couches sélectives avec des pores de tailles comprises entre 100 nm et 1 μm . Pour ce faire, des billes de PMMA de taille variable ont été élaborées. La préparation des billes de PMMA par polymérisation en dispersion et en émulsion, le séchage et la séparation des agglomérats, mis au point au cours de ce travail, ont permis d'obtenir des particules isolées avec une répartition uniforme de taille 1,5 μm pour le **PMMA_D** et 300 nm pour le **PMMA_E**.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. L. Mieloszynski, Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 79, pp. 271-281, (2003).
- [2] B. Peng, A. Imhof, Surface morphology control of cross-linked polymer particles via dispersion polymerization, *Soft Matter*, vol. 11, pp. 3589-3598, (2015).
- [3] S. Kawaguchi, K. Ito, Dispersion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 175, pp. 299-328, (2005).
- [4] K. E. Barrett, Dispersion polymerization in organic media, *J. Polym. Sci.*, vol.13, pp. 575-576, (1975).
- [5] C. Duval-Terrié, L. Lebrun, Polymerization and Characterization of PMMA, *J. Chem. Educ.*, vol. 83, pp. 443-446, (2006).

Chapitre 4

Préparation de céramiques micro-cellulaires de type carbure de silicium et de bore (« SiBC ») : *de la synthèse des polymères à la caractérisation et la fonctionnalisation des matériaux finaux*

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	119
2.	ETUDE DE LA COMPOSITION « SiBC »	121
2.1.	Synthèse du polymère précéramique : le polyborocarbosilane	121
2.1.1.	<i>Analyse élémentaire de l’AHPCS et de l’AHPCS_B0.1</i>	121
2.1.2.	<i>Spectres IRTF de l’AHPCS et de l’AHPCS_B0.1</i>	122
2.1.3.	<i>Spectres RMN du proton de l’AHPCS et de l’AHPCS_B0.1</i>	123
2.1.4.	<i>Conclusion sur la synthèse de l’AHPCS_B0.1</i>	125
2.2.	Etude de la conversion du polyborocarbosilane	126
2.2.2.	<i>Caractérisation de la céramique finale de type SiBC</i>	130
3.	ELABORATION DE CERAMIQUES MICRO-CELLULAIRES SIBC	133
3.1.	Elaboration d’objets 3D denses	134
3.1.1.	<i>Etude des paramètres de compactage de l’AHPCS_B0.1</i>	135
3.1.2.	<i>Caractérisation des objets denses SiBC10_d</i>	137
3.2.	Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (échelle laboratoire)	139
3.2.1.	<i>Etude des paramètres influençant la macroporosité et son interconnectivité</i>	139
3.2.2.	<i>Caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10_m</i>	142
3.3.	Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (diamètre visé : 20 mm)	145
3.3.1.	<i>Effet d’échelle sur les paramètres de compactage</i>	145
3.3.2.	<i>Caractérisation de la céramique micro-cellulaire SiBC10_m de diamètre 20 mm</i>	149
3.4.	Conclusions	152
4.	COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES MATERIAUX SIBC SOUS FORME DE POUDRE ET DE CERAMIQUE MICRO-CELLULAIRES	153
4.1.	Introduction	153
4.2.	Résultats des caractérisations	153
4.2.1.	<i>Analyses thermogravimétriques</i>	153
4.2.2.	<i>Diffraction des rayons X</i>	154
4.2.3.	<i>Spectroscopie Raman</i>	155
4.2.4.	<i>Analyse élémentaire de la céramique SiBC15_p</i>	155
4.2.5.	<i>Caractérisations MEB</i>	156
4.2.6.	<i>Porosimétrie mercure (Hg)</i>	157
4.2.7.	<i>Adsorption de gaz (BET)</i>	158
4.2.8.	<i>Tests de compression</i>	160
4.3.	Conclusion	160

5.	ELABORATION DES COUCHES SELECTIVES	161
5.1.	Validation du caractère porogène du PMMA élaboré	161
5.2.	Préparation de la barbotine	161
5.3.	Caractérisation des dépôts après pyrolyse	163
5.3.1.	<i>Dépôts réalisés avec le PMMA_D</i>	164
5.3.2.	<i>Dépôts obtenus avec le PMMA_E</i>	165
5.4.	Discussions et perspectives	167
6.	CONCLUSION	169
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1 : Tailles de pores visées du support et des couches sélectives	119
Tableau 4.2 : Analyse élémentaire de l’AHPCS_B0.1	122
Tableau 4.3 : Analyse élémentaire de la céramique SiBC10 _p pyrolysée à 1000 °C	131
Tableau 4.4 : Masses volumiques des échantillons Si-C et SiBC10 _p mesurées en pycnométrie He	132
Tableau 4.5 : Dimensions des objets 3D denses avant et après pyrolyse	138
Tableau 4.6 : Observations visuelles et MEB en fonction du rapport PMMA_C:AHPCS_B0.1	140
Tableau 4.7 : Données techniques recommandées pour la réalisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10 _m avec le moule de diamètre 13 mm	141
Tableau 4.8 : Dimensions de l’échantillon SiBC10 _m avec moule de diamètre 13 mm	141
Tableau 4.9 : Données de porosité et de masses volumiques de l’échantillon SiBC10 _m	144
Tableau 4.10 : Effet de la durée et de l’ordre de pressage	147
Tableau 4.11 : Données techniques recommandées pour la réalisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10 _m avec le moule de diamètre 28,5 mm	147
Tableau 4.12 : Dimensions des céramiques micro-cellulaires SiBC10 _m obtenues avec moule de diamètre 28,5 mm	148
Tableau 4.13 : Dimensions des matériaux SiBC10 _m avec moule de diamètre 25,6 mm	149
Tableau 4.14 : Données de porosité et de masse volumique de la céramique SiBC10 _m de diamètre 20 mm	151
Tableau 4.15 : Analyse élémentaire de la céramique SiBC15 _p pyrolysée à 1500 °C	156
Tableau 4.16: Données de porosimétrie Hg	157
Tableau 4.17 : Composition des barbotines réalisées avec le PMMA_D	163
Tableau 4.18 : Composition des barbotines réalisées avec le PMMA_E	165

LISTE DES FIGURES

Figure 4.1 : Dimension des pièces poreuses de type SiBC à réaliser	119
Figure 4.2 : Spectres IRTF de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1	123
Figure 4.3 : Spectres RMN ^1H de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1	123
Figure 4.4 : Spectres de RMN solide des environnements ^{11}B , ^{29}Si et ^{13}C dans l'AHPCS_B0.1	124
Figure 4.5 : Courbes ATG de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1	126
Figure 4.6 : Spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse issus de l'AHPCS_B0.1	127
Figure 4.7 : Spectres RMN ^{29}Si , ^{13}C et ^{11}B des intermédiaires de pyrolyse issus de l'AHPCS_B0.1	128
Figure 4.8 : Spectre Raman de la céramique SiBC10 _p	130
Figure 4.9 : Diffractogramme RX de la céramique SiBC10 _p	131
Figure 4.10 : Micrographie MEB des billes de PMMA_C données à 25 μm	133
Figure 4.11 : Procédé d'élaboration de céramiques micro-cellulaires de type « SiBC »	134
Figure 4.12 : Micrographies MEB des objets 3D SiBC10 _d obtenus par compactage de l'AHPCS_B0.1 à 80 °C (a), 100 °C (b), 120 °C (c) et 140 °C (d) puis pyrolyse à 1000 °C	136
Figure 4.13 : Courbes ATG de l'AHPCS_B0.1 jusqu'à 200 °C	136
Figure 4.14 : Photographies des matériaux à chaque étape de leur élaboration du précurseur AHPCS aux objets massifs SiBC10 _d	137
Figure 4.15 : Micrographies MEB de l'échantillon SiBC10 _m pressé avec des rapports massiques PMMA_C:AHPCS_B0.1 de 75:25 (a) et 80:20 (b)	140
Figure 4.16 : Photographies de l'échantillon SiBC10 _m pressée avec le moule de diamètre 13 mm, avant (a) et après (b) pyrolyse	141
Figure 4.17 : Diffractogramme RX de l'échantillon SiBC10 _m	142
Figure 4.18 : Répartition des tailles de constriction de l'échantillon SiBC10 _m : Volume de pores cumulés (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)	143
Figure 4.19 : Diagramme contrainte/ déformation issu d'un essai de compression de l'échantillon SiBC10 _m	144
Figure 4.20 : Photographies du SiBC10 _m réalisé avec 1,25 g (a), 2 g (b), 2,5 g (c) et 5 g (d) de mélange de PMMA_C et d'AHPCS_B0.1	146
Figure 4.21 : Céramique micro-cellulaire SiBC10 _m pressée avec le moule de diamètre 28,5 mm	148

Figure 4.22 : Moule de diamètre 25,6 mm conçu	148
Figure 4.23 : Céramique micro-cellulaire SiBC10 _m pressée avec le moule de diamètre 25,6 mm, avant (a) et après (b) pyrolyse	149
Figure 4.24 : Micrographies MEB de la céramique micro-cellulaire SiBC10 _m de diamètre 20 mm : surface (a) et tranche (b)-(c)	150
Figure 4.25 : Répartition des constriction de la céramique SiBC10 _m de diamètre 20 mm : Volume de pores cumulés (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)	151
Figure 4.26 : Distribution relative de la taille des pores en surface du SiBC10 _m de diamètre 20 mm pour deux essais	152
Figure 4.27 : Courbes ATG haute température des échantillons SiBC10 _p et SiBC10 _m lors de leur traitement jusqu'à 1500 °C sous argon	154
Figure 4.28 : Comparaison DRX des échantillons SiBCY _p (Y = 10→16)	154
Figure 4.29 : Spectres Raman des échantillons SiBCY _p (Y = 10→16)	155
Figure 4.30 : Micrographie MEB des échantillons SiBC10 _m (a), SiBC13 _m (b), SiBC15 _m (c)	156
Figure 4.31 : Répartition des diamètres de constriction des échantillons SiBCY _m (Y = 10→15) obtenue en porosimétrie Hg : Volume de pores cumulés (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)	158
Figure 4.32 : Volumes adsorbés en BET pour les matériaux SiBC12 _m (a) et SiBC15 _m (b)	159
Figure 4.33 : Résultats des tests de compression en fonction de la température de traitement thermique	160
Figure 4.34 : Micrographie MEB d'un support obtenu par compactage de l'AHPCS_B0.1 avec le PMMA_D	161
Figure 4.35 : Micrographie MEB d'une pastille pressée avec des rapports massiques PMMA_C:AHPCS_B0.1S de 80:20 puis pyrolysée à 400 °C	162
Figure 4.36 : Micrographies MEB de l'essai A : surface (a) et tranche (b) (c) (d) de la pièce obtenue après pyrolyse à 1000 °C	164
Figure 4.37 : Photographie (a) et micrographie MEB (b) (c) de la pièce obtenue après pyrolyse lors de l'essai O	166

1. INTRODUCTION

L'objectif du présent chapitre est de présenter la préparation de supports de filtration, qui seront fonctionnalisés ultérieurement comme preuve de *concept*, en carbure de silicium. Pour ce faire, il est nécessaire d'optimiser l'élaboration du matériau inorganique à travers l'étude de chaque étape du procédé mis en œuvre. Ceux-ci vont de la synthèse d'un polyborocarbosilane à la caractérisation et la fonctionnalisation du matériau final de type carbure de silicium et de bore qu'on nommera dans la suite SiBC, une céramique micro-cellulaire qui servira de support poreux pour une couche sélective.

Le matériau final est élaboré sous forme d'une pièce poreuse de morphologie cylindrique. Sa fonctionnalisation consiste à déposer une couche sélective de même composition. Le support assure alors la stabilité mécanique de l'ensemble. Les dimensions visées pour ce matériau devront être fidèles à la Figure 4.1. La couche sélective devra présenter une taille de pores qui doit assurer la sélectivité du procédé de filtration, récapitulées dans le Tableau 4.1.

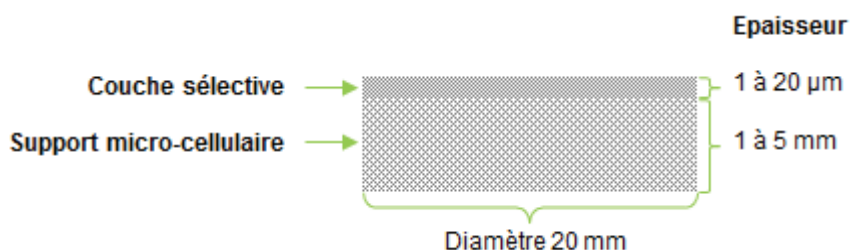


Figure 4.1 : Dimension des pièces poreuses de type SiBC à réaliser

Tableau 4.1 : Tailles de pores visées du support et des couches sélectives

	Tailles de pores visées
Support micro-cellulaire	5 à 20 µm
Couches sélectives	0,5 à 1 µm 100 à 300 nm 10 à 50 nm

La démarche expérimentale qui a été mise en œuvre s'est articulée en différentes étapes :

- Etude de la composition « SiBC »
 - Synthèse et caractérisation du polymère précramique : le polyborocarbosilane
 - Etude de la pyrolyse du polyborocarbosilane
 - Caractérisation de la céramique finale
 - Elaboration de pièces denses
 - ♦ Sélection des meilleures conditions d'élaboration
- Elaboration du support micro-cellulaire
 - Procédé
 - ♦ Ajout d'un agent porogène: PMMA
 - ♦ Détermination du meilleur rapport PMMA/polymère précéramique
 - Changement d'échelle
 - ♦ Utilisation et validation des résultats sur petits supports
 - Caractérisation du support macroporeux obtenu
- Elaboration des couches sélectives
 - Préparation de la barbotine
 - Dépôt par dip-coating
 - Caractérisation des couches sélectives

2. ETUDE DE LA COMPOSITION « SiBC »

Pour la synthèse du matériau de type SiBC, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) a été choisi comme précurseur liquide adapté à l'élaboration de céramiques SiC. La présence de groupements allyliques en périphérie de la chaîne principale permet l'ajout du sulfure de diméthyle de borane (BDMS) à travers une réaction d'hydroboration. Le bore incorporé dans la structure de l'AHPCS devrait ainsi augmenter le degré de réticulation de l'AHPCS pour générer un composé solide susceptible de conduire à des céramiques micro-cellulaires monolithiques par pressage à chaud. Par ailleurs, l'augmentation du degré de réticulation de l'AHPCS devrait limiter le départ d'oligomère à basse température pendant sa conversion en céramique et donc de réduire la perte de masse qu'il subit pendant la pyrolyse sans affecter le changement de densité entre le polymère et la céramique finale car le bore est un élément léger. Il devrait donc en résulter un retrait volumique réduit par rapport à ce que l'on observe avec l'AHPCS. Par ailleurs, le bore est un agent de frittage du SiC; son intégration à l'échelle moléculaire dans le précurseur SiC (=AHPCS) devrait donc également aider à l'amélioration de la consolidation du matériau final.

2.1. Synthèse du polymère précéramique : le polyborocarbosilane

La synthèse du polyborocarbosilane appelé **AHPCS_B0.1** s'effectue donc par addition du BDMS sur l'AHPCS, en considérant que 0,1 mole de groupements allyles de l'AHPCS réagit avec 0,033 mole de BDMS (voir chapitre 2, paragraphe 4.2.1); le BDMS étant constitué de 3 liaisons B-H, qui correspond à un rapport molaire Si/B = 30. Des caractérisations par analyses élémentaires, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et résonance magnétique nucléaire ont été entreprises. Une publication réalisée avec l'équipe de travail de l'IEM décrit la chimie autour de l'**AHPCS_B0.1** [1].

2.1.1. Analyse élémentaire de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

Le dosage de chaque élément constituant l'**AHPCS_B0.1** a été réalisé en Allemagne par le laboratoire Pascher. Les résultats sont comparés à ceux calculés pour l'AHPCS à partir de sa formule et reportés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Analyse élémentaire de l'AHPCS_B0.1

		Si	B	C	H	O	Formule empirique
AHPCS (calculé)	%m	58,4	0	32,4	9,2	0	$\text{Si}_{1,00}\text{C}_{1,30}\text{H}_{4,40}$
	%at	14,9	0	19,4	65,7	0	
AHPCS_B0.1	%m	52,6	0,7	35,4	8,8	3,0	$\text{Si}_{1,00}\text{B}_{0,04}\text{C}_{1,60}\text{H}_{4,70}\text{O}_{0,10}$
	%at	13,6	0,5	21,3	63,3	1,3	

Le rapport molaire Si:B calculé grâce aux analyses élémentaires est de 27,7, ce qui est proche de celui que nous avons fixé au départ (30). La petite différence peut s'expliquer par le fait que la quantité réelle de groupements allyles peut être légèrement inférieure à celle théorique donnée au chapitre 2 (Figure 2.3). Nous verrons notamment en spectroscopie infrarouge et RMN que des groupements non présents dans la formule simplifiée sont identifiés. En comparant les formules empiriques de l'AHPCS et de l'**AHPCS_B0.1** (en considérant que l'oxygène est dû à du SiO_2 et le reste de Si à du SiC), un excès de carbone et d'hydrogène est identifié dans le cas de l'**AHPCS_B0.1** sans qu'il soit justifié puisque seul l'élément bore devrait venir modifier la formule empirique de l'AHPCS, qui laisse présager d'une structure plus complexe de l'AHPCS.

La spectroscopie IRTF et RMN a permis de comparer les environnements chimiques et structuraux dans les deux polymères.

2.1.2. Spectres IRTF de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

La Figure 4.2 présente les spectres IRTF de l'AHPCS et de l'**AHPCS_B0.1**. Sur le spectre IRTF de l'AHPCS, les liaisons caractéristiques du squelette, Si-CH₂-Si, apparaissent à travers les bandes à 830 et 1040 cm⁻¹. Une bande à 1375 cm⁻¹ peut être attribuée à la déformation des bandes des liaisons C-H dans les groupements Si-CH₂ [2]. Les groupements allyliques sont identifiés à travers les bandes apparaissant à 1631 cm⁻¹ (déformation) et 3076 cm⁻¹ (élongation). Les bandes positionnées à 2120 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-H. Enfin, les liaisons C-H sont identifiées entre 2925 et 3030 cm⁻¹ (vibration d'élongation). Il est à noter la probable présence de liaisons Si-CH₃ vers 1250 cm⁻¹, alors que ce groupement n'est pas présent dans la formule théorique de l'AHPCS. Ceci permet de confirmer que l'AHPCS a une structure complexe comme cité par V. Proust dans ses travaux [3].

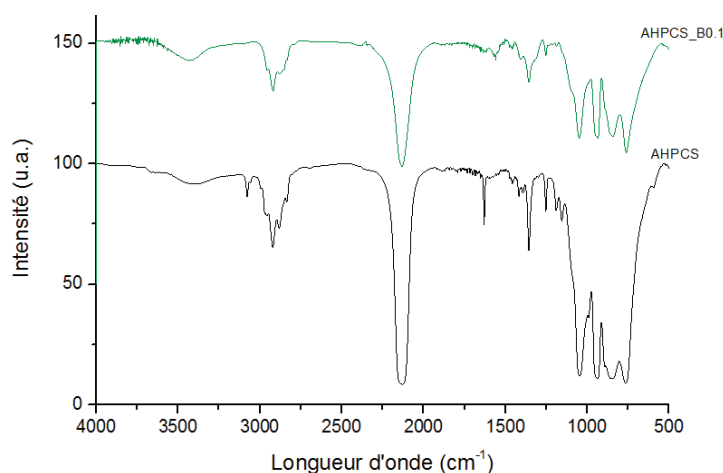


Figure 4.2 : Spectres IRTF de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

Dans le spectre de l'**AHPCS_B0.1**, la majorité des bandes présentes dans l'AHPCS sont identifiées, hormis celles attribuées aux groupements allyliques à 1630 et 3020 cm^{-1} qui ont totalement disparus. Ces groupements ont vraisemblablement réagi lors de la synthèse avec les liaisons B-H du BDMS ce qui confirmerait l'hydroboration de l'AHPCS. Bien qu'une bande de très faible intensité soit présente autour de 1180 cm^{-1} , il est tout de même délicat de l'attribuer aux groupements BC_3 [6] puisqu'elle est également présente dans l'AHPCS.

2.1.3. Spectres RMN du proton de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

La Figure 4.3 présente les spectres RMN du proton (RMN ^1H) de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1.

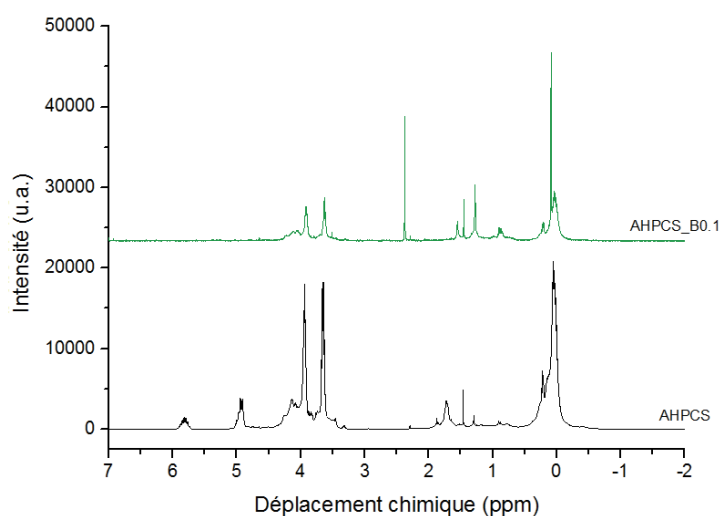


Figure 4.3 : Spectres RMN ^1H de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

Sur le spectre de l'AHPCS, les signaux relatifs aux groupements allyliques ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) sont identifiés à 5 et 5,8 ppm. Les liaisons Si-H apparaissent à travers les signaux dont le déplacement chimique se situe entre 3,4 et 4,3 ppm. Les signaux situés entre 1,6 et 2 ppm sur le spectre de l'AHPCS sont attribués aux groupements de type SiCH_2 . Autour de 0 ppm, le signal attribué aux groupements SiCH_3 est présent, confirmant leur présence déjà identifiée par spectroscopie IRTF.

Sur le spectre de l'AHPCS_B0.1, nous notons la présence, comme pour l'AHPCS, des signaux relatifs aux environnements SiH et SiCH_3 . Nous pouvons aussi voir la disparition intégrale des signaux correspondant aux groupements allyliques en raison de la réaction d'hydroboration. Dans le même temps, des signaux apparaissent entre 0,8 et 1,6 ppm. Ils sont attribués aux groupements CH et/ou CH_2 résultant de l'addition du BDMS sur les groupements allyliques de l'AHPCS en position β et γ du silicium : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si} + \text{B}-\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}$ (position γ) et/ou $\text{CH}_3-\text{CHB}-\text{CH}_2\text{Si}$ (position β). Le signal à 2,3 ppm est identifié comme étant le toluène, qui est sous forme de traces à la suite de la synthèse. Cependant, l'interprétation du spectre RMN de l'AHPCS_B0.1 est complexe car ce polymère est peu soluble. Par conséquent, la RMN solide a été entreprise sur ce polymère. Elle a concerné les environnements ^{11}B , ^{29}Si et ^{13}C de l'AHPCS_B0.1, dont les spectres sont présentés en Figure 4.4.

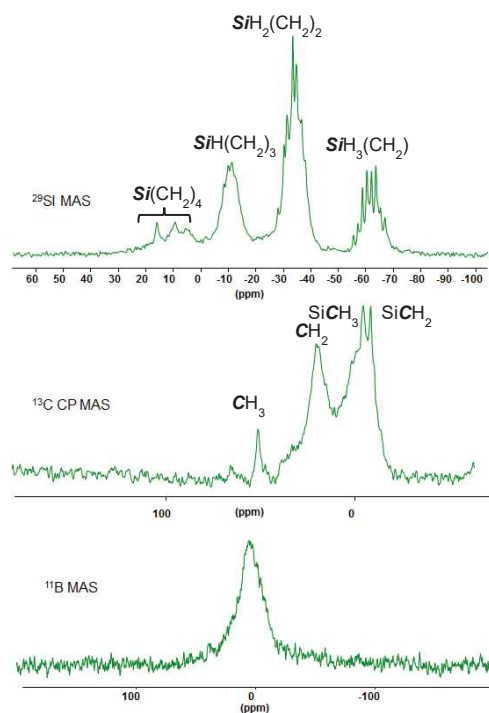


Figure 4.4 : Spectres de RMN solide des environnements ^{11}B , ^{29}Si et ^{13}C dans l'AHPCS_B0.1

Sur le spectre RMN ^{29}Si , l'environnement autour du silicium (Si) n'est pas modifié après l'addition du BDMS. En effet, les environnements $\text{SiH}(\text{CH}_2)_3$ (-12 ppm), $\text{SiH}_2(\text{CH}_2)_2$ (-35 ppm) et $\text{SiH}_3(\text{CH}_2)$ (-65 ppm) sont présents, tels qu'ils sont identifiés dans l'AHPCS [4]. Les signaux compris entre 0 et 20 ppm sont attribués aux environnements $\text{Si}(\text{CH}_2)_4$ [2].

L'étude RMN de l'environnement autour du carbone (C) confirme la réaction d'hydroboration car les signaux correspondants aux groupes allyliques à 118 ppm ($-\text{CH}=\text{}$) et 135 ppm ($=\text{CH}_2$) ne sont plus visibles et ceci bien que la déformation des unités BC_3 ne soit pas identifiée en spectroscopie infrarouge. Les multiples résonances apparaissant à 18 ppm peuvent être attribuées aux groupements CH_2 et ceux à 50 ppm aux groupements CH_3 présent dans la chaîne allylique de l'AHPCS. En parallèle, les signaux correspondant aux environnements SiCH_3 et SiCH_2 apparaissent respectivement autour de 0 et -10 ppm [2],[5].

Le spectre RMN ^{11}B est composé d'un signal principal autour de 0 ppm qui devrait être attribué au bore tri-coordonné ($\text{B}[3]$). En effet, les trois groupements B-H dans le BDMS réagissent avec les groupements allyliques pour former des environnements BC_3 . Cependant, sa position n'est pas celle de l'environnement BC_3 qui devrait apparaître vers 60 ppm [5]. Il pourrait être envisager que toutes les liaisons B-H du BDMS ne réagissent pas avec les groupements allyliques ce qui conduirait à des environnements de type C_2BH et CBH_2 . Cependant, il y a très peu de littérature sur les déplacements chimiques de ce type de signal et la spectroscopie IRTF n'identifie pas les bandes relatives aux liaisons B-H résiduelles. Des études à plus haute résolution sont en cours et devraient nous aider à compléter cette étude. Pour le moment, il nous a donc été impossible d'attribuer ce signal mais ces caractérisations par IRTF et RMN ont tout de même montré que l'hydroboration était la réaction principale qui gouvernait la synthèse du polymère **AHPCS_B0.1** comme attendu et que la structure de l'AHPCS était plus complexe que celle proposée sur la Figure 2.3. Des groupements SiCH_3 sont notamment présents dans la structure pouvant modifier la structure finale du matériau.

2.1.4. Conclusion sur la synthèse de l'AHPCS_B0.1

Le polymère **AHPCS_B0.1** synthétisé par addition du BDMS sur l'AHPCS est structuré par des réactions d'hydroboration des groupements allyliques de l'AHPCS. Cette hydroboration n'est pas régiosélective ce qui signifie que le bore s'additionne aléatoirement sur les carbones des groupements allyliques. D'après les analyses par spectroscopie IRTF et RMN, il semble que l'**AHPCSB0.1** soit réticulé à travers la formation de ponts de type BC_x reliant

les unités AHPCS. Dans le prochain paragraphe, nous allons étudier la conversion thermique de l'**AHPCS_B0.1** en céramique de type SiBC.

2.2. Etude de la conversion du polyborocarbosilane

L'étude de la conversion du polyborocarbosilane **AHPCS_B0.1** en céramique a tout d'abord consisté à réaliser une analyse thermogravimétrique (ATG) de ce polymère qui a été comparée à celle réalisée dans les mêmes conditions sur l'AHPCS. Ensuite, un suivi de l'évolution structurale du polymère au cours de sa pyrolyse a consisté à isoler des intermédiaires réactionnels à 200, 450, 700 et 1000 °C sous argon et à les caractériser par spectroscopie IRTF et RMN solide.

2.2.1.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'ATG a été réalisée sur les polymères AHPCS et **AHPCS_B0.1** afin d'observer l'effet d'ajout de bore à l'échelle moléculaire sur l'AHPCS sur la perte de masse de ce dernier. Les courbes ATG sont présentées sur la Figure 4.5.

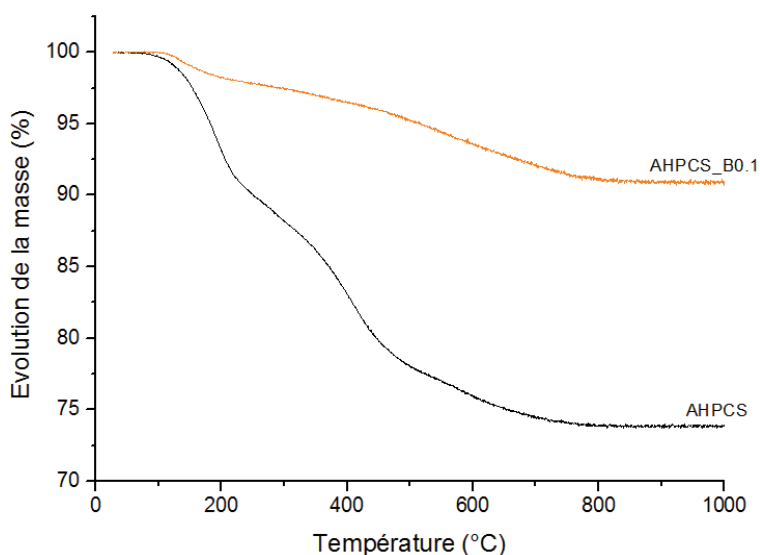


Figure 4.5 : Courbes ATG de l'AHPCS et de l'AHPCS_B0.1

Sur la courbe ATG de l'AHPCS, trois zones de perte de masse sont remarquées. La première, jusqu'à environ 230 °C, est due à la volatilisation des oligomères issus de l'AHPCS. La deuxième perte de masse, entre 200 et 550 °C, est due à des réactions

radicalaires libérant des espèces gazeuses de type méthane, éthylène et propylène. Enfin, la troisième perte de masse rend compte de réaction de recombinaison pour constituer le réseau de base de la céramique [9]. Une perte de masse de 27 % est déduite ce qui signifie que le rendement céramique est de 73 %. L'ajout de bore à l'échelle moléculaire sur l'AHPCS réduit considérablement la perte de masse finale tout en conservant les trois étapes de conversion de l'AHPCS. Un rendement céramique de 92 % est déduit pour l'**AHPCS_B0.1** et rend compte d'un degré de réticulation important du polymère et/ou de la présence de groupements réactifs thermiquement. Ici, la première perte de masse est considérablement réduite par rapport à celle de l'AHPCS. Ainsi, la libération d'oligomère est limitée ce qui rend compte d'un réseau polymère au degré de réticulation plus élevé pour l'**AHPCS_B0.1**; ce haut degré de réticulation étant induit par le bore qui relie les unités monomères de l'AHPCS entre elles. Les études par ATG ont été couplées avec la caractérisation des intermédiaires réactionnels par spectroscopie IRTF et RMN.

2.2.1.2. Etude structurale des intermédiaires de pyrolyse

Les spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse isolés à différentes températures durant la conversion du polymère **AHPCS_B0.1** en céramique sont présentés sur la Figure 4.6.

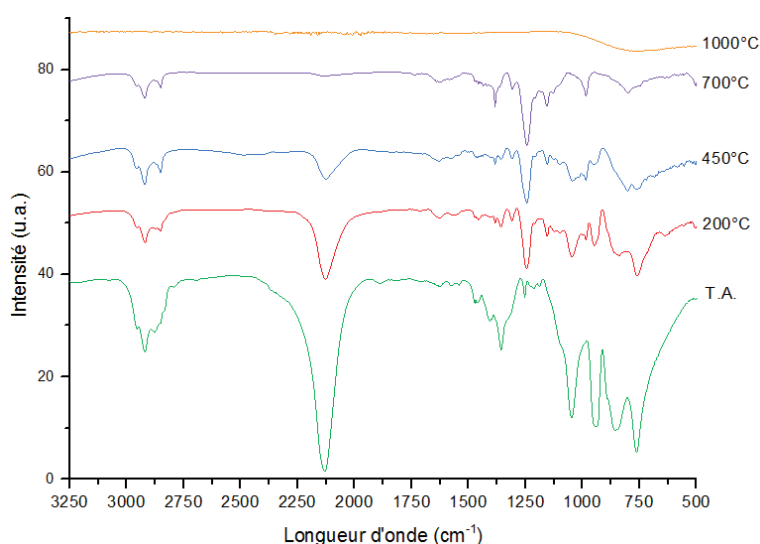


Figure 4.6 : Spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse issus de l'AHPCS_B0.1

Le changement majeur est la diminution progressive de l'intensité de la bande relative aux liaisons Si-H à 2131 cm^{-1} . Après une pyrolyse à 700 °C, les liaisons Si-H ont disparu. Ce changement est accompagné d'une augmentation progressive de la bande attribuée aux groupements SiCH₃ à 1251 cm^{-1} jusqu'à 700 °C. Par ailleurs, une bande apparaît autour de

1140 cm^{-1} à partir de 200°C alors que celle émergeant à 1180 cm^{-1} disparaît. Elle est présente jusqu'à une température de 700°C . Deux bandes sont identifiées à 1450 et 1662 cm^{-1} attribuées à la présence de carbone dans les unités BCB et CBC [10]. Une autre bande apparaît à 1375 cm^{-1} , qui peut être attribuée à la déformation des bandes des liaisons C-H dans les groupements Si-CH_2 . Enfin, les liaisons caractéristiques du squelette, $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$, disparaissent progressivement aux bandes à 830 et 1040 cm^{-1} .

La disparition des bandes Si-H traduit leur scission ($\text{Si-H} = \text{Si} + \text{H}$) ou une réaction de déshydrocouplage ($\text{Si-H} + \text{H-Si} = \text{Si-Si} + \text{H}_2$), ce qui confirmerait le dégagement gazeux identifié sur les ATG entre 200 et 550°C . La disparition des groupements du squelette peut se faire par scission des liaisons ($\text{Si-CH}_2\text{-Si} = \text{Si} + \text{CH}_2\text{-Si}$), qui expliquerait l'augmentation des Si-CH₂, et aussi des Si-CH₃ par recombinaison avec les H formés par la probable rupture des liaisons Si-H. Quant à l'apparition d'une bande autour de 1140 cm^{-1} à partir de 200°C , elle pourrait être causée par la déformation des unités BC_3 qu'on ne peut identifier dans le polymère en raison de la présence de la bande large et intense à 1040 cm^{-1} .

Des analyses par RMN solide pour les environnements ^{11}B , ^{29}Si et ^{13}C ont été réalisées sur les mêmes intermédiaires de pyrolyse et (Figure 4.7).

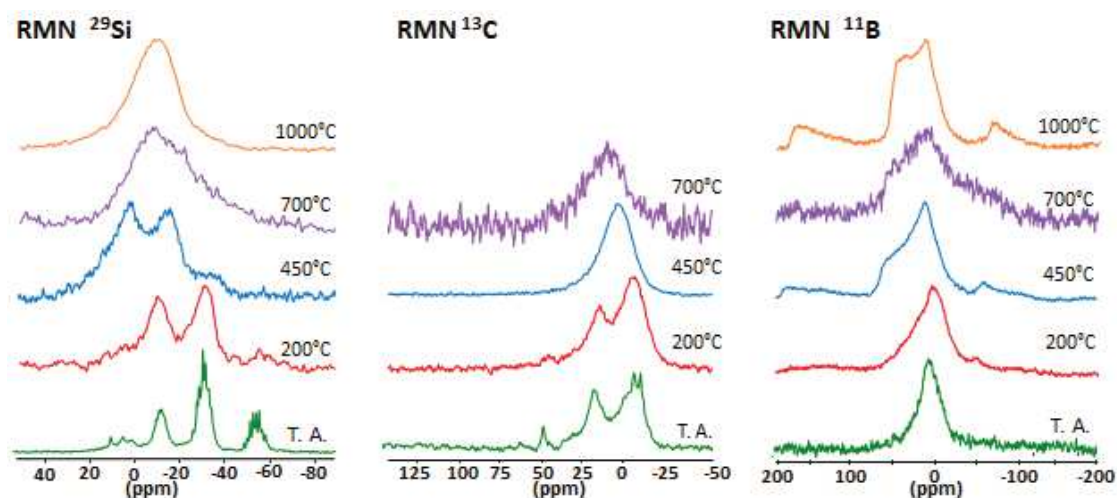


Figure 4.7 : Spectres RMN ^{29}Si , ^{13}C et ^{11}B des intermédiaires de pyrolyse issus de l'AHPCS_B0.1

Sur les spectres ^{29}Si , l'augmentation de la température induit une diminution progressive de l'intensité des signaux attribués aux groupements $\text{Si}(\text{CH}_2)_4$ entre 0 et 10 ppm , $\text{SiH}_3(\text{CH}_2)$ à -12 ppm et $\text{SiH}(\text{CH}_2)_3$ à -65 ppm et $\text{SiH}_2(\text{CH}_2)_2$ à -35 ppm jusqu'à leur disparition à 450°C confirmant ainsi les observations tirées de la spectroscopie IRTF : les liaisons Si-H se rompent au cours de la pyrolyse pour former des radicaux libres qui se recombinaient après

avec d'autres radicaux. En parallèle, les signaux attribués aux environnements $\text{Si}(\text{CSi})_4$ à -18 ppm augmentent en intensité à partir de 450°C [4]. Ce signal, très large, est le seul présent dans l'échantillon obtenu après une pyrolyse à 1000 °C, ce qui marque la fin de céramisation entre 700 et 1000 °C et l'obtention d'une céramique à base de SiC.

Sur les spectres ^{13}C , une diminution des signaux attribués aux groupements CH_2 à 18 ppm et CH_3 à 50 ppm présents dans la chaîne allylique de l'AHPCS est notable, jusqu'à leur disparition à 450 °C qui peut s'expliquer par les réactions radicalaires à température intermédiaire, comme vu en IRTF. En parallèle, le signal correspondant aux groupements SiCH_3 à 0 ppm se déplace vers les hauts déplacements chimiques. Un seul signal est présent dans les échantillons à 450 °C (1 ppm) et 700 °C (10 ppm). Il pourrait correspondre aux carbones dans les unités $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{B}$ ou $\text{B}-(\text{Si})-\text{CH}-\text{CH}_3$ [10],[11]. Pour des raisons expérimentales, la mesure à 1000 °C n'a pas pu être réalisée.

Les spectres de RMN solide autour de ^{11}B semblent identiques avec néanmoins un élargissement du signal principal avec l'élévation de la température, précisant probablement l'identification au bore tri-coordonné ($\text{B}[3]$). Comme précédemment, ce signal ne peut toujours pas être attribué en raison du manque d'information à ce sujet. Néanmoins, l'élargissement du signal pourrait traduire l'environnement multiple autour de l'élément B. Des études à plus haut champ sont en cours.

2.2.1.3. Conclusions

En couplant différentes techniques, il a été montré que le polymère **AHPCS_B0.1** possédait un très haut rendement céramique. Cette pyrolyse est gouvernée par des réactions radicalaires, en particulier à travers la scission des liaisons Si-H et des chaînes allyliques. Il s'en suit des réactions de recombinaison de chaînes travers la formation de liaisons Si-C pour former le réseau de base de la céramique SiBC. Cependant certaines interrogations demeurent quant à la présence de liaisons B-C. De plus, en considérant l'objectif qui est de mélanger l'AHPCS_B0.1 avec du PMMA, des analyses des intermédiaires de pyrolyse d'un mélange AHPCS_B0.1+PMMA serait plus adéquate pour évaluer la décomposition du matériau jusqu'au matériau final. Cette étape sera réalisée par E. Diz Acosta dans le cadre du projet CAPES-CNPq (Porteur du projet: S. Bernard). La partie suivante va consister à caractériser le matériau obtenu après la pyrolyse à 1000 °C sous argon.

2.2.2. Caractérisation de la céramique finale de type SiBC

Les caractérisations de la céramique finale, obtenue après pyrolyse à 1000 °C sous argon (palier de 2 h) que nous appellerons **SiBC10_p** (_p pour poudre) ont été réalisées par spectroscopies Raman, analyse élémentaire, DRX et pycnométrie Hélium.

2.2.2.1. Spectroscopie Raman

Une caractérisation par spectroscopie Raman est présentée en Figure 4.8.

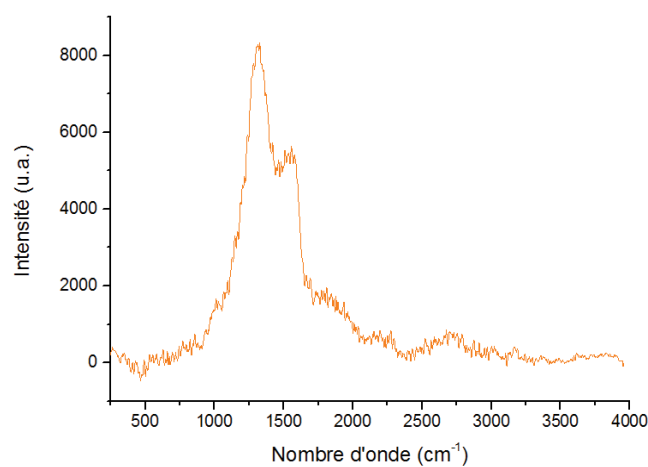


Figure 4.8 : Spectre Raman de la céramique SiBC10_p

Ce spectre Raman traduit la présence de carbone libre dans le matériau **SiBC10_p** à travers la présence de deux bandes à 1301 et 1596 cm⁻¹. Ces bandes sont caractéristiques du mode graphitique (bande G à 1596 cm⁻¹) qui définit les liaisons d'élongation C-C, et d'un défaut de graphite (bande D à 1301 cm⁻¹) [2]. Il n'y a pas de bande entre 800 et 1000 cm⁻¹, généralement caractéristique de SiC cristallisé. Ainsi, il semblerait que la céramique **SiBC10_p** ne soit pas cristallisée.

2.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme RX de la céramique **SiBC10_p** est présenté en Figure 4.9.

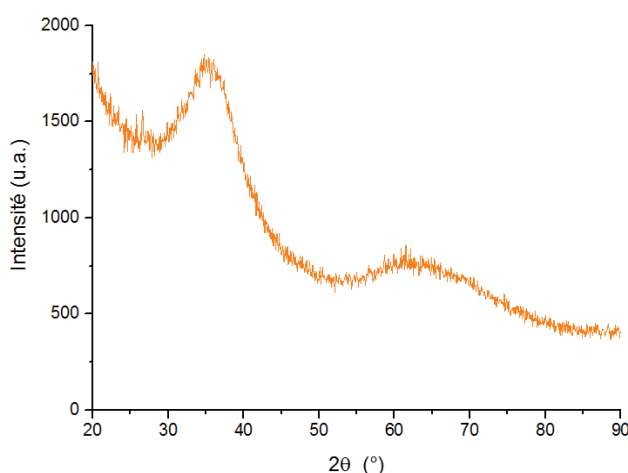


Figure 4.9 : Diffractogramme RX de la céramique SiBC10_p

Ce diffractogramme permet d'identifier un matériau amorphe, puisqu'il n'y a pas de pics réellement distincts. Nous notons néanmoins des pics très diffus à $2\theta = 35^\circ$ et 60° , qui peuvent être attribués à la diffraction des plans (111) et (220) de la phase β -SiC. Ceci confirme ainsi la RMN solide qui montrait que le matériau était essentiellement composé des environnements SiC_4 après pyrolyse à 1000°C . Aucune phase à base de bore n'est identifiée.

2.2.2.3. Identification des éléments présents

La quantité de chaque élément présent dans la céramique **SiBC10_p** a été mesurée par microsonde de Castaing et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Analyse élémentaire de la céramique SiBC10_p pyrolysée à 1000°C

Echantillon		Si	C	O	Formule empirique
SiBC10_p	%m	60,3	35,2	4,5	$\text{Si}_{1,00}\text{C}_{1,40}\text{O}_{0,10}$
	%at	40,1	54,7	5,2	

Malheureusement le taux de bore n'a pas pu être mesuré par cette technique ; cet élément étant trop léger et sa concentration, probablement très faible. Comme pour l'analyse élémentaire du polymère **AHPCS_B0.1** (Tableau 4.2), un excès de carbone est calculé (17,4 %) ce qui est cohérent avec les résultats de la spectroscopie Raman.

2.2.2.4. Pycnométrie hélium

Une caractérisation réalisée par pycnométrie hélium a été réalisée sur le **SiBC10_p** et sur l'AHPCS pyrolysé à 1000 °C sous argon (noté Si-C). Le résultat montre que la masse volumique des deux matériaux, réduits en poudre, est dans le même ordre de grandeur soit 2,4 g.cm⁻³ (Tableau 4.4). Il semblerait donc que le bore n'ait pas d'influence sur la masse volumique du matériau, ce qui est logique puisque c'est un élément léger et que sa proportion dans le matériau est très faible.

Tableau 4.4 : Masses volumiques des échantillons Si-C et SiBC10_p mesurées en pycnométrie He

Echantillons	Densité squelette (g.cm ⁻³)
Si-C	2,39
SiBC10 _p	2,40

2.2.2.5. Conclusion

Des différentes analyses précédentes, il ressort que le matériau est globalement amorphe après pyrolyse à 1000°C. De plus, ces analyses laissent présager, à plus haute température de pyrolyse, un matériau essentiellement composé de la phase β-SiC et de carbone libre. Sa masse volumique est très proche de celle du matériau issu de l'AHPCS. Une étude de l'évolution structurale à haute température sera présentée en avant-dernière partie de ce chapitre. Auparavant, nous allons étudier les capacités de mise en forme du polymère **AHPCS_B0.1** pour réaliser des matériaux denses puis macroporeux.

3. ELABORATION DE CERAMIQUES MICRO-CELLULAIRES SIBC

Les céramiques micro-cellulaires, plus communément appelées mousses céramiques, représentent un groupe spécifique de matériaux proposant une combinaison favorable de propriétés comme une faible densité, une faible constante diélectrique, une haute perméabilité et une bonne résistance aux chocs thermiques. Elles sont utilisées en métallurgie (extraction des impuretés des métaux liquides), dans les fours de traitement thermique (comme isolant thermique), dans l'industrie automobile (contrôle des émissions de gaz) ou encore en pétrochimie (support de catalyse).

Il a récemment été démontré que les polymères précéramiques pouvaient être utilisés pour produire des structures poreuses sous forme monolithique comme des mousses de compositions variables, essentiellement à base de silicium incluant les phases SiC, SiCN et SiCO [12],[13]. En se basant sur les paramètres de compactage à chaud de l'**AHPCS_B0.1** pour former des pièces denses après pyrolyse, notre objectif est de préparer, selon le même procédé, des céramiques macroporeuses. Elles seront de forme cylindrique et produites en utilisant des sphères de polymétacrylate de méthyle commercial (Figure 4.10), que l'on appellera PMMA_C, de 25 μm en moyenne (valeur donnée par le fournisseur) comme charges sacrificielles mélangées au polymère **AHPCS_B0.1**.

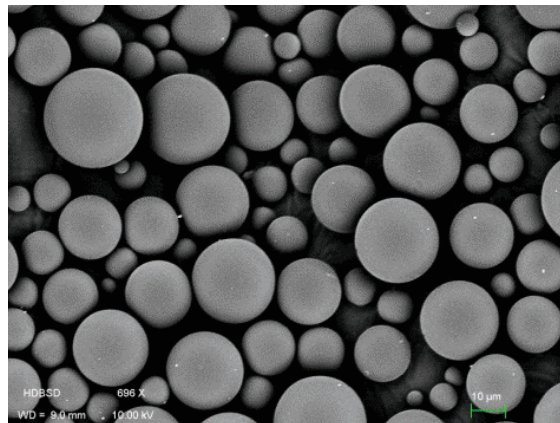


Figure 4.10 : Micrographie MEB des billes de PMMA_C données à 25 μm

L'utilisation de sphères de PMMA_C devrait permettre en particulier un bon contrôle microstructural du matériau (distribution de pores homogène). Cette étude rentre dans le cadre d'une collaboration avec le Prof. P. Colombo de l'Université de Padova (Italie). La Figure 4.11 décrit le procédé.

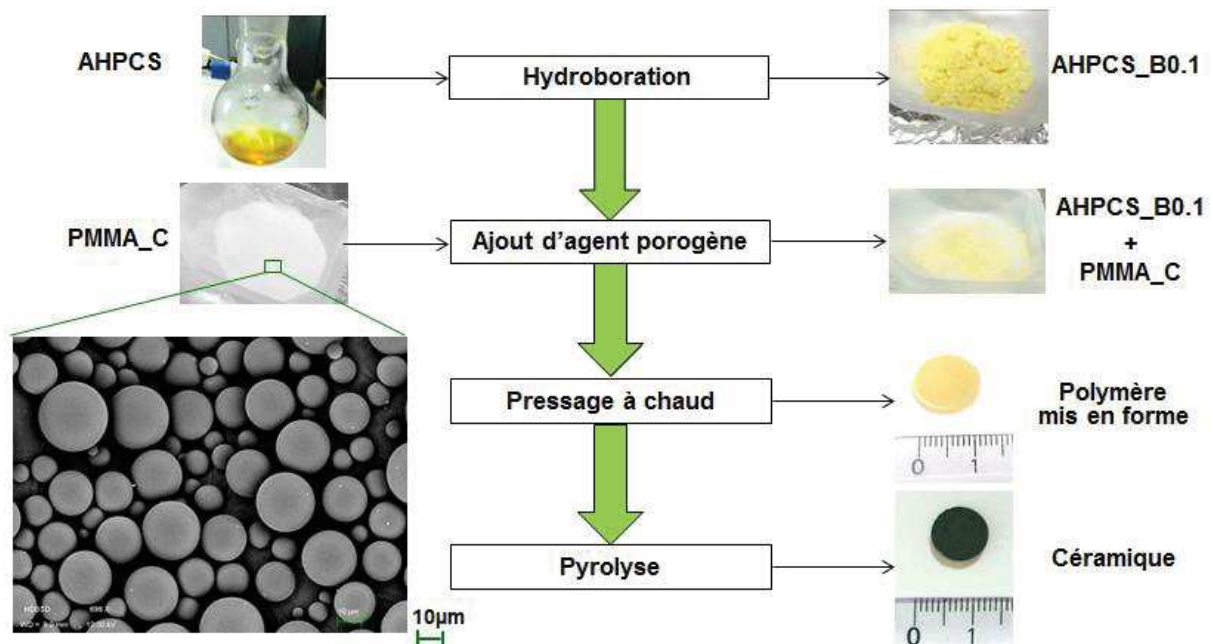


Figure 4.11 : Procédé d'élaboration de céramiques micro-cellulaires de type « SiBC »

Dans un premier temps, l'étude sera consacrée à l'élaboration d'objets denses (sous forme cylindrique) à partir de l'**AHPCS_B0.1** par pressage à chaud suivi de la pyrolyse du compact cru. Les paramètres de compactage seront ensuite appliqués pour élaborer des mousses micro-cellulaires sous forme cylindrique selon le cheminement dressé sur la Figure 4.11. Pour la préparation d'objets denses, l'étape « Ajout d'agent porogène » de la Figure 4.11 est éliminée.

3.1. Elaboration d'objets 3D denses

Le principal objectif de cette partie est de concevoir, à partir du polymère **AHPCS_B0.1**, des objets 3D (cylindriques) denses. Pour ce faire, le polymère précéramique est généralement réticulé par traitement thermique pour être compacté par compactage uni-axial à température intermédiaire (200-300 °C) dans son domaine de déformation plastique en une forme consolidée. Le compact polymère ainsi élaboré par compactage à chaud est alors pyrolysé pour générer des objets 3D denses [16]. Ce procédé dit de « *plastic forming* » consiste à arranger les grains de polymère à température ambiante pour former un compact qui sera alors consolidé par élévation de la température de compactage. Les conditions suivantes doivent être remplies afin d'être en mesure de convertir les compacts polymères consolidés en pièces céramiques exemptes de fissures :

- les compacts polymères doivent conserver une structure poreuse ouverte pour permettre l'élimination des produits gazeux durant la pyrolyse.
- la taille maximum des pores doit être suffisamment petite pour permettre leur interconnexion à la fin de la pyrolyse, c'est à dire à des températures supérieures à celles utilisées pour la décomposition.

Dans notre cas, l'obtention d'une telle structure poreuse ouverte, lors du compactage à chaud de la poudre **AHPCS_B0.1**, est largement liée à la chimie du polymère mais aussi à la pression et à la température appliquée lors du compactage. La première partie de ce chapitre a montré que le polymère **AHPCS_B0.1** était déjà suffisamment réticulé à travers la formation de ponts de type BC_x reliant les unités AHPCS. La réticulation thermique n'est donc pas nécessaire. Le polymère **AHPCS_B0.1** sera directement compacté, seul dans un premier temps, en pastilles crues qui seront alors pyrolysées à 1000 °C. Cela permettra de générer la céramique dans la forme cylindrique imposée à l'état polymère. Dans un premier temps, l'influence des paramètres de pressage des polymères sur la structure finale des objets céramiques sera étudiée, avant de caractériser plus en détail les pièces denses.

3.1.1. Etude des paramètres de compactage de l'**AHPCS_B0.1**

Comme reporté dans le chapitre 2, le polymère **AHPCS_B0.1** a été broyé à la main dans un mortier puis pressé sous charge uniaxiale et pyrolysé sous forme d'un objet compact pour réaliser des pastilles.

Lors de l'utilisation du moule de diamètre 13 mm, 250 mg de matériau ont été pressés pendant 30 minutes. Différentes températures (80 à 140°C) et pressions (74 à 370 MPa) ont été testées. Ensuite, la pastille pressée a été pyrolysée à 1000 °C pendant 2 h sous argon. Elle est nommée **SiBC10_d** (_d pour dense).

Des micrographies MEB ont été réalisées sur chaque pastille céramique obtenue en faisant varier tout d'abord la température de compactage alors que la pression était maintenue à 74 MPa. Ces micrographies sont présentées sur la Figure 4.12. Les pressages réalisés à des températures inférieures à 100 °C conduisent à des objets qui ne sont pas consolidés puisque les grains ne fusionnent pas laissant apparaître des « vides » à la surface du matériau. Au contraire, les objets céramiques obtenus par compactage à 120 °C de l'**AHPCS_B0.1** présentent une structure exempte de « vides » ce qui tend à démontrer que l'**AHPCS_B0.1** est dans son domaine de déformation plastique à 120 °C. La structure du matériau après compactage à 140 °C est similaire mais cette température se situe dans le domaine de décomposition thermique de l'**AHPCS_B0.1** (Figure 4.13) ce qui peut former des

défauts ou « bulles » dans le matériau en raison de la libération d'espèces gazeuses du polymère affectant ainsi ses propriétés. Le compactage à 120 °C présente les meilleurs résultats et sera utilisé dans la suite du chapitre.

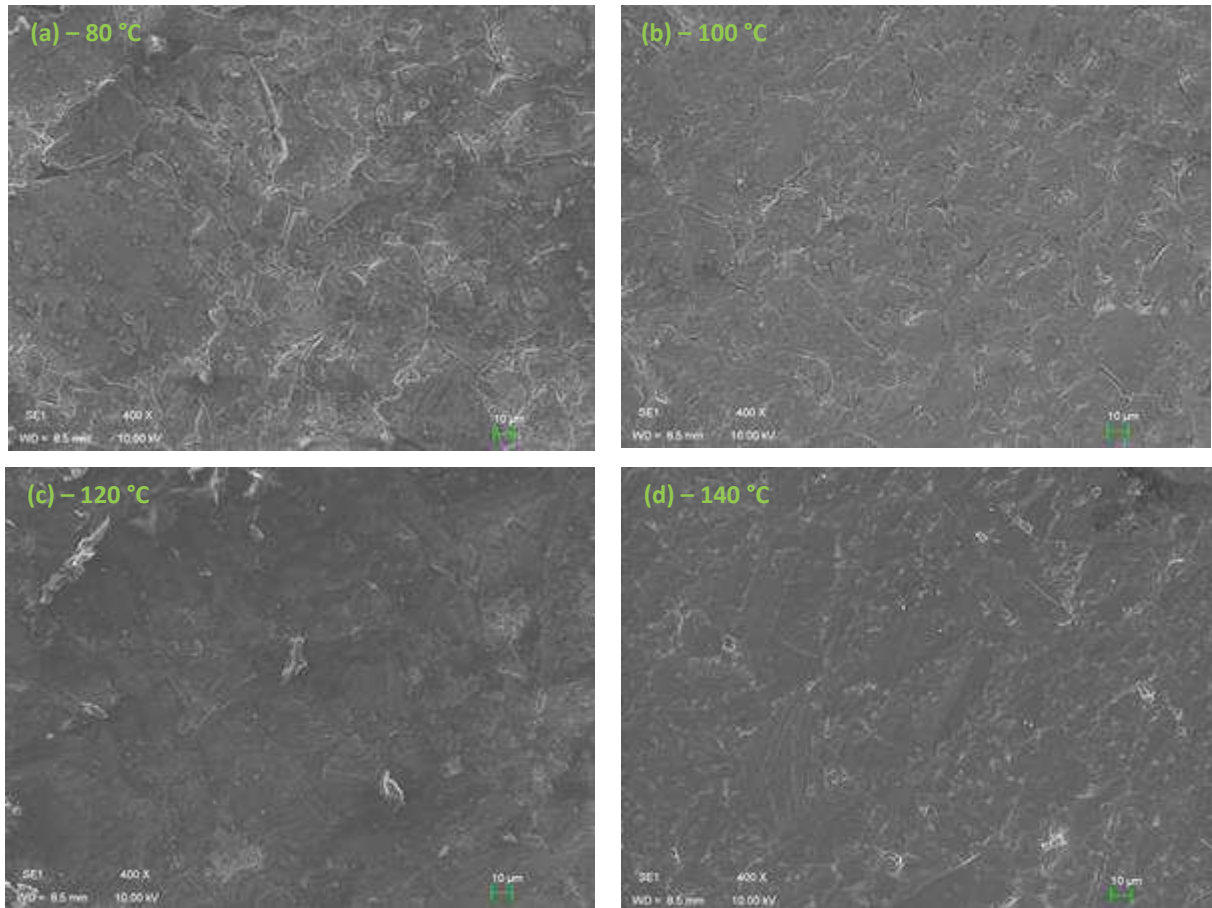


Figure 4.12 : Micrographies MEB des objets 3D SiBC10_d obtenus par compactage de l'AHPCS_B0.1 à 80 °C (a), 100 °C (b), 120 °C (c) et 140 °C (d) puis pyrolyse à 1000 °C

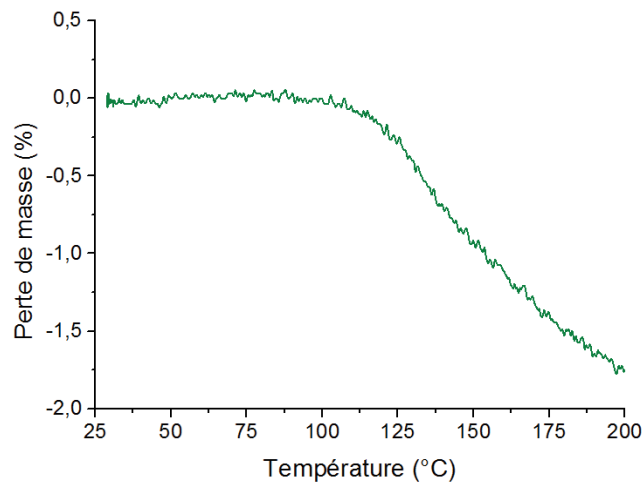


Figure 4.13 : Courbes ATG de l'AHPCS_B0.1 jusqu'à 200 °C

L'influence de la pression appliquée a aussi été évaluée en pressant les pastilles à 120 °C à des pressions de 74, 148 et 370 MPa. Après pressage, aucune différence visible entre les pastilles n'était observée par MEB. Cependant, la pyrolyse entraînait une désintégration des objets obtenus par pressage de l'**AHPCS_B0.1** à 120 °C sous 148 et 370 MPa. Ceci s'explique sans doute par la densification trop importante des pastilles crues qui empêche la libération des gaz émanant du polymère au cours de sa pyrolyse. Par conséquent, une pression de 74 MPa à une température de 120 °C a été retenue pour le pressage des pastilles à partir de l'**AHPCS_B0.1**.

3.1.2. Caractérisation des objets denses **SiBC10_d**

La Figure 4.14 présente l'évolution visuelle du matériau du précurseur de départ, l'**AHPCS**, jusqu'à l'objet massif SiBC nommé **SiBC10_d**.



Figure 4.14 : Photographies des matériaux à chaque étape de leur élaboration du précurseur AHPCS aux objets massifs SiBC10_d

La pyrolyse des compacts polymères en objets massifs sous argon jusqu'à 1000°C (2 h de palier) représente une étape-clé dans la préparation de ces derniers. La pyrolyse doit permettre de transformer le compact polymère en un objet massif par l'effet de la température en densifiant au maximum le matériau et en développant ces propriétés intrinsèques (propriétés mécaniques notamment). Le retrait volumique lié à la décomposition thermique du polymère en céramique par élimination de produits gazeux de réaction dépend de la densité du compact polymère et du rendement céramique. Concernant la densité du compact polymère, elle est optimisée par le bon choix des paramètres de compactage permettant le départ des produits gazeux lors de la pyrolyse et la fermeture des pores à la fin du traitement thermique. Pour le rendement céramique, celui-ci dépend du degré de réticulation du polymère et de la présence de groupements réactifs qui favorisent la réticulation inter-chaîne au cours de la pyrolyse ; au moins à basse température.

Comme déjà mentionné dans la première partie de ce chapitre, l'utilisation du polymère **AHPCS_B0.1** nous affranchit des deux inconvénients liés à l'utilisation de l'AHPCS : une déformation plastique à chaud lui permettant d'être compacté et un rendement céramique élevé. Après pyrolyse à 1000 °C sous argon, un retrait volumique de 52,7 % a été mesuré. A titre d'illustration, le Tableau 4.5 répertorie les dimensions des pastilles avant et après pyrolyse. Malgré ce retrait volumique, la forme cylindrique du matériau est maintenue.

Tableau 4.5 : Dimensions des objets 3D denses avant et après pyrolyse

Pastille	Avant pyrolyse	Après pyrolyse
Masse (mg)	260	230
Diamètre (mm)	13,0	10,0
Epaisseur (mm)	2,0	1,6
Perte de masse (%)	11,5	
Retrait volumique (%)	52,7	

Des mesures de masse volumique du squelette sur les objets 3D **SiBC10_d** ont été réalisées par pycnométrie Hélium. La masse volumique du squelette obtenue est de 2,39 g.cm⁻³, ce qui est similaire à celle obtenue sur la poudre **SiBC10_p** (Tableau 4.4). Ce résultat montre que les pièces sont très denses.

Cette étude préliminaire avait pour objectif de définir les conditions de compactage du polymère **AHPCS_B0.1** pour générer après pyrolyse des objets massifs denses de type SiBC. Ces données sont indispensables à l'élaboration de matériaux macroporeux par mélange du polymère **AHPCS_B0.1** avec des sphères PMMA utilisées comme agents porogènes. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant. Dans un premier temps, l'étude a consisté à utiliser le moule de compactage de diamètre 13 mm pour une faisabilité de laboratoire. Ensuite, notre étude s'est portée sur les facteurs d'échelle pour viser les applications industrielles.

3.2. Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (échelle laboratoire)

3.2.1. Etude des paramètres influençant la macroporosité et son interconnectivité

Afin d'obtenir un support macroporeux, un agent sacrificiel (porogène) a été additionné au polymère précéramique **AHPCS_B0.1** solide avant le compactage à chaud. Des billes de diamètre 25 μm (données fournisseurs) de PMMA, que l'on appellera PMMA_C, sous forme de poudre ont été utilisées.

Il est nécessaire de déterminer la quantité de sphères PMMA_C à introduire dans le polymère précéramique, pour développer la macroporosité et son interconnectivité dans le matériau final sans effondrement au cours de la pyrolyse. C'est un objectif difficile à atteindre sans une étude complète de l'influence des paramètres sur le comportement thermique du mélange **AHPCS_B0.1**+PMMA_C, ainsi que sur les propriétés morphologiques et mécaniques des matériaux finaux. L'étude s'est orientée vers un diamètre de sphère moyen de 25 μm en s'appuyant sur de la littérature [13] qui montre que les céramiques micro-cellulaires utilisées en tant que support macroporeux devraient proposer des diamètres de pore situés entre 10 et 20 μm . En tenant compte du retrait volumique au cours de la pyrolyse, des sphères de PMMA_C d'un diamètre moyen de 25 μm devraient conduire à la formation de « vides » dans cette gamme de diamètre après décomposition. La quantité de PMMA, et donc le rapport massique PMMA_C:**AHPCS_B0.1**, est le paramètre-clé pour élaborer des céramiques micro-cellulaires robustes selon le procédé que nous mettons en œuvre dans cette étude. Différents mélanges avec des rapports massiques PMMA_C:**AHPCS_B0.1** variant de 70:30 à 90:10 ont été réalisés. Le Tableau 4.6 résume les observations visuelles et de microscopie électronique à balayage (MEB) faites après compactage et pyrolyse des mélanges. La céramique micro-cellulaire est notée **SiBC10_m** (pour mousse). Les micrographies MEB des matériaux obtenus à partir des mélanges PMMA_C:**AHPCS_B0.1** des rapports 75:25 et 80:20 sont présentées sur la Figure 4.15.

Tableau 4.6 : Observations visuelles et MEB en fonction du rapport PMMA_C:AHPCS_B0.1

% PMMA_C	% AHPCS_B0.1	Observation visuelle après compactage et pyrolyse
70	30	- Intégrité de la structure conservée - Pas de porosité ouverte
75	25	- Intégrité de la structure conservée - Porosité ouverte - Mauvaise répétabilité - Répartition des pores peu homogène
80	20	- Intégrité de la structure conservée - Porosité ouverte - Bonne répétabilité - Répartition des pores homogène
85	15	- Perte de l'intégrité de la structure : obtention de poudre
90	10	- Perte de l'intégrité de la structure : obtention de poudre

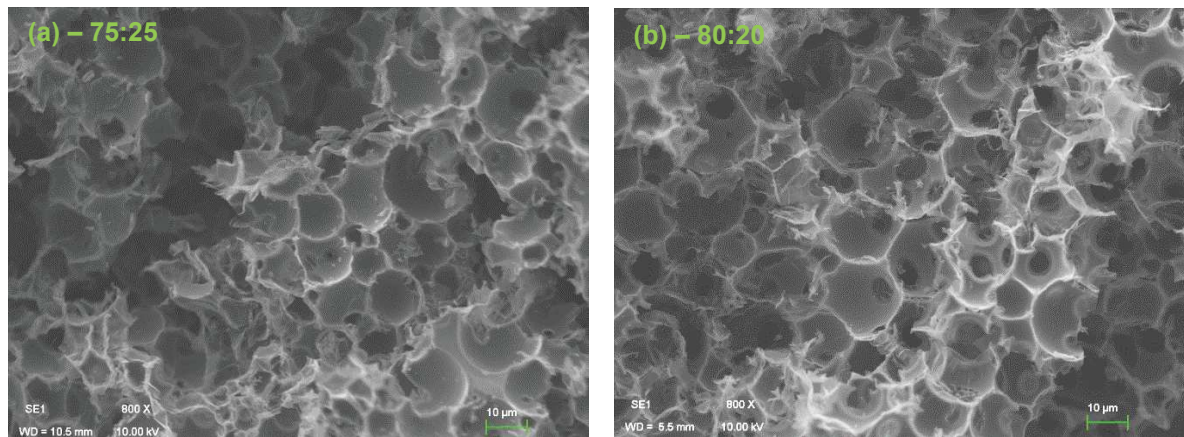


Figure 4.15 : Micrographies MEB de l'échantillon SiBC10_m pressé avec des rapports massiques PMMA_C:AHPCS_B0.1 de 75:25 (a) et 80:20 (b)

En particulier, les céramiques obtenues à partir des mélanges PMMA_C:AHPCS_B0.1 de rapport massique 80:20 proposent une interconnectivité de la macroporosité et une structure poreuse homogène. Ce résultat pourrait être comparé à la conjecture de Kepler [14], qui a été énoncée en 1611 par le physicien Johannes Kepler, puis officiellement démontrée 2014 par l'équipe de Thomas Hales [15]. Cette conjecture de Kepler énonce que pour obtenir un arrangement optimal de sphères dans un milieu, la densité devrait être de 74 %. Par précaution, l'influence de la température de compactage déterminée précédemment sur les matériaux denses a été étudiée. Ainsi, des pressages à des températures comprises entre

80 et 140 °C ont été réalisés par incréments de 20 °C. Les pressages réalisés jusqu'à 120 °C permettent d'obtenir des pastilles dont l'état de surface et les pores sont plus homogènes qu'à des températures supérieures. A partir de 130 °C, les pastilles obtenues sont plus fragiles lors de leur manipulation. Ainsi les paramètres expérimentaux retenus pour la suite de l'étude sont récapitulés dans le Tableau 4.7. Ils confirment les données retenues lors de l'élaboration des matériaux denses

Tableau 4.7 : Données techniques recommandées pour la réalisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10_m avec le moule de diamètre 13 mm

Quantité de matériau pressé (g)	Rapport massique PMMA_C:polymère	Température de compactage (°C)	Pression appliquée (MPa)	Durée de pressage (min)
0,25	80:20	120	74	30

La Figure 4.16 et le Tableau 4.8 présentent l'évolution dimensionnelle du matériau après compactage au cours de sa pyrolyse.

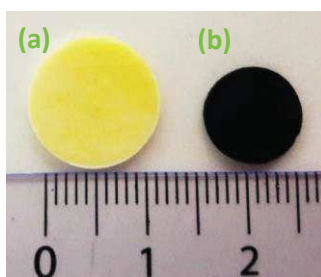


Figure 4.16 : Photographies de l'échantillon SiBC10_m pressée avec le moule de diamètre 13 mm, avant (a) et après (b) pyrolyse

Tableau 4.8 : Dimensions de l'échantillon SiBC10_m avec moule de diamètre 13 mm

Pastille	Avant pyrolyse	Après pyrolyse
Masse (mg)	227	54
Diamètre (mm)	13	10
Epaisseur (mm)	1,6	1,3
Perte de masse (%)	75	
Retrait volumique (%)	52	

Le matériau obtenu après pyrolyse a un diamètre de 9,8 mm, une épaisseur de 1,3 mm pour une masse de 53,7 mg. Ainsi, lors de la pyrolyse, un retrait volumique de 52 % est observé correspondant à une perte de masse de 75 %. Cette valeur de retrait volumique est nettement inférieure à celle trouvée pour les mousses SiCN pour lesquelles un retrait volumique supérieur à 70 % est mesuré [13]. La perte de masse est importante du fait de la disparition totale du PMMA lors de la pyrolyse, qui représente 80 % de la masse d'origine. Cependant les dimensions du monolithe sont identiques à celles du matériau dense étudié précédemment.

3.2.2. Caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10_m

Les matériaux obtenus précédemment ont été caractérisés par DRX, pycnométrie Hg, MEB, porosimétrie Hg, et tests de compression afin de discuter de la reproductibilité des caractéristiques et performances de ces matériaux en fonction de leur taille.

3.2.2.1. DRX

Le diffractogramme RX de la céramique SiBC10_m est présenté en Figure 4.17.

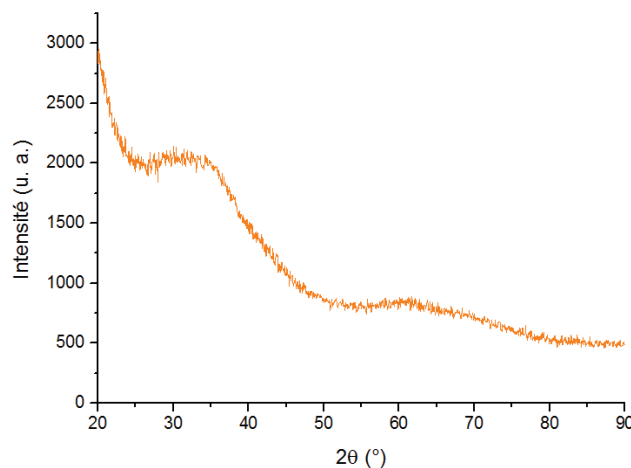


Figure 4.17 : Diffractogramme RX de l'échantillon SiBC10_m

Comme pour la céramique SiBC10_p (Figure 4.9), ce diffractogramme identifie un matériau amorphe, puisqu'il n'y a pas de pics réellement distincts. Des pics très diffus à $2\theta = 35^\circ$ et 60° peuvent être attribués à la diffraction des plans (111) et (220) de la phase β -SiC.

3.2.2.2. Pycnométrie hélium

Des mesures de masse volumique du squelette sur les objets 3D **SiBC10_m** par pycnométrie Hélium ont été réalisées. La masse volumique du squelette obtenue est de 2,33 g.cm⁻³, ce qui est similaire à celles obtenues sur la pièce dense **SiBC10_d** et la poudre **SiBC10_p** (2,39 g.cm⁻³).

3.2.2.3. Porosimétrie Hg

La caractérisation par porosimétrie Hg a permis d'obtenir la répartition des tailles de constriction des céramiques micro-cellulaires **SiBC10_m**. Elle est représentée sur le graphe montrant l'évolution de la fonction logarithmique du volume poreux cumulé en fonction du diamètre des constriction (Figure 4.18). Cependant cette technique ne permet pas d'observer les diamètres des pores, mais ceux des constriction, qui sont les interconnexions entre chaque pore.

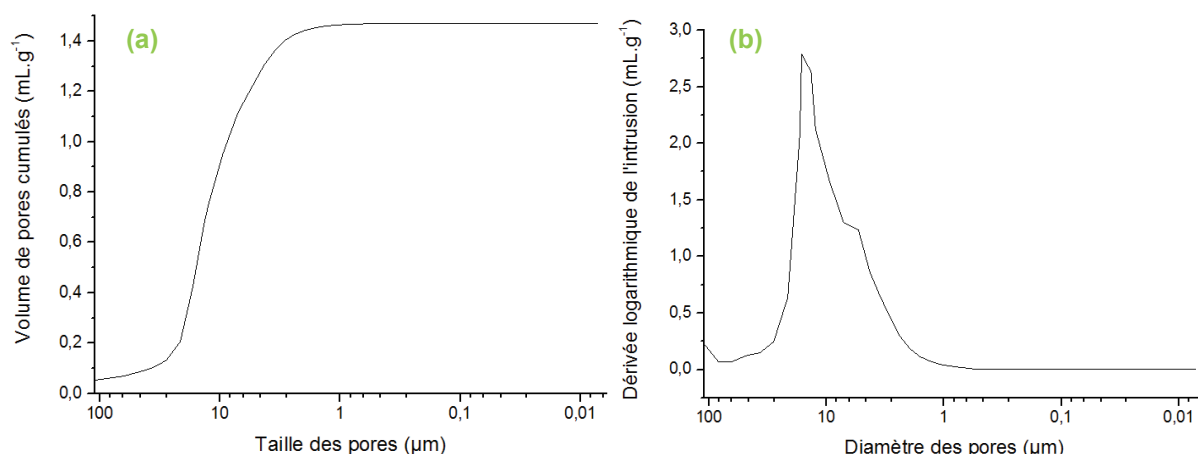


Figure 4.18 : Répartition des tailles de constriction de l'échantillon SiBC10_m: Volume de pores cumulés (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)

Tout d'abord, il est important de noter que les matériaux sont suffisamment robustes pour ne pas s'effondrer lors de l'intrusion de mercure. Pour l'analyse de la courbe, il est utile de préciser que la porosimétrie Hg est une bonne méthode qualitative, mais non quantitative, donc la répartition en volume de pores ne devrait pas être prise en compte. Tout d'abord, la courbe du volume de pores cumulés en fonction du diamètre des pores (Figure 4.18a) montre une augmentation continue de l'intrusion de mercure avec la diminution des constriction entre 2 et 10 μm en une étape. Sur la Figure 4.18b, les diamètres des constriction ont des tailles réparties entre 2 et 20 μm, confirmant les observations MEB. La porosimétrie Hg donne aussi des informations sur la masse volumique et la porosité du matériau, qui sont récapitulées dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Données de porosité et de masses volumiques de l'échantillon SiBC10_m

Porosité (%)	73,4
Masse volumique dans la masse (g.cm⁻³)	0,51
Masse volumique du squelette (g.cm⁻³)	1,92

La porosité de 73,4 % est proche de la valeur attendue (80 %) en considérant que nous avons utilisé un rapport PMMA_C:AHPCS_B0.1 de 80:20. Cela peut être dû au retrait volumique que subit l'AHPCS_B0.1 lors de sa pyrolyse. Les valeurs de la masse volumique dans la masse et du squelette permettent d'en déduire une masse volumique relative de 0,266.

3.2.2.4. Tenue mécanique

Pour réaliser les essais de compression sur le matériau **SiBC10_m**, il a été nécessaire de réaliser des échantillons adaptés à la mesure. Cela a impliqué la réalisation de pièces d'épaisseur plus importante que celles obtenues plus haut. Ainsi, grâce au moule de diamètre de 13 mm, des échantillons de diamètre 10,2 mm et d'épaisseur 3,7 mm ont été réalisés. Une excellente tenue des pièces a été obtenue après pyrolyse.

Les tests de compression, réalisés à l'Université de Padova sur 6 échantillons, ont donné une valeur moyenne de limite à la compression de 2,78 MPa, avec un écart type de 0,97. Une des mesures réalisées est donnée en exemple sur la Figure 4.19.

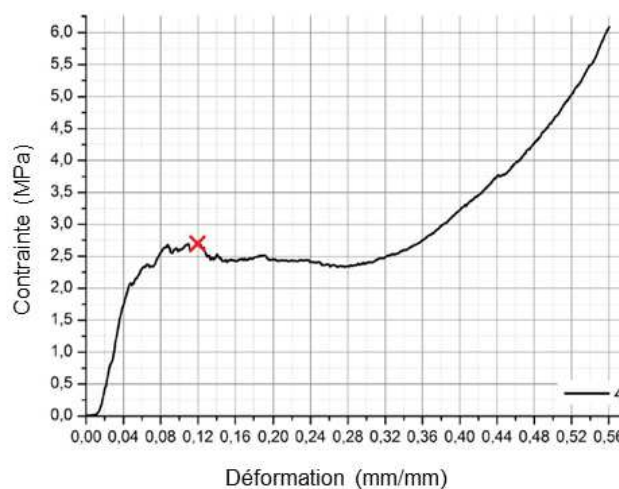


Figure 4.19 : Diagramme contrainte/ déformation issu d'un essai de compression de l'échantillon SiBC10_m

Il existe peu de données de compression dans la littérature qui puissent se rapprocher de notre cas. Néanmoins, dans leurs travaux, C.Vakifahmetoglu *et al.* [13] ont réalisé des céramiques Si-C-N poreuses à partir de polysilazanes et de PMMA. Ils ont obtenu une limite à la compression de 5,6 MPa avec un écart-type de 0,7, pour une porosité de 73,9 %. Le matériau étant différent du **SiBC10_m**, la comparaison est délicate, bien que l'ordre de grandeur soit similaire.

Dans la suite de ce chapitre, le changement d'échelle du matériau est étudié afin de répondre aux objectifs définis.

3.3. Préparation et caractérisation des céramiques micro-cellulaires SiBC (diamètre visé : 20 mm)

La finalité des matériaux préparés est industrielle pour la réalisation de membranes de filtration pour les REP. Afin de valider l'utilisation de ces matériaux, des essais de filtration en boucle d'essai seront réalisés, fixant le diamètre de la pièce visée à 20 mm. Pour ce faire, nous devons démontrer la possibilité de mettre en œuvre cette voie d'élaboration à une échelle supérieure, puisque pour l'instant nous avons obtenu une pièce de diamètre 10 mm. Dans ce contexte, notre étude a consisté ici à élaborer les matériaux précédents en utilisant un moule de compactage d'un diamètre de 28,5 mm et d'étudier la reproductibilité du procédé et des performances des matériaux. L'utilisation de ce moule spécifique devrait permettre d'élaborer des céramiques micro-cellulaires cylindriques pouvant être directement appliquées dans le dispositif de filtration utilisé sur les boucles d'essai du Centre technique.

3.3.1. Effet d'échelle sur les paramètres de compactage

La première étude a consisté à évaluer l'effet d'échelle sur les paramètres de compactage. Les paramètres retenus lors de l'étude avec le moule de diamètre 13 mm (pression de compactage et quantité de polymère, Tableau 4.7) ont été transposés sur des échantillons de diamètre 28,5 mm (Tableau 4.11) ; la température étant identique. Par ailleurs, une étude spécifique a consisté à étudier la durée du palier à la température de compactage.

Avec le moule de diamètre 28,5 mm, la surface de pressage est multipliée par 5. Par conséquent, la force appliquée sur le matériau a été multipliée par 5 (5 tonnes au lieu de 1 tonne) pour obtenir la pression de compactage de 74 MPa identifiée précédemment comme étant idéale pour conduire à des céramiques micro-cellulaires robustes. Il a ensuite été

nécessaire de déterminer les quantités optimales de matériaux à introduire dans le moule de compactage pour obtenir des pastilles présentant une épaisseur suffisante. Ainsi, des quantités de mélange de PMMA_C et **AHPCS_B0.1** de 1,25 g, 2 g, 2,5 g et 5 g ont été utilisées. Les matériaux obtenus après pyrolyses nommées **SiBC10_m** sont présentés sur la Figure 4.20.

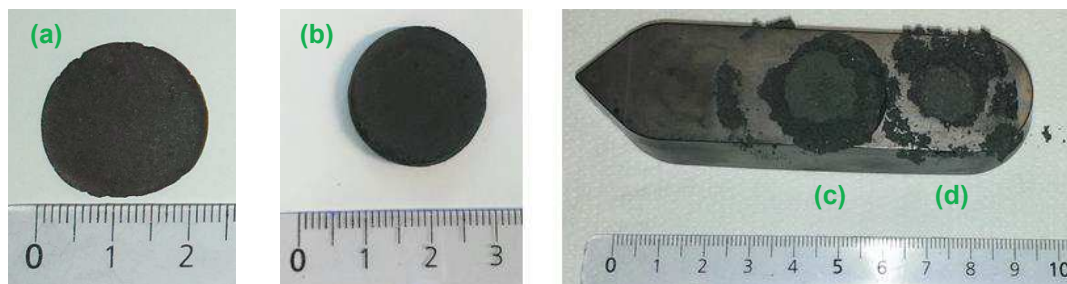


Figure 4.20 : Photographies du SiBC10_m réalisé avec 1,25 g (a), 2 g (b), 2,5 g (c) et 5 g (d) de mélange de PMMA_C et d’AHPCS_B0.1

La céramique obtenue avec 1,25 g de mélange des matériaux était trop fine après pyrolyse pour être manipulée. A l’opposé, les céramiques obtenues à partir de 2,5 g et 5 g de mélange se sont effondrées lors de la pyrolyse ; plus probablement en raison d’une inhomogénéité de compaction du mélange. Le volume occupé par le mélange dans le moule est trop important pour que l’ensemble soit compacté à une même température. Il a fallu utiliser une quantité de 2 g de mélange pour obtenir une céramique consolidée et suffisamment robuste pour être manipulée et caractérisée. La durée de pressage a aussi dû être adaptée, car contrairement aux pièces de petit diamètre, un palier de 30 min n’est pas suffisant pour obtenir un matériau robuste à la porosité homogène. Ces pressages ont été réalisés les uns après les autres sur une même journée, dans un ordre aléatoire (voir colonne « ordre de pressage »). Ainsi, deux colonnes résument les observations visuelles et au MEB ainsi que leur tenue mécanique à la manipulation.

Ainsi, le Tableau 4.10 récapitule les observations réalisées suite au pressage de pièces pendant différentes durées.

Tableau 4.10 : Effet de la durée et de l'ordre de pressage

Durée de pressage (min)	Ordre de pressage	visuel, MEB*	Tenue mécanique*	Préchauffage (120 °C) du système de compactage
150	2	+	+	Oui
90	1	-	-	Non
60	3	+	~	Oui
30	4	~	~	Oui

* + : bon comportement, - : mauvais comportement, ~ : comportement intermédiaire

Deux points importants sont notables. Premièrement, la durée de pressage a une influence, puisque la pastille ayant été pressée pendant 150 min conduit à une meilleure compaction du matériau, avec un matériau robuste et à la porosité homogène, contrairement à un pressage pendant 30 et 60 min. Deuxièmement le préchauffage du moule a une influence aussi. Un compactage sans préchauffage conduit à la destruction des pièces quel que soit le temps de compactage à la température fixée. Plusieurs essais de pressage ont été réalisés après préchauffe des pièces en Téflon pendant 150 min et les résultats sont les plus satisfaisants avec un temps de compactage de 150 min.

Suite à l'étude réalisée précédemment, les paramètres expérimentaux retenus pour la suite de l'étude ont pu être définis et sont récapitulés dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Données techniques recommandées pour la réalisation des céramiques micro-cellulaires SiBC10_m avec le moule de diamètre 28,5 mm

Quantité de matériau pressé (g)	Rapport massique PMMA_C:polymère	Température de compactage (°C)	Pression appliquée (MPa)	Durée de pressage (min)
2	80:20	120	74	150*

* après 90 min de préchauffe des pièces de pressage au préalable

Les paramètres de pyrolyse sont quant à eux identiques à ceux fixés dans l'étude précédente et détaillés en partie expérimentale : 1 °C.min⁻¹ jusqu'à 1000 °C avec palier de 2 h à cette température et refroidissement à 2 °C.min⁻¹. Un exemple de céramique obtenue est présenté sur la Figure 4.21. Les matériaux sont suffisamment robustes pour être manipulés et sont exempts de défauts apparents. Le Tableau 4.12 présente l'évolution des céramiques micro-cellulaires **SiBC10_m** obtenues avec le moule de diamètre 28,5 mm, avant et après pyrolyse.



Figure 4.21 : Céramique micro-cellulaire SiBC10_m pressée avec le moule de diamètre 28,5 mm

Tableau 4.12 : Dimensions des céramiques micro-cellulaires SiBC10_m obtenues avec moule de diamètre 28,5 mm

Pastille	Avant pyrolyse	Après pyrolyse
Masse (mg)	2000	430
Diamètre (mm)	28,5	23,1
Epaisseur (mm)	2,9	2,4
Perte de masse (%)	75,8	
Retrait volumique (%)	45,7	

Lors de la pyrolyse, un retrait volumique de 45,7 % est mesuré. La perte de masse est quant à elle très similaire (75,8 %). Malheureusement, le diamètre du **SiBC10_m** obtenu ne conduit pas à des matériaux cylindriques de diamètre 20 mm requis pour l'application. Il a donc été envisagé de réduire leur diamètre par polissage manuel, mais cette étape fragilise notablement les supports qui sont sensibles aux frottements et deviennent inutilisables.

En considérant le retrait de diamètre observé (~20 %) au cours de la pyrolyse des supports pressés avec le moule de diamètre 28,5 mm, il a été défini qu'il était nécessaire de réaliser un moule de diamètre 25,6 mm pour aboutir à des structures de diamètre 20 mm environ. Ainsi, un moule de diamètre 25,6 mm et de même configuration que le moule de diamètre 13 mm (matrice et pistons en acier inoxydable) a été conçu et usiné à l'atelier de l'IEM (Figure 4.22).



Figure 4.22 : Moule de diamètre 25,6 mm conçu

Les données de pressage utilisées précédemment avec le moule de diamètre 28,5 mm ont été mises en œuvre lors de l'utilisation du nouveau moule de diamètre 25,6 mm.

La Figure 4.23 et le Tableau 4.13 présentent l'évolution des matériaux obtenus avec le moule de 25,6 mm, avant et après pyrolyse.

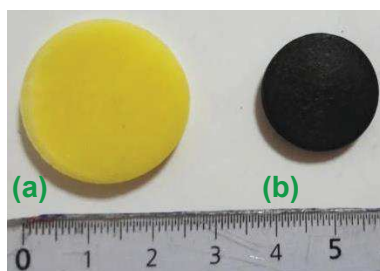


Figure 4.23 : Céramique micro-cellulaire SiBC10m pressée avec le moule de diamètre 25,6 mm, avant (a) et après (b) pyrolyse

Tableau 4.13 : Dimensions des matériaux SiBC10m avec moule de diamètre 25,6 mm

Pastille	Avant pyrolyse	Après pyrolyse
Masse (mg)	2000	403
Diamètre (mm)	25,6	19,9
Epaisseur (mm)	3,6	3,0
Perte de masse (%)	79,4	
Retrait volumique (%)	48,2	

Lors de la pyrolyse, un retrait volumique de 48,2 % est observé, ce qui est compris entre les observations faites pour les supports de petite dimension et ceux de grande dimension. La perte de masse est similaire. Ainsi, cette étude a montré qu'il était possible de produire des céramiques micro-cellulaires SiBC dans des dimensions très supérieures.

3.3.2. Caractérisation de la céramique micro-cellulaire SiBC10_m de diamètre 20 mm

Les matériaux obtenus précédemment ont été caractérisés par MEB et porosimétrie Hg afin de discuter de la reproductibilité des performances (aspect de surface et à cœur, porosité, densité) par rapport aux céramiques micro-cellulaires SiBC10_m de diamètre 10 mm.

3.3.2.1. MEB

Les micrographies MEB en Figure 4.24 présentent les aspects de surface (a) et de tranche (b) et (c) des céramiques micro-cellulaires **SiBC10_m**. La répartition des pores observée est homogène, bien que leurs tailles soient polydisperses.

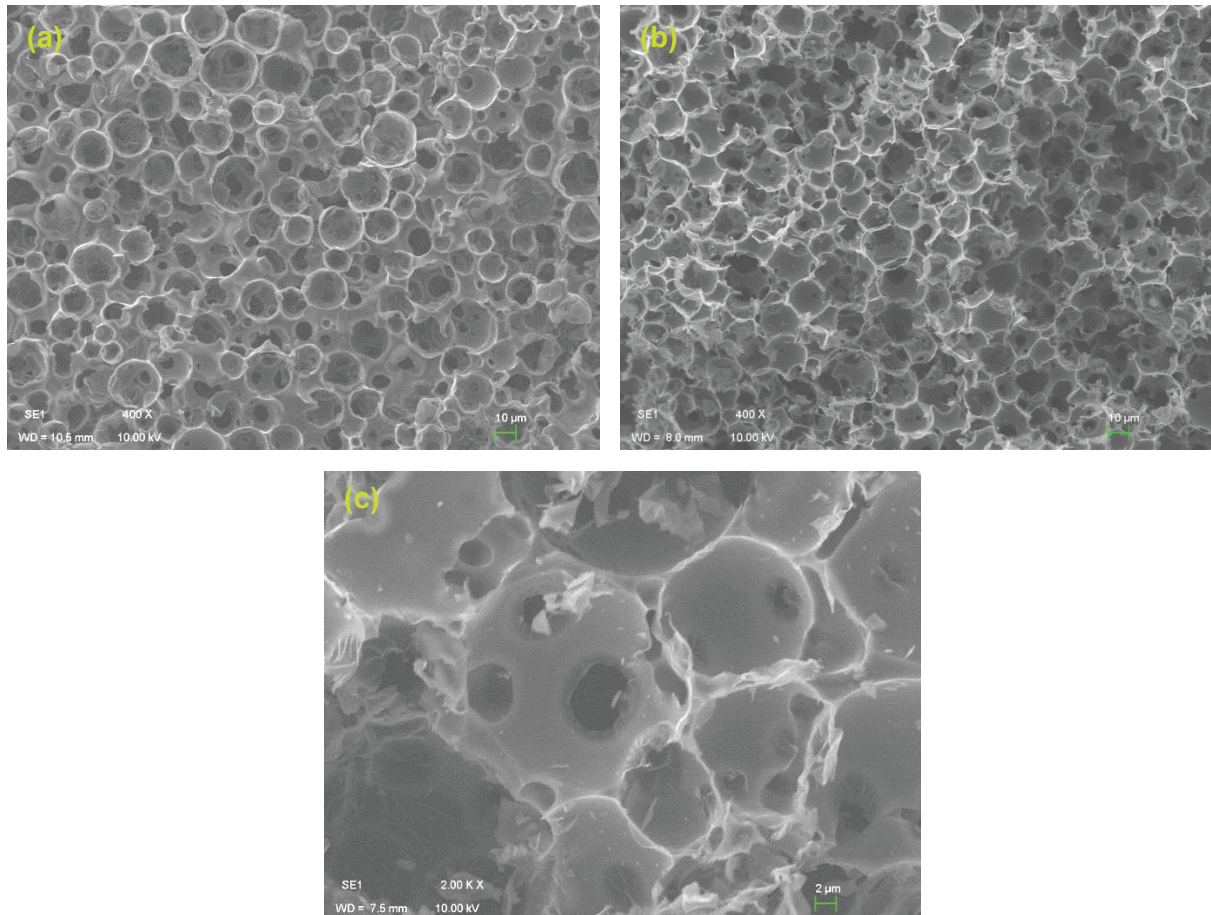


Figure 4.24 : Micrographies MEB de la céramique micro-cellulaire SiBC10_m de diamètre 20 mm : surface (a) et tranche (b)-(c)

Une micrographie MEB à fort grossissement permet de visualiser les constrictions entre les pores plus précisément (Figure 4.24(c)). Elles ont des tailles polydisperses entre 2 et 10 µm. Une caractérisation par porosimétrie Hg va permettre de comparer ces résultats et de donner des valeurs plus précises.

3.3.2.2. Porosimétrie Hg

Une caractérisation par porosimétrie Hg a permis d'obtenir la répartition des tailles de constrictions des céramiques micro-cellulaires **SiBC10_m** de diamètre 20 mm, qui sont

représentées sur la courbe montrant l'évolution de la fonction logarithmique du volume poreux cumulé en fonction du diamètre des constriction (Figure 4.25).

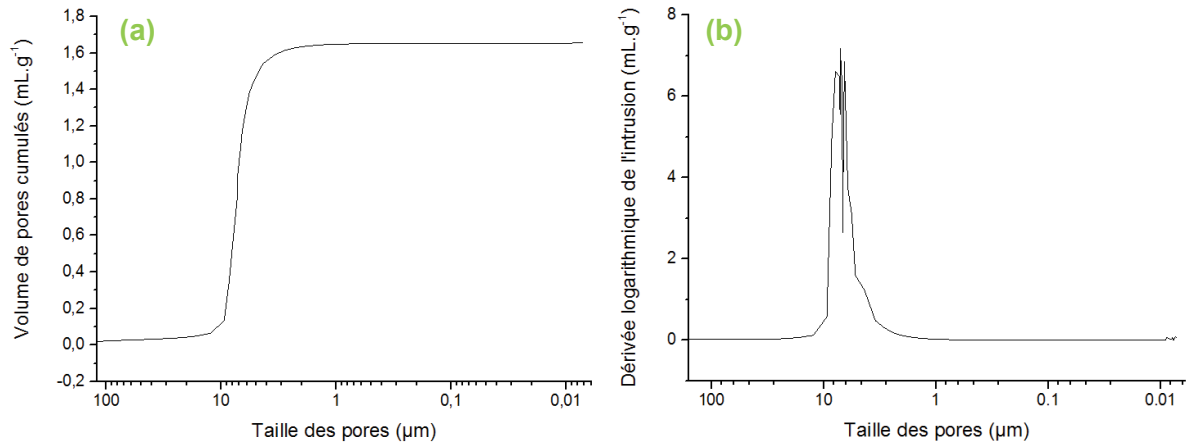


Figure 4.25 : Répartition des constriction de la céramique SiBC10_m de diamètre 20 mm : Volume de pores cumulé (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)

La courbe du volume de pores cumulé en fonction de la taille des pores (Figure 4.25a) montre une augmentation continue de l'absorption de mercure avec la diminution de la taille des constriction entre 2 et 10 μm en une étape. Sur la Figure 4.25b, les tailles (diamètres) des constriction sont réparties entre 2 et 10 μm, confirmant les observations MEB. La porosimétrie Hg donne aussi des informations sur la masse volumique et la porosité du matériau, qui sont récapitulées dans le Tableau 4.14.

Tableau 4.14 : Données de porosité et de masse volumique de la céramique SiBC10_m de diamètre 20 mm

Porosité (%)	77,2
Masse volumique dans la masse (g.cm⁻³)	0,47
Masse volumique du squelette (g.cm⁻³)	2,04

La porosité de 77,2 % est proche de la valeur attendue en considérant un rapport PMMA_C:AHPCS_B0.1 de 80:20 et est cohérente avec ce que nous avons obtenu avec les mousses élaborées à une échelle laboratoire.

3.3.2.3. Porométrie

Des essais de porométrie gaz-liquide ont été réalisés. L'essai a consisté à installer l'échantillon dans la cellule d'essai puis à l'imprégner intégralement avec de l'eau, pour

ensuite injecter de l'azote gazeux à débit croissant, tout en mesurant la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. Ces essais ont permis de déterminer la répartition des tailles de pores en surface d'une mousse **SiBC10_m** de diamètre 20 mm. Deux essais ont été réalisés pour vérifier l'ordre de grandeur de la mesure, et leurs résultats sont présentés en Figure 4.26.

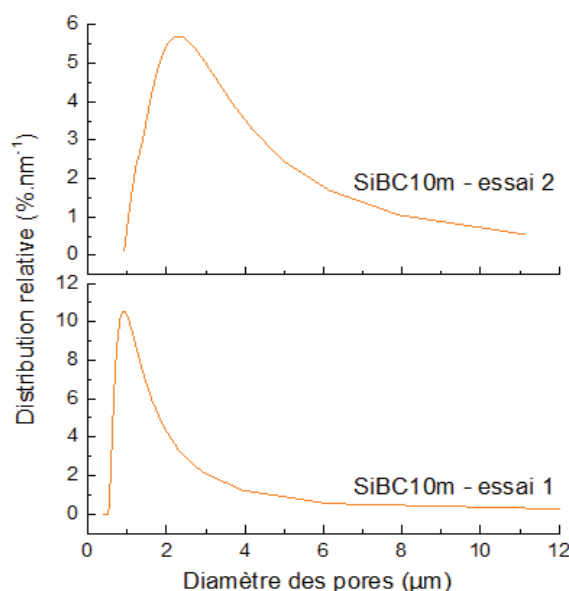


Figure 4.26 : Distribution relative de la taille des pores en surface du SiBC10_m de diamètre 20 mm pour deux essais

Comme pour la porosimétrie Hg, le matériau est assez robuste pour ne pas casser lors de la mise en place dans la cellule de mesure ou lors de la montée en pression, jusqu'à 8 bar dans le cas de ces essais. Les courbes de répartition des tailles de pores en surface sont légèrement différentes, montrant des pores en surface dont les tailles sont réparties entre 0,5 et 11 μm. Ces valeurs correspondent à la sélectivité de l'échantillon. Ce résultat est cohérent avec les résultats de porosimétrie Hg et les observations MEB.

3.4. Conclusions

Cette étude a montré qu'il était possible de reproduire les propriétés de céramiques micro-cellulaires de petit diamètre (10 mm) à un plus grand diamètre (20 mm). Ces matériaux ont une porosité très importante qui les rend adéquates pour des applications en filtration. Elles sont suffisamment robustes pour être manipulées et offrent des propriétés d'usage intéressantes pour l'application visée. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier le comportement à haute température des matériaux élaborés précédemment que ce soit sous forme de poudre et de monolithes denses et macroporeuses.

4. COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES MATERIAUX SIBC SOUS FORME DE POUDRE ET DE CERAMIQUE MICRO-CELLULAIRES

4.1. Introduction

Dans cette partie, le comportement à haute température ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) des céramiques SiBC traitées sous argon à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dénommées **SiBC10_x** (_x étant _p pour poudre et _m pour macroporeux) a été étudié. Celles-ci ont subi des traitements thermiques jusqu'à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ voire $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans certains cas et à chaque température, le matériau a été caractérisé. Ces matériaux sont dénommés SiBCY, Y étant les deux premiers chiffres de la température à laquelle il a été exposé, e.g. 12 pour $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les matériaux obtenus seront respectivement nommés **SiBC11_x**, **SiBC12_x**, **SiBC13_x**, **SiBC14_x**, **SiBC15_x** et **SiBC16_x** (_x p pour poudre et m pour macroporeux). Des caractérisations par ATG du matériau **SiBC10_m** ont tout d'abord été menées. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur la même composition élaborée à la même température sous forme de poudre, i.e., **SiBC10_p**. Ensuite, des caractérisations par DRX et spectroscopie Raman ont été conduites sur le matériau **SiBCY_p** ($Y = 10 \rightarrow 16$), alors que des observations MEB, et des mesures de porosimétrie Hg, de compression, d'analyse élémentaire et de BET ont été réalisées sur le matériau **SiBCY_m** ($Y = 10 \rightarrow 15$).

4.2. Résultats des caractérisations

4.2.1. Analyses thermogravimétriques

Les courbes d'ATG des échantillons **SiBC10_m** et **SiBC10_p** produites sous argon (Ar) jusqu'à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentées en Figure 4.27. Cette figure met clairement en évidence l'influence de la texture, i.e. porosité, sur la stabilité thermique de la phase SiBC comme elle a déjà été mise en évidence pour la composition SiBCN [17]. Un début de perte de masse de l'échantillon vers $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les deux échantillons est noté, puis de façon plus importante à partir de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la céramique micro-cellulaire **SiBC10_m**. Le profil de perte de masse de l'échantillon **SiBC10_p** est très semblable au SiC obtenu à partir de l'AHPCS dans les mêmes conditions de pyrolyse et sous forme de poudre également [18]. La perte de masse finale est inférieure pour l'échantillon **SiBC10_p** démontrant sa meilleure stabilité thermique à haute température. Une perte de masse de 5,5 % est mesurée à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'échantillon **SiBC10_m**. Elle reste limitée en comparaison notamment avec les mêmes structures dans la

composition SiBCN [19]. En effet dans notre cas il n'y a pas de carboréduction de la phase nitrure de silicium, qui est absente dans notre système.

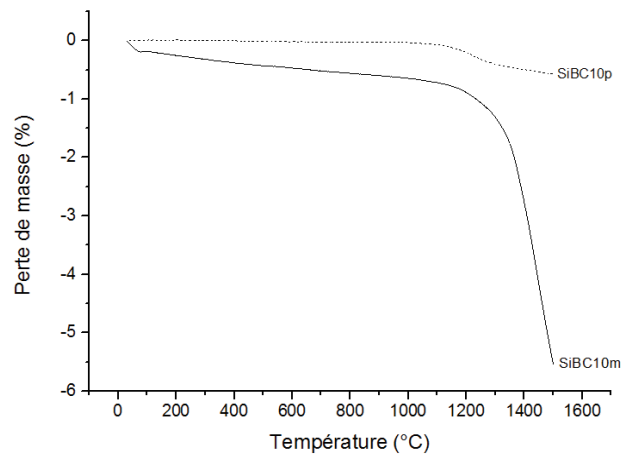


Figure 4.27 : Courbes ATG haute température des échantillons SiBC10p et SiBC10m lors de leur traitement jusqu'à 1500 °C sous argon

A cet instant de l'analyse, il est complexe de discuter de cette différence relativement marquée. Par conséquent, des caractérisations complémentaires ont été réalisées pour nous aider à comprendre le comportement à haute température des céramiques micro-cellulaires.

4.2.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons pyrolysés à différentes températures sont présentés en Figure 4.28. Ils confirment la cristallisation de SiC à des températures supérieures à 1000 °C. Les matériaux ont été volontairement traités thermiquement à 1600 °C pour cette étude afin d'identifier les phases β et α du SiC à cette température.

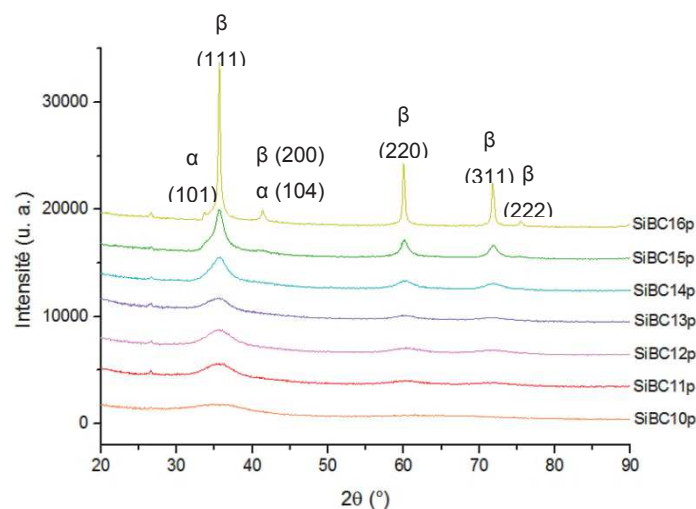


Figure 4.28 : Comparaison DRX des échantillons SiBCYp (Y = 10→16)

En détail, ces diffractogrammes montrent que l'on a :

- un matériau amorphe à 1000 °C,
- un début de cristallisation marqué dès 1400 °C avec un début d'apparition de la phase β -SiC, dont l'intensité augmente en fonction de la température de pyrolyse,
- une phase cristallisée β -SiC à 1600 °C et un début d'apparition de la phase cristallisée α -SiC, qui correspond à un défaut d'empilement dans la phase β -SiC [82].

4.2.3. Spectroscopie Raman

La Figure 4.29 présente les spectres obtenus en spectroscopie Raman des échantillons analysés en diffraction RX.

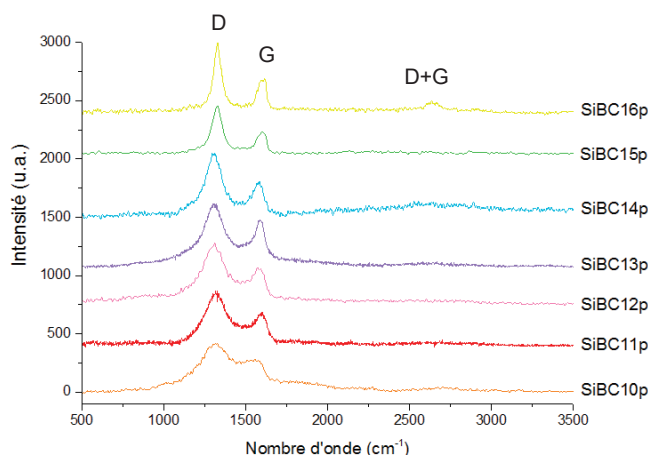


Figure 4.29 : Spectres Raman des échantillons SiBCY_p (Y = 10→16)

Ce spectre ne traduit pas la présence de nouvelles bandes autres que celles identifiées à 1350 cm⁻¹ (mode D) et 1580 cm⁻¹ (mode G) correspondant au carbone libre dans le matériau après pyrolyse à 1000 °C (**SiBC10_p**). Néanmoins, les pics deviennent de plus en plus distincts lorsque la température de pyrolyse augmente, traduisant une meilleure organisation du carbone. Pour le matériau **SiBC16_p**, une bande vers 2700 cm⁻¹ est attribuée au mode D+G. L'absence des bandes attribuées au SiC cristallisé entre 800 et 1000 cm⁻¹ est notée.

4.2.4. Analyse élémentaire de la céramique SiBC15_p

La quantité de chaque élément présent dans la céramique **SiBC15_p** a été mesurée par microsonde de Castaing et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.15 : Analyse élémentaire de la céramique SiBC15_p pyrolysée à 1500 °C

Echantillon		Si	C	O	Formule empirique
SiBC15 _p	%m	60,3	33,4	6,3	$\text{Si}_{1,00}\text{C}_{1,29}\text{O}_{0,18}$
	%at	40,4	52,2	7,4	

Comme pour l'analyse élémentaire du polymère **AHPCS_B0.1** (Tableau 4.2) et de la céramique **SiBC10_p** (Tableau 4.3), un excès de carbone est identifié (11,8 %at). Une quantité non négligeable d'oxygène est identifiée, provenant du précurseur moléculaire essentiellement.

4.2.5. Caractérisations MEB

Des caractérisations MEB ont été effectuées sur les échantillons **SiBC10_m**, **SiBC13_m** et **SiBC15_m**. Les micrographies correspondantes sont présentées sur la Figure 4.30.

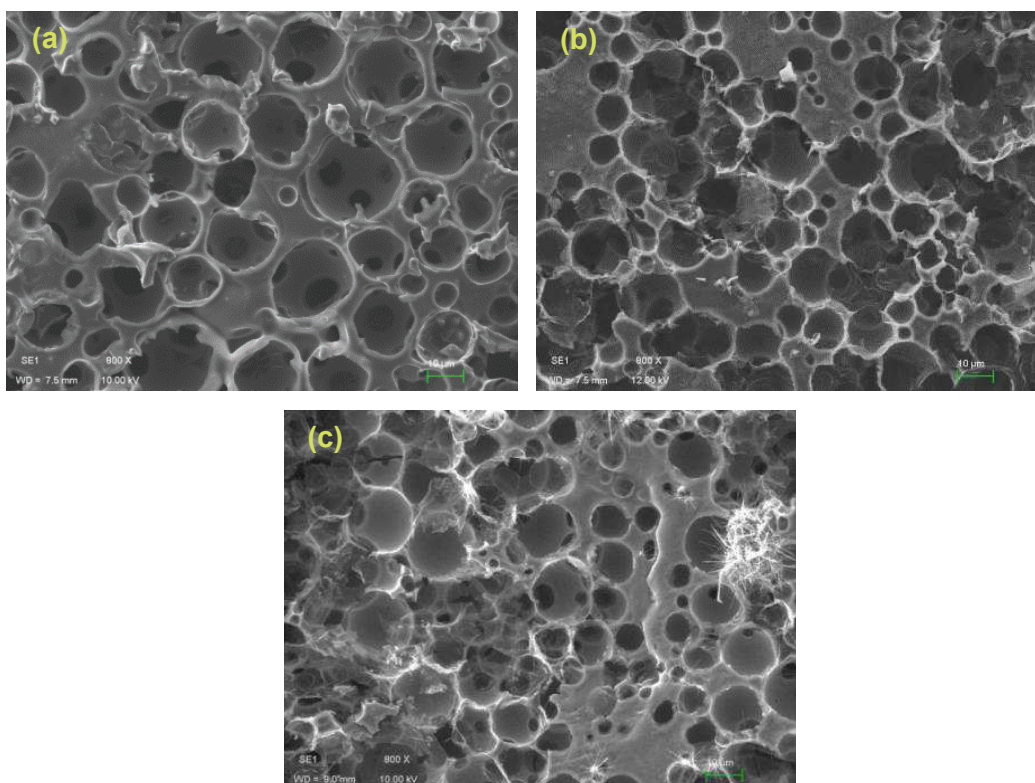


Figure 4.30 : Micrographie MEB des échantillons SiBC10_m (a), SiBC13_m (b), SiBC15_m (c)

Les micrographies MEB montrent que le matériau ne s'est pas effondré lors des traitements thermiques à haute température et que la répartition de la porosité ainsi que son

interconnectivité sont conservées. Les mousses sont par conséquent stables en température. Par ailleurs, il n'y a pas de changement de la taille des pores ce qui confirme la bonne stabilité des céramiques micro-cellulaires. Néanmoins, une formation importante de fils (ou *whiskers* en anglais) dans les pores des matériaux traités thermiquement à 1500 °C est observée. Ces *whiskers* sont observés également dans les matériaux SiBCN et sont principalement composés de SiC [17],[19]. Ils apparaissent à haute température suite à la carboréduction du nitrure de silicium facilitée dans les matériaux poreux. Cependant, ici, il n'y a pas de phase de nitrure de silicium présente dans les matériaux ce qui exclut sa carboréduction. Les analyses élémentaires du matériau SiBC traité à 1000 °C rendait compte d'une présence non négligeable d'oxygène (environ 6 %). Cet oxygène est probablement lié au silicium sous forme de silice et le traitement haute température pourrait provoquer sa décomposition selon la réaction $2\text{SiO}_2 (\text{s}) \rightarrow 2\text{SiO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$. Le SiO (g) formé réagit alors avec le carbone libre identifié par spectroscopie Raman pour former SiC selon la réaction $2\text{SiO} (\text{g}) + 4\text{C} (\text{s}) \rightarrow 2\text{SiC} (\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$. La présence d'une porosité conséquente et interconnectée facilite les chemins de diffusion pour SiO améliorant sa cinétique de carboréduction pour former les *whiskers* de SiC par réaction solide-gaz. Une étude de la décomposition du mélange PMMA + AHPCS_B0.1 réalisée par E. Diz Acosta dans le cadre du projet CAPES-CNPq (Porteur du projet: S. Bernard) permettra d'interpréter précisément la formation des whiskers de SiC. La volatilisation de SiO couplée à un départ d'espèces volatiles (CO) occasionne une perte de masse comme identifié par ATG haute température. Comme dans les poudres il n'y a pas de porosité, la diffusion du SiO est rendue plus compliquée et la formation de *whiskers* SiC n'est donc pas observée. Les mousses SiBC sont donc stables jusqu'à 1400 °C; température à partir de laquelle des réactions de carboréduction sont initiées.

4.2.6. Porosimétrie mercure (Hg)

Les résultats de porosimétrie Hg sont donnés dans le Tableau 4.16. Les courbes des matériaux **SiBC10_m**, **SiBC12_m**, **SiBC13_m** et **SiBC15_m** sont présentées sur la Figure 4.31.

Tableau 4.16: Données de porosimétrie Hg

Matériau	SiBC10 _m	SiBC12 _m	SiBC13 _m	SiBC15 _m
Porosité (%)	73,4	71,5	71,6	70,5
Masse volumique du squelette (g.cm ⁻³)	1,9	1,8	2,1	1,5

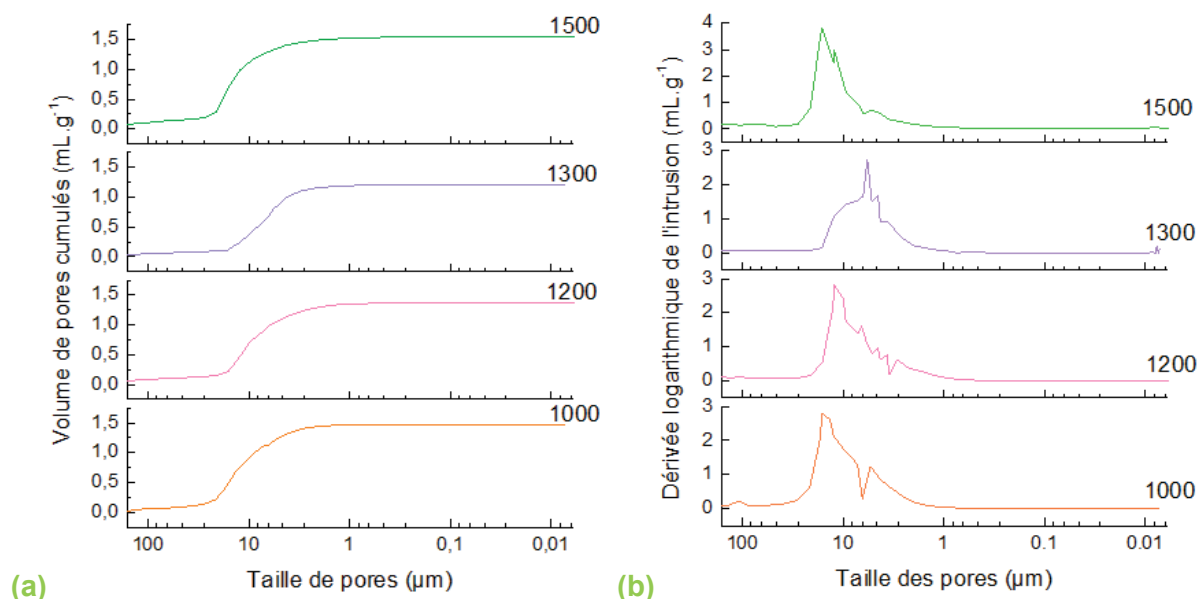


Figure 4.31 : Répartition des diamètres de constriction des échantillons SiBCY_m ($Y = 10 \rightarrow 15$) obtenue en porosimétrie Hg : Volume de pores cumulés (a) et dérivée logarithmique de l'intrusion (b)

Les données de porosité et de masse volumique du squelette obtenues en porosimétrie Hg sur les échantillons SiBC12_m , SiBC13_m et SiBC15_m sont proches à celles obtenues pour l'échantillon SiBC10_m . Aussi, les courbes montrant la répartition des diamètres des constriction ne montrent pas de changement particulier des tailles des pores suivant les matériaux. Ce dernier point confirme les observations faites en MEB : la température de pyrolyse, tout comme la formation de *whiskers* SiC ne semble pas affecter la taille des pores ou des constriction ainsi que la porosité générale des matériaux.

4.2.7. Adsorption de gaz (BET)

Des analyses d'adsorption de gaz par la technique Brunauer- Emmett- Teller (BET) ont été réalisées, pour obtenir les données de surface spécifique et la présence éventuelle de micro- et méso-porosités suite à la volatilisation de la silice et aux réactions de carboréduction identifiées lors des observations MEB.

La Figure 4.32 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux SiBC12_m et SiBC15_m .

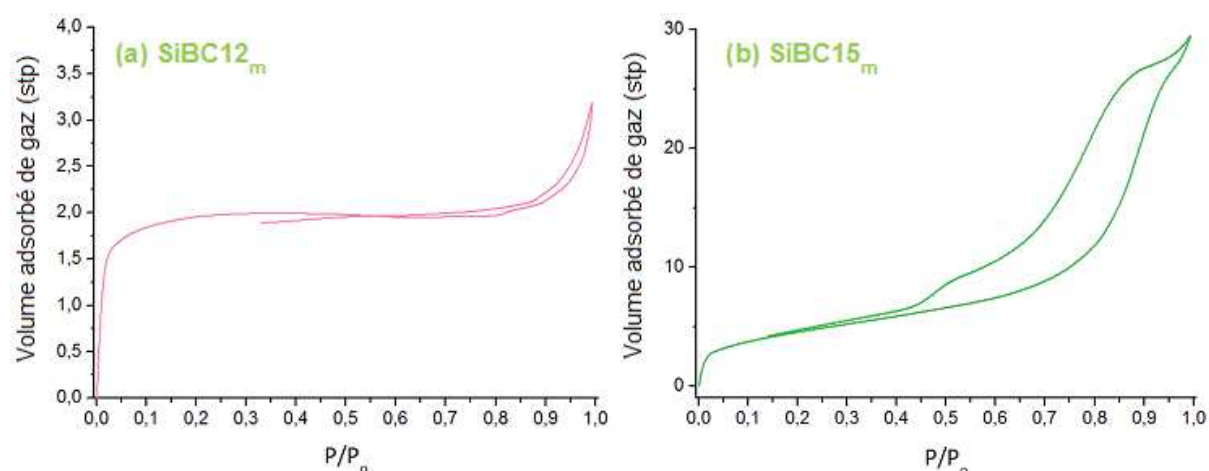


Figure 4.32 : Volumes adsorbés de gaz pour les matériaux **SiBC12_m** (a) et **SiBC15_m** (b)

Les profils des isothermes enregistrés pour les deux échantillons sont très distincts ce qui démontre que l'augmentation de la température de traitement thermique de 1200 à 1500 °C affecte l'organisation mésoscopique du matériau. En se basant sur la classification IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption [20],[21], l'isotherme d'adsorption de l'échantillon **SiBC12_m** est plutôt de type I caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. L'isotherme d'adsorption de l'échantillon **SiBC15_m** est de type II caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Contrairement à l'isotherme de l'échantillon **SiBC12_m**, l'isotherme de l'échantillon **SiBC15_m** montre une boucle d'hystérésis dans le domaine de pressions relatives 0,2 – 1,0. Elle est de type H3 qui pourrait être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide. Elle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie mais l'échantillon **SiBC15_m** voit sa surface spécifique (16,9 m².g⁻¹) augmenter de 60 % par rapport à celle de l'échantillon **SiBC12_m** qui a une surface spécifique de 6,7 m².g⁻¹. Cette augmentation peut être causée par le départ de SiO et de CO de l'échantillon à haute température en raison de la volatilisation de la silice puis de la carboréduction de SiO.

4.2.8. Tests de compression

Des essais de compression ont été réalisés sur les supports macroporeux **SiBC10_m**, **SiBC13_m** et **SiBC15_m** et les résultats sont récapitulés dans la Figure 4.33.

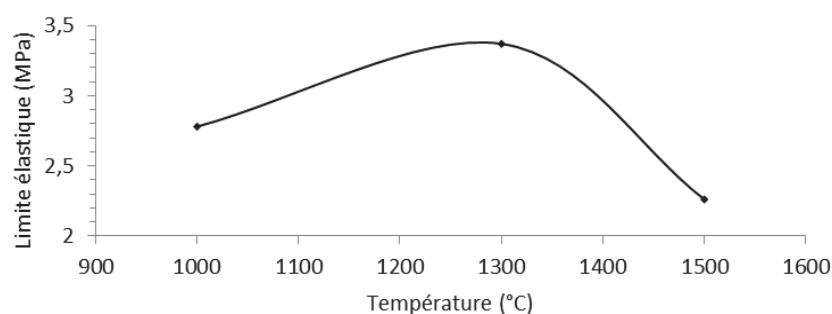


Figure 4.33 : Résultats des tests de compression en fonction de la température de traitement thermique

Les valeurs de compression augmentent légèrement avec l'élévation de la température de traitement thermique jusqu'à 1300 °C. La limite élastique s'effondre après un traitement thermique au-dessus de 1300 °C sans doute en raison des réactions identifiées précédemment.

4.3. Conclusion

L'objectif de cette partie était d'étudier le comportement haute température des céramiques micro-cellulaires SiBC traitées sous argon à 1000 °C, jusqu'à des températures de 1600 °C. La diffraction des rayons X a identifié un matériau amorphe à 1000 °C et un matériau cristallin au-delà de 1500 °C. Le MEB a mis en avant la présence de *whiskers* SiC formés par une réaction de carboréduction du SiO, issu de la décomposition de la silice présente dans le matériau à plus basse température. L'ATG montre une perte de masse à partir de 1200 °C, devenant importante à partir de 1400 °C, et qui pourrait correspondre au dégagement d'espèces volatiles dû à cette réaction de carboréduction. Ce résultat a été corrélé aux essais de compression et de BET. En effet, la formation de *whiskers* à 1500 °C augmente la surface spécifique, tout en diminuant la limite élastique du matériau.

Cette étude de cristallinité a permis de mettre en avant le matériau pyrolysé à 1300 °C, **SiBC13_m**, qui montre les meilleures propriétés physico-chimiques. Ainsi, il a été sélectionné pour être mis en œuvre dans des essais de vieillissement, qui sont présentés au chapitre 5.

5. ELABORATION DES COUCHES SELECTIVES

5.1. Validation du caractère porogène du PMMA élaboré

Pour réaliser les couches sélectives, du PMMA (**PMMA_D** et **PMMA_E**) sous forme de billes de plus faible diamètre (1,5 μm et 300 nm respectivement) a été élaboré par polymérisation en dispersion et en émulsion, comme présenté au chapitre 3. Ces billes de PMMA sont mélangées à d'autres composés (**AHPCS_B0.1** et toluène) pour préparer une barbotine, qui est alors déposée sous forme d'un revêtement avant l'étape de pyrolyse sur la céramique microcelulaire **SiBC10_m** dont la réalisation a été décrite au paragraphe 3.3 et qui est par conséquent utilisée comme support.

Tout d'abord et afin de rendre compte du diamètre des pores qui seront obtenus, le **PMMA_D** a été mélangé à l'**AHPCS_B0.1**. Le mélange a alors été pressé pour former une pastille qui est ensuite pyrolysée selon les paramètres définis au paragraphe 3.3.1. La Figure 4.34 montre une micrographie MEB de la céramique obtenue qui présente une certaine porosité, ce qui valide l'utilisation du **PMMA_D** comme agent porogène pour la réalisation de couches sélectives et qui permet d'atteindre des diamètres de pores d'environ 700 nm.

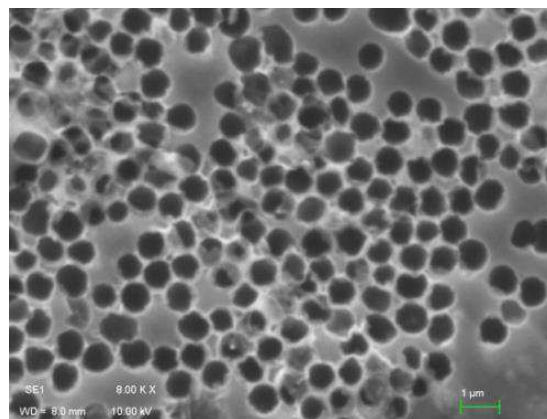


Figure 4.34 : Micrographie MEB d'un support obtenu par compactage de l'AHPCS_B0.1** avec le **PMMA_D****

5.2. Préparation de la barbotine

Pour élaborer les couches sélectives, la voie humide a été choisie, qui nécessite la réalisation d'une barbotine. Pour réaliser cette dernière, nous avons utilisé le polymère **AHPCS_B0.1** dans l'objectif d'obtenir un matériau de même composition pour le support et les couches sélectives. L'**AHPCS_B0.1** a été utilisé tel qu'il est obtenu après l'addition du BDMS sur l'**AHPCS** en solution, sans extraire le solvant. Dans la suite, ce polymère en

solution sera nommé **AHPCS_B0.1_L** alors que le même séché, donc sous forme de poudre, sera noté **AHPCS_B0.1_S**. Lors de cette synthèse, le rapport volumique AHPCS:toluène a été volontairement fixé à 1:10 pour des simplicités de calculs pour la suite. Ensuite, le polymère a été mélangé au PMMA élaboré (**PMMA_D** ou **PMMA_E**) avec éventuellement un excès de toluène (solvant). La barbotine a ensuite été déposée par la technique dite de *dip-coating* sur le support macroporeux réalisé après pressage, puis a été pyrolysée à 1000 °C.

La complexité de la réalisation de la barbotine est de trouver les paramètres permettant de déposer une couche d'épaisseur désirée (1 à 20 µm idéalement), homogène et à porosité interconnectée après pyrolyse.

Plusieurs paramètres sont rentrés en compte dans la réalisation de la barbotine :

- les quantités d'**AHPCS_B0.1_L**, de PMMA (**PMMA_D** ou **PMMA_E**) et de toluène. Pour fixer ces paramètres, les résultats précédents ont été utilisés. En effet, pour la réalisation du support, le meilleur rapport PMMA:**AHPCS_B0.1_S** devait être fixé à 80:20. Pour la barbotine, le rapport PMMA:**AHPCS_B0.1_L** a été varié dans cet ordre de grandeur, entre 80:20 et 85:15. Le pourcentage de toluène dans le mélange a été varié entre 55 % et 95 %.
- la durée de mélange, entre 1 h et 24 h.
- le dépôt sur support cru (pressé à 120 °C) ou pyrolysé à 400 °C. Ce dernier point a été considéré, car après pressage, le support ne comporte pas de porosité, ce qui peut empêcher la bonne accroche de la barbotine déposée, et le décollement de celle-ci lors de la pyrolyse. Ainsi, les dépôts ont aussi été réalisés sur des supports pyrolysés à 400 °C, car le PMMA se décompose autour de 400 °C. Ceci est confirmé grâce à la micrographie MEB d'une pastille pressée avec des rapports massiques PMMA:**AHPCS_B0.1_S** de 80:20 puis pyrolysée à 400 °C, où les pores sont ouverts et interconnectés (Figure 4.35).

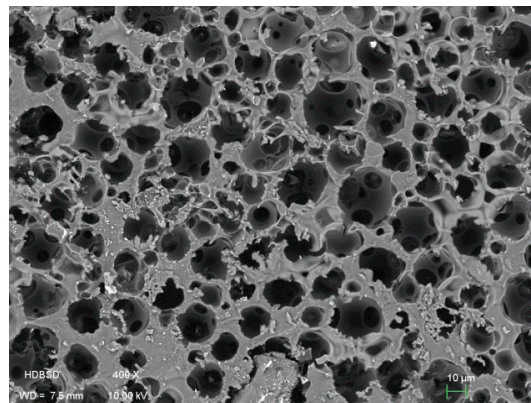


Figure 4.35 : Micrographie MEB d'une pastille pressée avec des rapports massiques PMMA_C:**AHPCS_B0.1_S** de 80:20 puis pyrolysée à 400 °C

Le Tableau 4.17 récapitule les compositions ayant été testées avec le **PMMA_D**, en ayant fait varier les paramètres rentrant en compte dans la réalisation de la barbotine cités plus haut.

Tableau 4.17 : Composition des barbotines réalisées avec le PMMA_D

Référence d'essai	Rapport PMMA_D:AHPCS_B0.1 _L	%m de toluène	Durée de mélange (h)	Support
Essai A	80:20	65	2	cru
Essai B	80:20	65	2	pyrolysé à 400 °C
Essai C	80:20	65	24	cru
Essai D	80:20	65	24	pyrolysé à 400 °C
Essai E	80:20	75	2	cru
Essai F	80:20	75	2	pyrolysé à 400 °C
Essai G	80:20	85	2	cru
Essai H	80:20	85	2	pyrolysé à 400 °C
Essai I	80:20	85	24	cru
Essai J	80:20	85	24	pyrolysé à 400 °C
Essai K	80:20	90	24	cru
Essai L	80:20	90	24	pyrolysé à 400 °C

Plusieurs observations ont été faites lors de la réalisation de la barbotine :

- pour les essais avec une teneur importante de toluène (90 %), la barbotine, trop diluée dans le toluène, altérerait le support en le désagrégeant.
- pour des pourcentages de toluène de 75 et 65 %, et un mélange de 2 h, la barbotine était relativement épaisse, néanmoins toujours malléable et déposable. La barbotine avec 85 % de toluène était plus liquide et donc plus facile à déposer.
- pour les essais dont le mélange a été maintenu 24 h avant d'être déposé, une décantation était observée.
- si l'agitation du mélange est arrêtée, la phase contenant le PMMA précipitait, ce qui montre que ce dernier n'est pas soluble dans le toluène.

5.3. Caractérisation des dépôts après pyrolyse

Après avoir déposé les barbotines sur les supports, l'ensemble a été pyrolysé à 1000 °C sous argon, puis caractérisé par MEB.

5.3.1. Dépôts réalisés avec le PMMA_D

Comparativement aux autres essais, l'essai A a montré les meilleurs résultats, présentés sur les micrographies MEB en Figure 4.36.

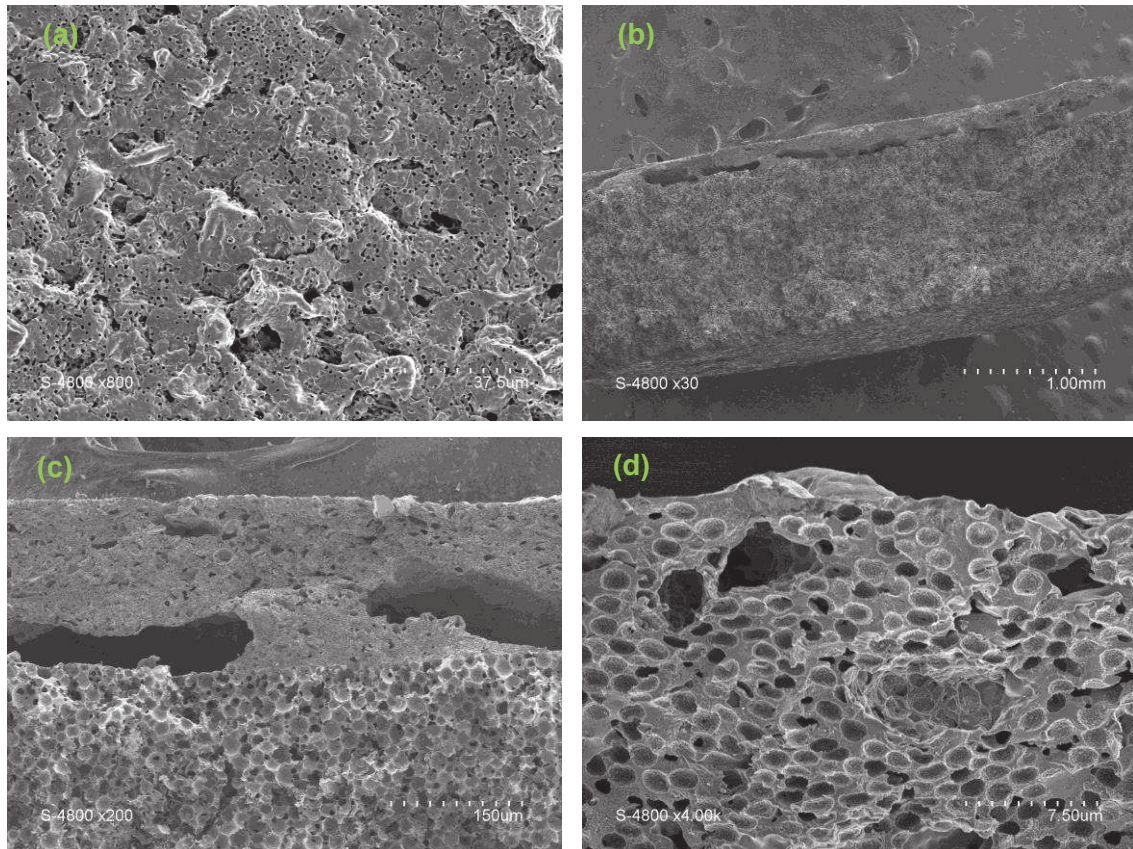


Figure 4.36 : Micrographies MEB de l'essai A : surface (a) et tranche (b) (c) (d) de la pièce obtenue après pyrolyse à 1000 °C

Le dépôt est uniforme sur la surface du support (contrairement aux essais I et D) et adhérent (contrairement à l'essai J). Il ne s'est pas non plus effondré lors de la pyrolyse (contrairement aux essais G et H), bien que l'épaisseur déposée soit trop importante (100 µm) par rapport à celle visée (max. 20 µm).

Les pores causés par la décomposition des billes de PMMA sont nettement visibles, mais des pores de tailles plus importantes sont également visibles (environ 10 fois plus grands), qui peuvent être attribués aux agglomérats restant dans la poudre de PMMA, comme vu au chapitre 3 (§3.2.2). Une solution pour pallier ces gros pores serait d'utiliser un tamis avec des trous de 2 µm, mais le plus fin que nous ayons à disposition était de 15 µm. Des plus grosses zones de porosités proches de l'interface support/dépôt sont aussi présentes, et pourraient être formées par les dégagements gazeux engendrés lors de la pyrolyse. De plus,

les pores ne sont pas interconnectés. Par conséquent, il faudrait donc augmenter le rapport **PMMA_D:AHPCS_B0.1_L**.

Toutes les observations réalisées sont discutées au paragraphe 5.4, et nous avons utilisé ces résultats pour également faire des essais avec le **PMMA_E**.

5.3.2. Dépôts obtenus avec le **PMMA_E**

Suite aux résultats obtenus avec le **PMMA_D**, le rapport **PMMA_E:AHPCS_B0.1_L** a été fixé à 85:15 pour viser une interconnectivité des pores, et la durée d'agitation du mélange a été limitée à 1 h. Par ailleurs, la majorité des essais a été faite sur un support cru plutôt que pyrolysé à 400 °C ; ce dernier n'ayant pas montré d'avantage comme support par rapport à la pastille crue. Le Tableau 4.18 récapitule les compositions de barbotines ayant été testées avec le **PMMA_E**.

Tableau 4.18 : Composition des barbotines réalisées avec le **PMMA_E**

	%m de toluène	Support
Essai M	55	cru
Essai N	55	pyrolysé à 400°C
Essai O	65	cru
Essai P	75	cru
Essai Q	85	cru

Hormis la barbotine avec 85 % de toluène, liquide, les autres barbotines étaient légèrement épaisses, néanmoins plus facilement malléables que celles réalisées avec le **PMMA_D**. Ce peut être dû soit à la taille des billes de PMMA, plus petites pour le **PMMA_E**, soit à la durée du mélange, maintenue 1 h seulement pour les essais avec le **PMMA_E**. Plusieurs observations peuvent être faites :

- augmenter le pourcentage de toluène permet la réalisation de dépôt moins épais, mais augmente la quantité de fissures observées en surface des supports
- lors du dépôt sur support pyrolysé à 400 °C, ce dernier semble plus fragile et facilement friable. Lors de la pyrolyse à 1000 °C après dépôt, il semblerait que le dépôt ait bien adhéré au support, mais que lors de la pyrolyse, le dépôt se soit rétracté, « déchirant » avec lui une épaisseur du support.

Les meilleurs résultats sont attribués à l'essai O, qui a été réalisé avec 65 % de toluène, et sont présentés en Figure 4.37.

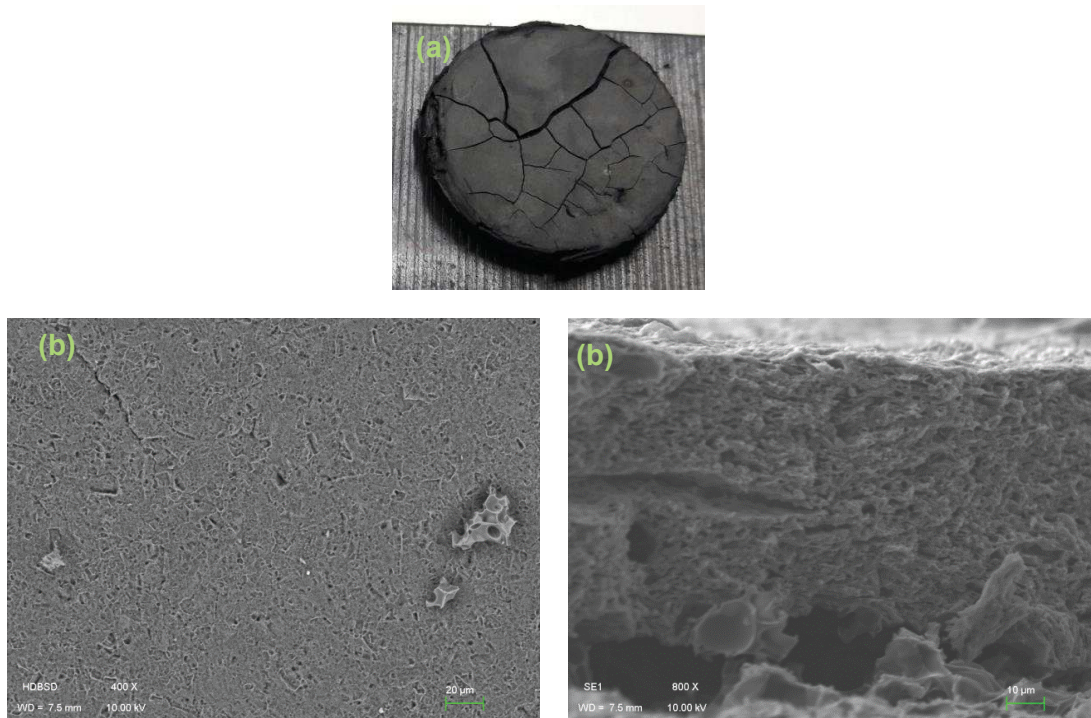


Figure 4.37 : Photographie (a) et micrographie MEB (b) (c) de la pièce obtenue après pyrolyse lors de l'essai O

La photographie (Figure 4.37(a)) montre un dépôt réparti sur l'ensemble de la surface de la pièce, avec néanmoins une quantité importante de fissures. Ceci confirme que le retrait volume du dépôt est plus important que celui du support. Sur les micrographies MEB (Figure 4.37(b)), un dépôt homogène d'une épaisseur d'environ 70 µm est observé, plus importante que l'ordre de grandeur visé. A cette échelle il est difficile de déterminer l'interconnexion des pores, mais il semblerait que leur masse volumique soit assez importante. Les 3 gradients de pores observés lors de l'essai A sont présents également.

5.4. Discussions et perspectives

Pour la réalisation de la barbotine, l'**AHPCS_B0.1** a été mis en œuvre pour que le matériau (et son comportement) soit identique à celui du support. En effet, nous avons mis en avant au début de ce chapitre les dégradations thermiques progressives de l'**AHPCS** et de l'**AHPCS_B0.1**, toutes les deux différentes puisque l'on observait une perte de masse de respectivement 27 % et 8 %. Il semble donc important d'avoir un matériau de barbotine identique à celui du support, pour que le retrait surfacique soit le même. En raison de la grande quantité de PMMA ajoutée, le toluène est nécessaire pour obtenir une barbotine plus ou moins visqueuse.

D'une manière générale, la durée de mélange a donné de meilleurs résultats lorsqu'elle était maintenue 1 h ou 2 h, plutôt que 24 h. La réaction ayant lieu sous atmosphère inerte pour ne pas altérer l'**AHPCS_B0.1**, une explication à ce phénomène pourrait être une légère réactivité du PMMA avec ce dernier ou le toluène, influençant la texture et la viscosité de la barbotine.

Le dépôt sur supports crus a lui aussi montré ces avantages comparativement à ceux pyrolysés à 400 °C. Les résultats obtenus avec le **PMMA_E** sont dans l'ensemble meilleurs et plus homogènes que ceux obtenus avec le **PMMA_D**. Le matériau étant de la même composition, cette différence est attribuée au pourcentage de PMMA par rapport à l'**AHPCS_B0.1_L**. Il semblerait donc qu'un rapport PMMA:**AHPCS_B0.1_L** de 85 :15 soit la solution à une meilleure interconnexion des pores et à un meilleur maintien du matériau.

La quantité de toluène a une influence sur la texture de la barbotine, plus ou moins liquide, et donc sur l'épaisseur déposée sur le support. Une quantité trop importante de toluène (90 %) dégrade le support lors du dépôt en le dissolvant, rendant alors le dépôt impossible. Au contraire, pour les taux de toluène moins importants (65 %), la barbotine était très épaisse, rendant délicate la formation d'une couche d'épaisseur visée (inférieure à 20 µm).

Sur l'ensemble des résultats, la problématique récurrente est un retrait surfacique du dépôt différent de celui du support, qui se traduit par des fissures ou des déformations telles que des décollements et des recourbements. En effet, la barbotine contient du toluène afin d'avoir une viscosité adaptée à son dépôt, qui se vaporise complètement pendant la pyrolyse. Ainsi, pour une surface identique entre le dépôt et le support, une quantité plus importante de matériau dans le support est dégradée, augmentant le retrait surfacique. La présence de toluène pour avoir une phase liquide étant nécessaire, il semble qu'avoir recours à l'**AHPCS_B0.1** ne soit pas la solution adaptée. Pour pallier cette difficulté, la synthèse d'un polymère liquide avec un taux de bore plus faible que celui de l'**AHPCS_B0.1**

[1] devrait nous affranchir de l'utilisation de toluène. Cependant le rendement céramique sera plus faible et par conséquent, le retrait surfacique plus important.

Une autre solution pourrait être l'ajout de particules réactives à l'AHPCS comme des particules de bore. En effet, A. Ballesterro a montré dans ces travaux [5] que l'ajout de particules de bore (BP) sous forme de poudre à l'AHPCS, à un rapport AHPCS:BP de 0.25, permettait un rendement céramique de 92 %, identique à celui de l'**AHPCS_B0.1**. Augmenter le taux de BP, ou coupler l'ajout de BP à celui de bore sous forme de borane, pourrait être une solution pour encore augmenter le rendement céramique dans le même objectif que précédemment.

6. CONCLUSION

L'élaboration de céramiques micro-cellulaires de type SiBC, comme support, induit de nombreuses étapes intermédiaires qui ont toutes été caractérisées dans ce chapitre.

Une étude de la transition du précurseur AHPCS au polymère **AHPCS_B0.1** a montré que la réaction d'hydroboration réalisée est totale, faisant intervenir les groupements allyles de l'AHPCS et les liaisons B-H du borane. Cette hydroboration n'est pas régio-sélective. La transition du polymère **AHPCS_B0.1** vers le matériau SiBC a été étudiée par des caractérisations des matériaux à des températures intermédiaires lors de pyrolyse. Le matériau est amorphe, avec néanmoins du carbone libre après pyrolyse à 1000 °C sous argon. Cette étude a aussi permis de mettre en avant l'intérêt de l'ajout de bore, qui permet une augmentation sensible du rendement céramique de l'AHPCS, sans pour autant avoir d'influence sur la densité du matériau final. L'étude de la composition du mélange PMMA + AHPCS_B0.1 sera étudiée par E. Diz Acosta dans le cadre du projet CAPES-CNPq (Porteur du projet: S. Bernard).

Grâce à l'ajout de PMMA au polymère **AHPCS_B0.1** selon un rapport massique PMMA:**AHPCS_B0.1** = 80:20 puis au pressage à chaud du mélange obtenu, des céramiques macroporeuses de la forme cylindrique ont pu être élaborées après pyrolyse à 1000 °C sous argon. La porosité observée, de l'ordre de 80 %, présente des tailles de constriction comprises entre 2 et 20 µm, et une sélectivité comprise entre 1 et 12 µm. Des essais de compression ont donné une valeur moyenne de limite à la compression de 2,8 MPa.

Une étude de la stabilité thermique et de l'évolution cristalline de la phase SiBC a été réalisée. La phase SiBC est relativement stable en température sous forme de poudre. Par contre, une perte de masse, limitée cependant, est observée après traitement thermique à 1500 °C des céramiques micro-cellulaires. Les observations MEB mettent en évidence la présence de *whiskers* SiC. Ces résultats rendent compte de la carboréduction de l'oxyde de silicium gazeux qui se forme par décomposition de la silice. Cela démontre que les céramiques micro-cellulaires contiennent une quantité d'oxygène non négligeable. Cependant, la porosité n'est pas affectée par cette réaction alors que la surface spécifique des échantillons augmente légèrement entre 1200 °C et 1500 °C.

La diffraction des rayons X confirme l'apparition de la phase SiC-β à haute température. A 1600 °C, la phase SiC-α apparaît.

Ensuite, un protocole permettant de réaliser des couches sélectives sur ce support a été mis au point. Cependant, aucun des essais réalisés n'a permis l'obtention après pyrolyse d'un dépôt uniforme, non déformé et d'épaisseur visée ($< 20 \mu\text{m}$). La principale cause mise en jeu est un retrait surfacique différent entre le support et le dépôt, dû à la présence de toluène dans la barbotine. Des solutions ont été proposées, telles que la réalisation d'un matériau avec un taux moins important de bore introduit dans l'AHPCS par hydroboration et/ou l'utilisation de charges actives comme des particules de bore qui ont montré leur intérêt pour diminuer le retrait surfacique de l'AHPCS lors de sa pyrolyse.

Bien que nous n'ayons pas réussi à obtenir une membrane de filtration de sélectivité visée (entre 50 nm et $1 \mu\text{m}$), les autres caractéristiques (texturales, mécaniques et structurales) de la céramique micro-cellulaire de type SiBC, dont la réalisation a été présentée au paragraphe 3.3, satisfont aux objectifs définis pour le support macroporeux. Ainsi, le matériau micro-cellulaire a été testé en situation, grâce à des essais de vieillissement en autoclaves et des essais de filtration sur boucle instrumentée, qui sont présentés au chapitre 5.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Schmidt, C. Durif, E. Diz Acosta, R. Backov, R. Machado, P. Colombo, C. Gervais, J. Alauzun, G. Chollon, S. Bernard, From Chemistry of Functional Boron-Modified Silicon Carbide Precursors to High Temperature behavior of 3D Porous and Dense SiC and B₄C/SiC Nanocomposites Structure, sous publication, (2017).
- [2] Z.Yu, L.Yang, H.Min, P.Zhang, A.Liu, R.Riedel, High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: A hyperbranched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units J.Eur. Ceram. Soc., vol.35, pp. 851-858, (2015).
- [3] V. Proust, Elaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères précéramiques, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2016).
- [4] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics, Can. J. Chem., vol. 81, pp. 1359 – 1369, (2003).
- [5] T.Taki, A study of the nitridation process of polycarbolsilane by solid-state high resolution NMR, J.Mater.Sci. Lett., vol. 8, pp. 1119-1121, (1989).
- [6] C.Zhou, H. Min, L. Yang, M.Chen, Q. Wen, Z. Yu, Dimethylaminoborane-modified copolysilazane as a novel precursor for high-temperature resistant SiBCN ceramics, J.Eur. Ceram. Soc., vol. 34, pp. 3579-3589, (2014).
- [7] O. Tsetsgee, K. Müller, Solid-state NMR studies on precursor derived Si-B-C-N and B-C-N ceramics, Manuscrit de thèse, Université de Stuttgart, (2005).
- [8] A. Ballesterro, Elaboration de matériaux à base de carbure de silicium et à porosité contrôlée, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2016).
- [9] V. Proust, M. C. Bechelany, R. Ghisleni, M. F. Beaufort, P. Miele, S. Bernard, "Polymer-derived Si-C-Ti systems: from titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-phase components with high hardness", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 36, pp. 3671-3679, (2016).
- [10] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, E. Ionescu, Effect of boron incorporation on the phase composition and high temperature behavior of polymer-derived silicon carbide, J. Eur. Ceram. Soc., (2015).
- [11] O. Majoulet, Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium, Manuscrit de thèse, Université de Lyon, (2012).

- [12] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 35, pp. 2679-2683, (2015).
- [13] C. Vakifahmetoglu, I. Menapace, A. Hirsch, L. Biasetto, R. Hauser, R. Riedel P. Colombo, Highly porous macro- and micro- cellular ceramics from a polysilazane precursor, *Ceram. Interfaces*, Vol. 35, pp. 3281-3290, (2009).
- [14] J. Kepler, *Strena seu de nive sexangula*, (1611).
- [15] T. Hales *et al.*, A formal proof of the Kepler conjecture, arXiv:1501.02155, (2015).
- [16] L. Olmos, Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète. Manuscrit de thèse, Institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [17] O. Majoulet, F. Sandra, M. C. Bechelany, G. Bonnefont, G. Fantozzi, L. Joly-Pottuz, A. Malchère, S. Bernard, P. Miele, Silicon-boron-carbon-nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 1, pp. 109991-11000, (2013).
- [18] F. Sandra, A. Ballesterio, V. L. NGuyen, M. N. Tsampas, P. Vernoux, C. Balan, Y. Iwamoto, U. B Demirci, P. Miele, S. Bernard, Silicon Carbide-based Membranes with High Filtration Efficiency, Durability and Catalytic Activity for CO/HC Oxidation and Soot Combustion, *J. Membr. Sci.*, vol. 501, pp. 79-92, (2016).
- [19] F. Sandra, Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution, Manuscrit de thèse, Université de Montpellier, (2012).
- [20] K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, pp. 603-619, (1985).
- [21] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, pp. 1739-1758, (1994).

Chapitre 5

Essais de vieillissement en micro-autoclaves et de filtration en boucle de laboratoire

SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	179
2.	ESSAIS DE VIEILLISSEMENT EN EAU	180
2.1.	Présentation	180
2.1.1.	<i>Moyen d'essais</i>	<i>180</i>
2.1.2.	<i>Caractérisation du vieillissement</i>	<i>181</i>
2.1.3.	<i>Matériaux sélectionnés</i>	<i>181</i>
2.1.4.	<i>Protocole expérimental</i>	<i>181</i>
2.2.	Résultats des caractérisations	182
2.2.1.	<i>Présentation des matériaux</i>	<i>182</i>
2.2.2.	<i>Comparaison des caractérisations avant et après vieillissement</i>	<i>185</i>
2.3.	Conclusions sur les essais en micro-autoclave	190
3.	ESSAI DE VIEILLISSEMENT EN MILIEU PRIMAIRE SIMULE	191
3.1.	Présentation de l'essai de vieillissement en milieu primaire	191
3.2.	Résultats des essais de vieillissement en milieu primaire simulé	191
3.2.1.	<i>Analyse gravimétrique et examen visuel</i>	<i>191</i>
3.2.2.	<i>DRX</i>	<i>193</i>
3.2.3.	<i>Analyses chimiques</i>	<i>193</i>
3.2.4.	<i>Caractérisations MEB et EDX</i>	<i>194</i>
3.2.5.	<i>Porosimétrie Hg</i>	<i>197</i>
3.3.	Conclusion	198
4.	COMPORTEMENT DU SUPPORT SIBC10_m VIS-A-VIS DE LA FILTRATION A HAUTE TEMPERATURE	199
4.1.	Conditions d'essai	200
4.2.	Résultats de l'essai de filtration	202
4.3.	Conclusion de l'essai de filtration	204
5.	CONCLUSION	205
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	206

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1 : Données de l'Institut Fraunhofer	182
Tableau 5.2 : Résultats d'analyse EDX du TiO_2 de l'I.F.	182
Tableau 5.3 : Données de TAMI Industries	183
Tableau 5.4 : Résultats d'analyse EDX du TiO_2 de Tami	183
Tableau 5.5 : Données fournisseurs du SiC de LEA Technology	184
Tableau 5.6 : Résultats d'analyse EDX du SiC de LEA	184
Tableau 5.7 : Résultats d'analyse gravimétrique	185
Tableau 5.8 : Résultats d'analyse élémentaire des solutions dans les micro-autoclaves	187
Tableau 5.9 : Composition de la solution utilisée pour les essais de vieillissement en milieu primaire simulé	191
Tableau 5.10 : Résultats d'analyse gravimétrique	192
Tableau 5.11 : Résultats d'analyse élémentaire des solutions dans les micro-autoclaves	193
Tableau 5.12 : Résultats d'analyse EDX du SiBC_{10_m} avant essai et après essai (zone neutre et aspérités)	195
Tableau 5.13 : Résultats d'analyse EDX du SiBC_{13_m} avant et après essai (structure et aspérités)	197
Tableau 5.14 : Viscosité de l'eau à différentes températures	202

LISTE DES FIGURES

Figure 5.1 : Four des essais de vieillissement, ouvert (a) et en fonctionnement (b)	180
Figure 5.2 : Schéma du moyen d'essais pour l'essai de vieillissement	181
Figure 5.3 : Diffractogrammes RX des matériaux TiO_2 I.F. (a), TiO_2 Tami (b), SiC LEA (c) et SiBC_{10_d} (d) avant et après les essais de vieillissement	186
Figure 5.4 : Micrographies MEB des surfaces avant et après les essais de vieillissement des matériaux TiO_2 I.F. (a)(b), TiO_2 Tami (c)(d), SiC LEA (e)(f) et SiBC_{10_d} (g)(h)	188
Figure 5.5 : Courbe de porosimétrie Hg avant et après les essais de vieillissement	189
Figure 5.6 : Photographies de l'ensemble des échantillons SiBC_{10_m} (a)(b) et SiBC_{13_m} (c)(d) avant (a)(c) et après (b)(d) essais	192

Figure 5.7 : Diffractogrammes RX des matériaux SiBC10 _m (a) et SiBC13 _m (b) avant et après les essais de vieillissement	193
Figure 5.8 : Micrographie MEB de la surface (a)(b) et de la tranche (c)(d) du matériau SiBC10 _m avant (a)(c) et après(b)(d) essai de vieillissement	194
Figure 5.9 : Micrographie MEB de la surface (a)(b) et de la tranche (c)(d) du matériau SiBC13 _m avant (a)(c) et après(b)(d) essai de vieillissement	196
Figure 5.10 : Dérivée logarithmique de l'intrusion des matériaux SiBC10 _m (a) et SiBC13 _m (b) avant et après essais de vieillissement	197
Figure 5.11 : Schéma de principe du CC	199
Figure 5.12 : Installation des essais : CC (a) et Boucle ESTHER (b)	200
Figure 5.13 : Bague en PTFE (a) et support (b)(c) pour installer l'échantillon dans le CC	200
Figure 5.14 : Evolution de la température lors de l'essai en fonction du temps	201
Figure 5.15 : Evolution de la différence de pression dans le support et de la température en fonction du temps	202
Figure 5.16 : Evolution de la résistance à la filtration en fonction du temps	203
Figure 5.17 : Photographie du support en SiBC après essai à haute température	204

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les applications qui ont été possibles avec les matériaux et supports fabriqués.

Nous présenterons d'abord les résultats de deux campagnes d'essais de vieillissement en micro-autoclaves pour évaluer les stabilités thermique et chimique. Ces campagnes ont été réalisées pendant 21 jours à des températures de l'ordre d'environ 300 °C et une pression de 100 bar.

La première campagne a permis de tester des matériaux commerciaux sélectionnés (TiO₂ et SiC) et le matériau élaboré **SiBC10_d** (pièce dense de type SiBC pyrolysé à 1000 °C), dans un environnement d'eau déminéralisée.

La deuxième campagne a mis en œuvre deux types de supports macroporeux, **SiBC10_m** et **SiBC13_m** (pièces macroporeuses de type SiBC pyrolysées respectivement à 1000 °C et 1300 °C), dans un milieu de chimie primaire (bore, lithium).

Dans une dernière partie, le support macroporeux **SiBC10_m** a pu être testé dans le Colloid Catcher Haute Température installé au Centre Technique.

2. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT EN EAU

2.1. Présentation

L'objectif de la thèse est de proposer un matériau membranaire innovant capable de retenir les particules colloïdales présentes dans un milieu primaire à haute température. Une approche parallèle est de tester la stabilité chimique de différents matériaux à 300 °C.

Ce chapitre présente les résultats d'essais de vieillissement d'une campagne réalisée sur une sélection de matériaux commerciaux, comparés avec le **SiBC10_d** élaboré.

2.1.1. Moyen d'essais

Conformément au rapport d'essai CENTECH-REC-15009 [1], l'essai de vieillissement de matériau a été réalisé dans six micro-autoclaves en Inconel 600 disposés dans un four référencé F10 au Centre Technique, site du Creusot. Le four est présenté en situation ouverte et en fonctionnement respectivement en Figure 5.1(a) et (b). Le schéma en Figure 5.2 présente la disposition des micro-autoclaves dans le four. Le protocole suivi est le protocole d'essais de capsules en four DQITC-F 039 [2].



Figure 5.1 : Four des essais de vieillissement, ouvert (a) et en fonctionnement (b)

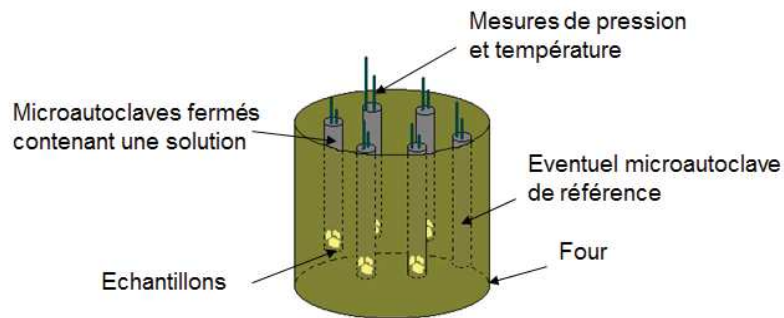


Figure 5.2 : Schéma du moyen d'essais pour l'essai de vieillissement

2.1.2. Caractérisation du vieillissement

Plusieurs techniques de caractérisation ont permis d'évaluer le vieillissement des matériaux mis en jeu. Pour les changements structuraux, les techniques utilisées ont été l'analyse gravimétrique, le MEB, la porosimétrie Hg, la pycnométrie et l'examen visuel.

Pour les analyses de composition, l'analyse élémentaire, l'EDX et la DRX ont été utilisés.

2.1.3. Matériaux sélectionnés

Un état de l'art a permis de définir les caractéristiques des matériaux utilisés dans les conditions du circuit primaire, à savoir avant tout de résister à des températures supérieures à 300°C (chapitre 1). De ce fait, une recherche de matériaux commerciaux a été réalisée et trois ont été sélectionnés :

- TiO_2 de l'Institut Fraunhofer (I.F.),
- TiO_2 de TAMI Industries (Tami),
- SiC de LEA Technology (LEA).

Le **SiBC10_d** sous forme de pastilles denses a été mis en œuvre dans un 4^e micro-autoclave et a complété cet essai.

2.1.4. Protocole expérimental

Les matériaux sélectionnés ont été exposés pendant 21 jours en micro-autoclave à 300 °C, dans de l'eau déminéralisée afin de pouvoir mettre en évidence un éventuel relâchement de bore, de silicium et de carbone par le matériau **SiBC10_d**.

Un micro-autoclave, contenant seulement de l'eau déminéralisée, a été utilisé comme référence afin d'estimer le relâchement d'espèces attribuables aux micro-autoclaves utilisés. Le principe a été de caractériser des échantillons d'un matériau avant et après les essais pour déterminer d'éventuelles évolutions structurales et de composition.

2.2. Résultats des caractérisations

2.2.1. Présentation des matériaux

2.2.1.1. Matériau TiO₂ de l'Institut Fraunhofer

Les données principales de l'I.F. sont présentées en Tableau 5.1. Ces données seront comparées avec les résultats obtenus lors des caractérisations des matériaux.

Tableau 5.1 : Données de l'Institut Fraunhofer

Prototype de substrat céramique plat	
Géométrie	diamètre = 20 mm, épaisseur = 3 mm
Substrat	TiO ₂ , d ₅₀ = 5 µm
Membrane	aucune

Une caractérisation en pycnométrie He a permis de déterminer une densité du squelette de 4,3 g.cm⁻³. L'analyse de porosimétrie Hg a, elle, donné une valeur de densité du squelette de 4,1 g.cm⁻³.

Une analyse EDX a été réalisée permettant de déterminer le pourcentage atomique des éléments O et Ti. Les éléments sont présents dans des quantités de l'ordre de celles théoriques pour du TiO₂ (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Résultats d'analyse EDX du TiO₂ de l'I.F.

Élément	%at obtenu en EDX	%at théorique
O	68,5	66,6
Ti	31,5	33,3

Les résultats de la porosimétrie Hg montrent que la majorité des diamètres de pores se situent entre 4 μm et 6 μm (Figure 5.5(a)), ce qui est cohérent avec les données fournisseurs qui donnent un d_{50} de 5 μm (Tableau 5.1).

Enfin, le diffractogramme des RX (Figure 5.3(a)), est caractéristique de la phase TiO_2 rutile.

2.2.1.2. Matériau TiO_2 de TAMI Industries

L'entreprise TAMI Industries propose un matériau TiO_2 dont les données sont présentées en Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Données de TAMI Industries

Matière	Oxyde de Titane TiO_2
Résistance à l'éclatement	> 90 bars
Diamètre moyen des pores	4,5 μm
Pression d'utilisation	10 bars
pH d'utilisation	0 - 14
Solvants	Insensible
Température d'utilisation	< 250 $^{\circ}\text{C}$

Certaines de ces données seront comparées avec les résultats obtenus lors des caractérisations des matériaux.

Une mesure de pycnométrie He a permis de déterminer une densité de 4,3 g.cm^{-3} . Une analyse de porosimétrie Hg a donné une valeur de densité de 4,2 g.cm^{-3} .

Une analyse EDX a été réalisée, identifiant le pourcentage atomique des éléments O et Ti. Les quantités des éléments sont de l'ordre du pourcentage théorique pour du TiO_2 (Tableau 5.4).

Tableau 5.4 : Résultats d'analyse EDX du TiO_2 de Tami

Élément	%at obtenu en EDX	%at théorique
O	65,8	66,6
Ti	34,2	33,3

La courbe de porosimétrie Hg montre que la majorité des pores présentent des tailles (ou diamètres) entre 2 et 6 μm comme présenté sur la Figure 5.5(b), ce qui est cohérent avec les données fournisseurs ($d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$) (Tableau 5.3).

Le diffractogramme RX en Figure 5.3(b) met en évidence la présence de la phase TiO_2 rutile, comme pour le matériau TiO_2 de l'I.F.

2.2.1.3. Matériau SiC de LEA Technology

L'entreprise LEA Technology propose un matériau SiC dont les caractéristiques sont présentées en Tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Données fournisseurs du SiC de LEA Technology

Caractéristiques des membranes SiC	
Mode de filtration	Extérieur vers intérieur/immergée/sur site
Dépression d'aspiration	0 – 0,7 bar
Résistance à la température	1 à 60 °C
Résistance au pH	1 à 13
Porosité nominale (μm)	0,04, 0,2, 3

Une mesure de pycnométrie He a permis de déterminer une densité de $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$. La porosimétrie Hg a donné une densité de squelette de $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Une analyse EDX a été réalisée montrant la présence des éléments Si et C, ainsi que O en très faible quantité.(Tableau 5.6). Les quantités des éléments Si et C sont de l'ordre des pourcentages théoriques pour SiC alors que la présence de O est probablement due à de la contamination.

Tableau 5.6 : Résultats d'analyse EDX du SiC de LEA

Élément	%at obtenu en EDX	%at théorique
C	47,8	50
O	0,4	0
Si	51,8	50

La courbe de porosimétrie Hg montre que la majorité des tailles de pores se situe entre 8 et 12 μm comme présenté sur la Figure 5.5(c). Il est à noter que cette valeur n'est pas cohérente avec la donnée du fournisseur qui donne un d_{50} de 0,04, 0,2, ou 3 μm . Il est possible que les données fournisseurs correspondent aux tailles de pores correspondant à la sélectivité de la membrane, réalisée par une couche déposée sur un substrat. Dans ce cas, la valeur de 12 μm correspondrait à la taille des pores du substrat. Le diffractogramme RX en Figure 5.3(c) montre la présence de la phase SiC 4H et 6H.

2.2.1.4. Matériau élaboré SiBC10_d

Les caractérisations réalisées sur le matériau SiBC10_d sont présentées au chapitre 4.

2.2.2. Comparaison des caractérisations avant et après vieillissement

2.2.2.1. Analyse gravimétrique

Le Tableau 5.7 récapitule les mesures de masse des échantillons avant et après essais de vieillissement.

Tableau 5.7 : Résultats d'analyse gravimétrique

Echantillon	Masse de départ (g)	Masse récupérée (g)	Perte de masse (g)	% de perte
TiO₂ I.F.	4,179	4,175	0,004	0,10
TiO₂ Tami	4,024	4,020	0,003	0,08
SiC LEA	7,665	7,644	0,021	0,27
SiBC10_d	1,880	1,815	0,018	0,96

Lors de l'essai de vieillissement, une perte de masse inférieure à 10 % a été observée pour les matériaux TiO₂. Une perte de masse proche de 1 % du matériau **SiBC10_d** est notée, qui pourrait être due soit à un arrachement de grains, soit à une dissolution du matériau dans l'eau déminéralisée. Ces résultats seront approfondis grâce à des caractérisations supplémentaires.

2.2.2.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX comparatifs des matériaux sont présentés en Figure 5.3.

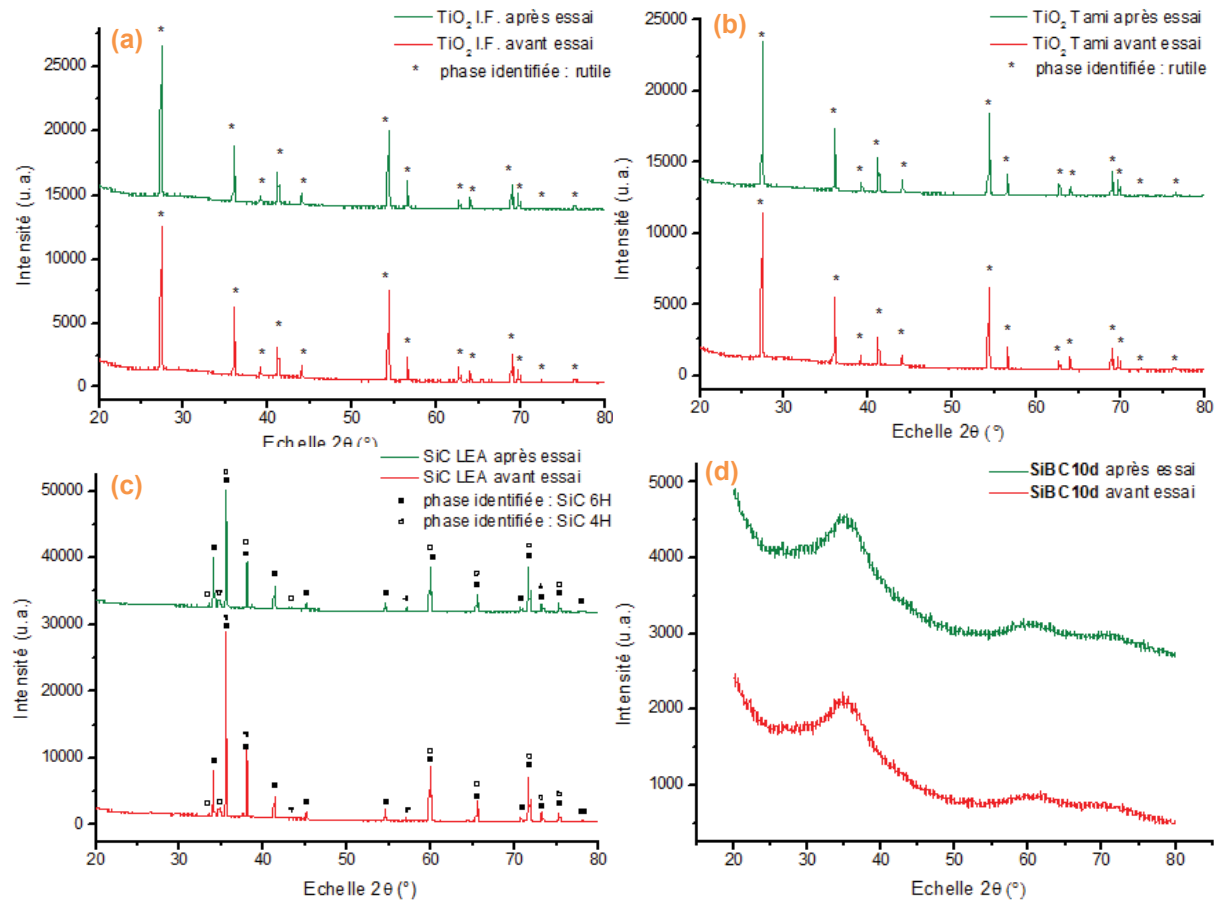


Figure 5.3 : Diffractogrammes RX des matériaux TiO_2 I.F. (a), TiO_2 Tami (b), SiC LEA (c) et SiBC10_d (d) avant et après les essais de vieillissement

Pour tous les matériaux, les deux diagrammes avant et après essais sont identiques. Le TiO_2 est de phase rutile, et le SiC sous forme 4H et 6H. Le diffractogramme du **SiBC10_d** montre un début de pic aux alentours d'un 2θ de 36°. Ce pic est attribué au matériau SiC. Néanmoins, aucune phase n'est clairement identifiable, montrant que le matériau est amorphe dans ces conditions de réalisation.

Les matériaux n'ont donc pas subi de transformation et aucun dépôt d'autre nature ne s'est créé lors de l'essai de vieillissement.

2.2.2.3. Analyse chimique

L'analyse élémentaire permet de comparer les dosages de Ti, SiO₂, Si et B dans les solutions de départ et dans les solutions, après essai, du micro-autoclave de référence et dans les micro-autoclaves contenant les matériaux testés (Tableau 5.8).

Tableau 5.8 : Résultats d'analyse élémentaire des solutions dans les micro-autoclaves

Solution Elément	Solution de départ	Référence	TiO ₂ (I.F.)	TiO ₂ (Tami)	SiC (LEA)	SiBC10 _d
Ti (µg.L ⁻¹)	0,13	2,47	2,24	0,53	/	
SiO ₂ (mg.L ⁻¹)	0,029	0,149	0,151	1,62	6,340	48,27
Si (mg.L ⁻¹)	<0,01	0,026	0,081	0,688	68,3	103,94
B (mg.L ⁻¹)	<50	<50	/	/	/	<50

Aucun relâchement significatif dans les deux matériaux TiO₂ n'a été observé : les matériaux sont donc stables chimiquement dans ces conditions d'essai.

A contrario, pour le matériau SiC (LEA), un faible relâchement de SiO₂ est noté, et un relâchement de Si plus important. De même pour le matériau **SiBC10_d**, pour lequel des relâchements plus importants de Si et SiO₂ sont observés, mais aucun relâchement de B.

2.2.2.4. Micrographies MEB

Les micrographies MEB des matériaux avant et après essais sont présentées en Figure 5.4.

La comparaison des micrographies MEB avant et après les essais de vieillissement montre des aspects de surface des matériaux similaires, et donc qu'aucun des matériaux n'a subi de dégradation. La fissure observée en Figure 5.4(h) est attribuée à une mauvaise manipulation de l'échantillon lors de la préparation pour analyse MEB. Les grains observés sont des poussières résiduelles provenant de la préparation des échantillons.

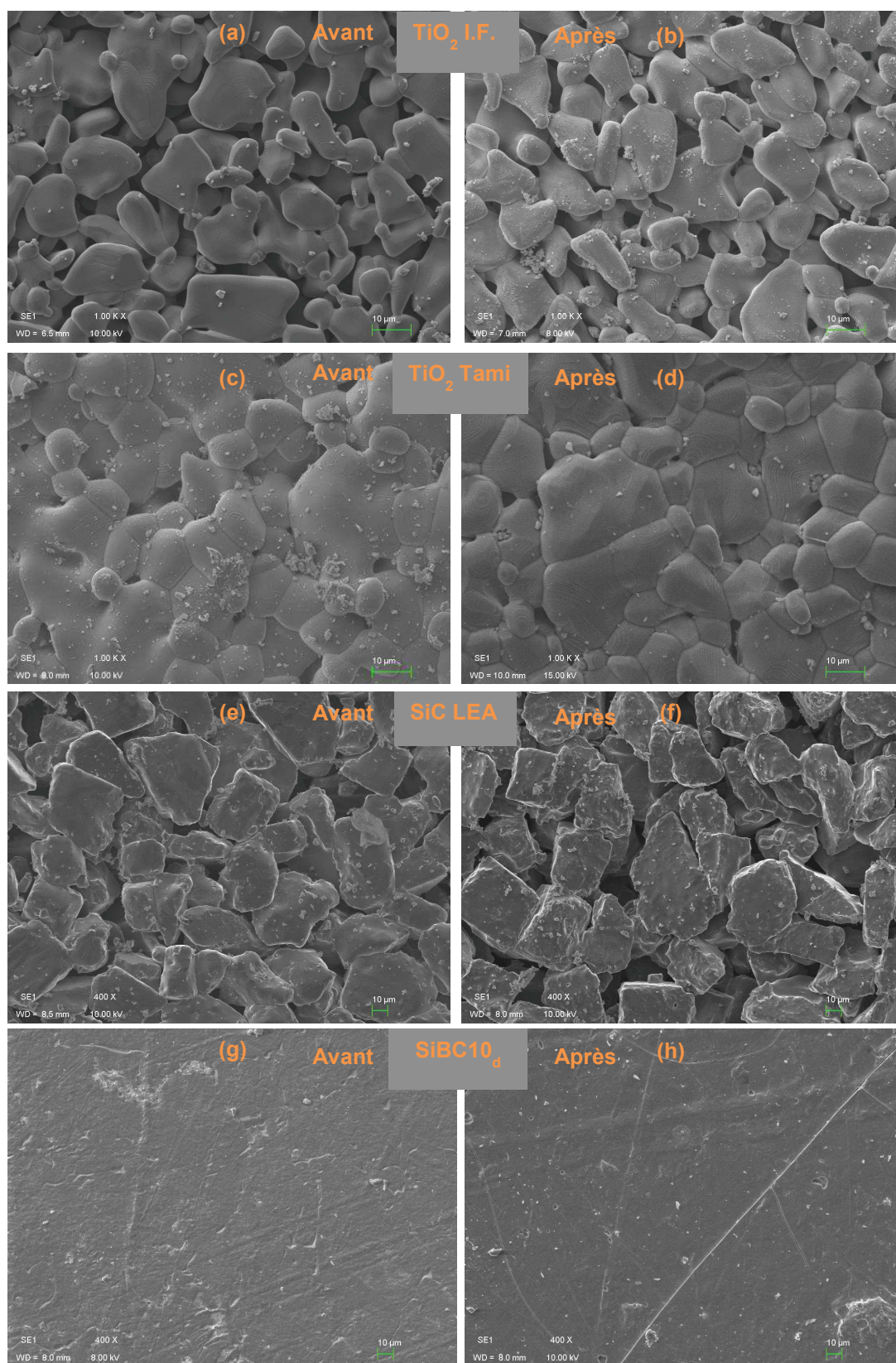


Figure 5.4 : Micrographies MEB des surfaces avant et après les essais de vieillissement des matériaux TiO_2 I.F. (a)(b), TiO_2 Tami (c)(d), SiC LEA (e)(f) et SiBC10_d (g)(h)

2.2.2.5. Porosimétrie Hg

La comparaison des graphes de porosimétrie Hg avant et après les essais de vieillissement est présentée en Figure 5.5.

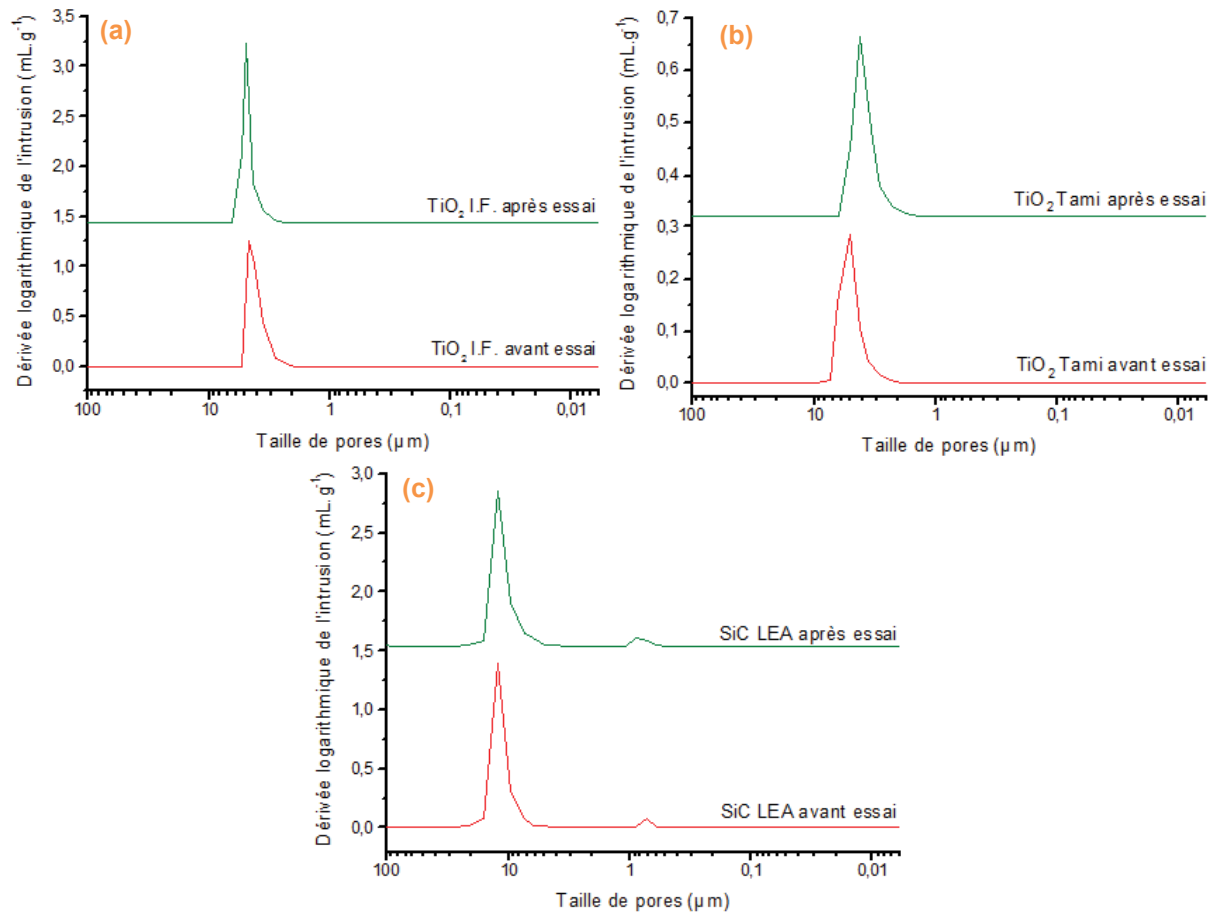


Figure 5.5 : Courbe de porosimétrie Hg avant et après les essais de vieillissement

La porosimétrie Hg n'a pas été réalisée sur le matériau **SiBC10_d**, car c'est un matériau dense et cette caractérisation n'apporterait aucune information.

Cette caractérisation montre une répartition de la taille des pores similaires et donc qu'aucun des matériaux n'a subi de dégradation lors de l'essai de vieillissement. De plus, les pics sont cohérents avec les données des fournisseurs.

2.3. Conclusions sur les essais en micro-autoclave

Ces caractérisations montrent que les matériaux TiO_2 de l'Institut Fraunhofer et de Tami Industrie n'ont pas subi de changement de composition ou de phase, et qu'aucun relâchement en solution ne se produit.

Ces caractérisations montrent aussi que le matériau SiC de LEA Technology et **SiBC10_d**, n'ont pas subi de changement de composition ou de phase, mais un relâchement de SiO_2 et de Si se produit dans ces conditions.

Concernant le matériau **SiBC10_d**, il semble ne pas être stable dans ces conditions. Sa nature amorphe pourrait être à l'origine de sa relative instabilité. Une étude de cristallinité, en pyrolysant le matériau à des températures supérieures à 1000°C , a ainsi été réalisée sur les supports macroporeux **SiBC10_m** afin de déterminer si la température de traitement thermique a une influence sur sa stabilité.

3. ESSAI DE VIEILLISSEMENT EN MILIEU PRIMAIRE SIMULE

3.1. Présentation de l'essai de vieillissement en milieu primaire

Les essais précédents ont été réalisés en eau ultra-pure afin de pouvoir mettre en évidence un éventuel relâchement de bore par le matériau **SiBC10_d**. Aucun relâchement de bore n'a été observé, nous avons donc réalisé les essais ci-dessous dans un milieu primaire simulé (bore, lithium). Pour ces essais, des supports macroporeux **SiBC10_m** et **SiBC13_m**, ont été mis en œuvre. Le but de cet essai est de détecter une éventuelle différence de comportement entre le matériau poreux amorphe (pyrolysé à 1000 °C) et un matériau semi-cristallin (pyrolysé à 1300 °C).

Les échantillons ont été exposés pendant 21 jours à une température de 330 °C et une pression de l'ordre de 140 bars dans un milieu primaire simulé avec 2,2 ppm de Li (à partir de lithine) et 600 ppm de B (à partir d'acide borique). La caractérisation en ICP de la solution utilisée est présentée dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Composition de la solution utilisée pour les essais de vieillissement en milieu primaire simulé

pH	Li+ (ppm)	B (ppm)
6,8	2,24	590 mg

Comme pour la campagne d'essai de vieillissement en eau déminéralisée, le principe a été de caractériser les échantillons avant et après les essais pour déterminer l'éventuelle dissolution des éléments constitutifs des matériaux. Les techniques de caractérisation ont été l'analyse gravimétrique, le MEB, l'EDX, la porosimétrie Hg, l'ICP-MS et la DRX.

3.2. Résultats des essais de vieillissement en milieu primaire simulé

3.2.1. Analyse gravimétrique et examen visuel

Grâce aux données du rapport d'essai CENTECH-REC-170007 [3], le Tableau 5.10 récapitule les mesures de masse et la Figure 5.6 présente des photographies des échantillons avant et après essais de vieillissement. Après ouverture des micro-autoclaves, les échantillons ont été nettoyés à l'eau déminéralisée sous ultra-sons pendant 5 min puis

placés dans une étuve à environ 100 °C pendant 24 h puis en dessiccateur pendant 12 h avant la réalisation des pesées.

Tableau 5.10 : Résultats d'analyse gravimétrique

Echantillon	Masse de départ (g)	Masse récupérée (g)	Perte de masse (g)	% de perte
SiBC10_m	1,92	1,79	0,13	6,8
SiBC13_m	1,91	1,76	0,15	7,8



Figure 5.6 : Photographies de l'ensemble des échantillons SiBC10_m (a)(b) et SiBC13_m (c)(d) avant (a)(c) et après (b)(d) essais

Bien que la comparaison visuelle des échantillons avant et après les essais laisse penser que les échantillons ont gardé leur intégrité lors de l'essai, les mesures de pertes de masse montrent le contraire. Des pertes de masse de 6,8 % et 7,8 % ont été observées, ce qui est beaucoup plus important que celles observées sur le **SiBC10_d** (Tableau 5.10). Ces pertes de masse sont attribuées à l'arrachement de grains à la surface et dans le matériau lors de leur intrusion dans la solution et leur manipulation. En effet, les pesées après essai ont été réalisées après avoir manipuler l'échantillon pour laver et sécher les échantillons.

Il est rapporté dans le rapport d'essai la présence après essai d'un dépôt moussieux blanc en surface de l'échantillon **SiBC10_m** et d'un dépôt plus léger orange/marron en surface de l'échantillon **SiBC13_m**, qui disparaissent lors du lavage et du séchage. Si le dépôt blanc pourrait être attribué à la croissance de silice, comme nous le verrons par des

caractérisations MEB et EDX, le dépôt orangé est difficilement identifiable, mais pourrait être attribué à de l'oxyde de fer issu du matériau de l'autoclave.

Cette perte de masse peut également être associée à des relâchements de silice, comme nous le verrons avec les analyses élémentaires et les clichés MEB.

3.2.2. DRX

Les diffractogrammes RX comparatifs des matériaux sont présentés en Figure 5.7.

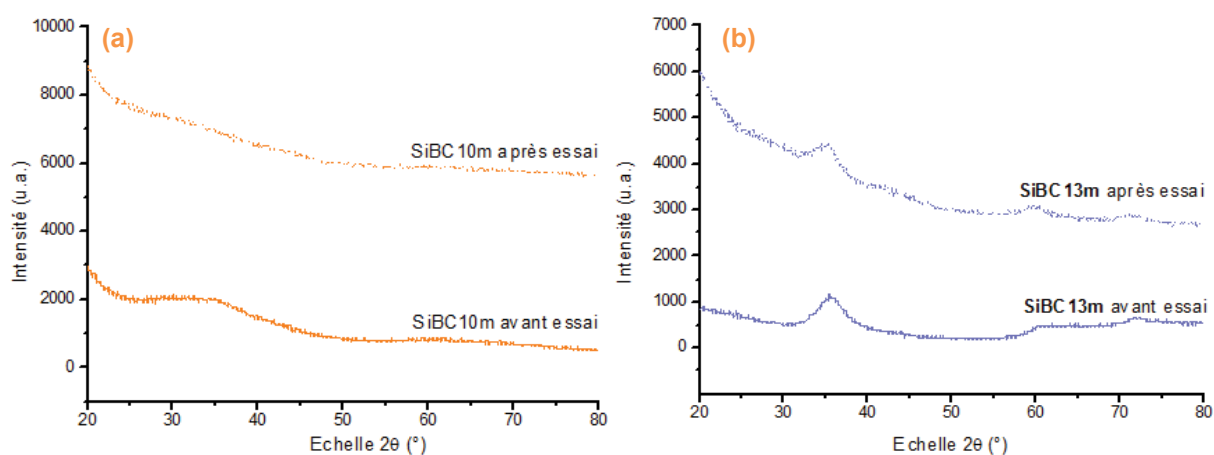


Figure 5.7 : Diffractogrammes RX des matériaux SiBC10_m (a) et SiBC13_m (b) avant et après les essais de vieillissement

Pour les deux matériaux, les diagrammes avant et après essais sont identiques. Les matériaux n'ont donc pas subi de transformation puisqu'aucune autre phase n'est détectable par DRX, après l'essai de vieillissement.

3.2.3. Analyses chimiques

L'analyse élémentaire permet de comparer les quantités de Si et B dans les solutions de départ, et dans les micro-autoclaves contenant les matériaux testés (Tableau 5.11).

Tableau 5.11 : Résultats d'analyse élémentaire des solutions dans les micro-autoclaves

Solution Elément	Départ	SiBC10_m	SiBC13_m
Si (mg.L⁻¹)	/	551	255
B (mg.L⁻¹)	590	728	773
pH	6,8	4,3	5,3

Les résultats d'analyse élémentaire montrent tout d'abord un relâchement important de Si, 2,5 fois (pour le **SiBC13_m**) et 5,5 fois (pour le **SiBC10_m**) plus important que le relâchement observé pour le **SiBC10_d** (Tableau 5.8). Ce relâchement de Si peut être dû soit aux grains qui se seraient arrachés, comme supposé suite à la mesure gravimétrique, soit peut être principalement attribué à des relâchements de SiO₂, dont la présence est mise en avant par les caractérisations MEB et EDX. Le pH a subi une légère diminution lors l'essai, ce qui montre que la solution est devenue plus acide, et qui pourrait s'expliquer par le relâchement de SiO₂ mentionné au-dessus.

3.2.4. Caractérisations MEB et EDX

La Figure 5.8 présente les micrographies MEB du matériau **SiBC10_m** en surface et au cœur, respectivement avant et après les essais de vieillissement.

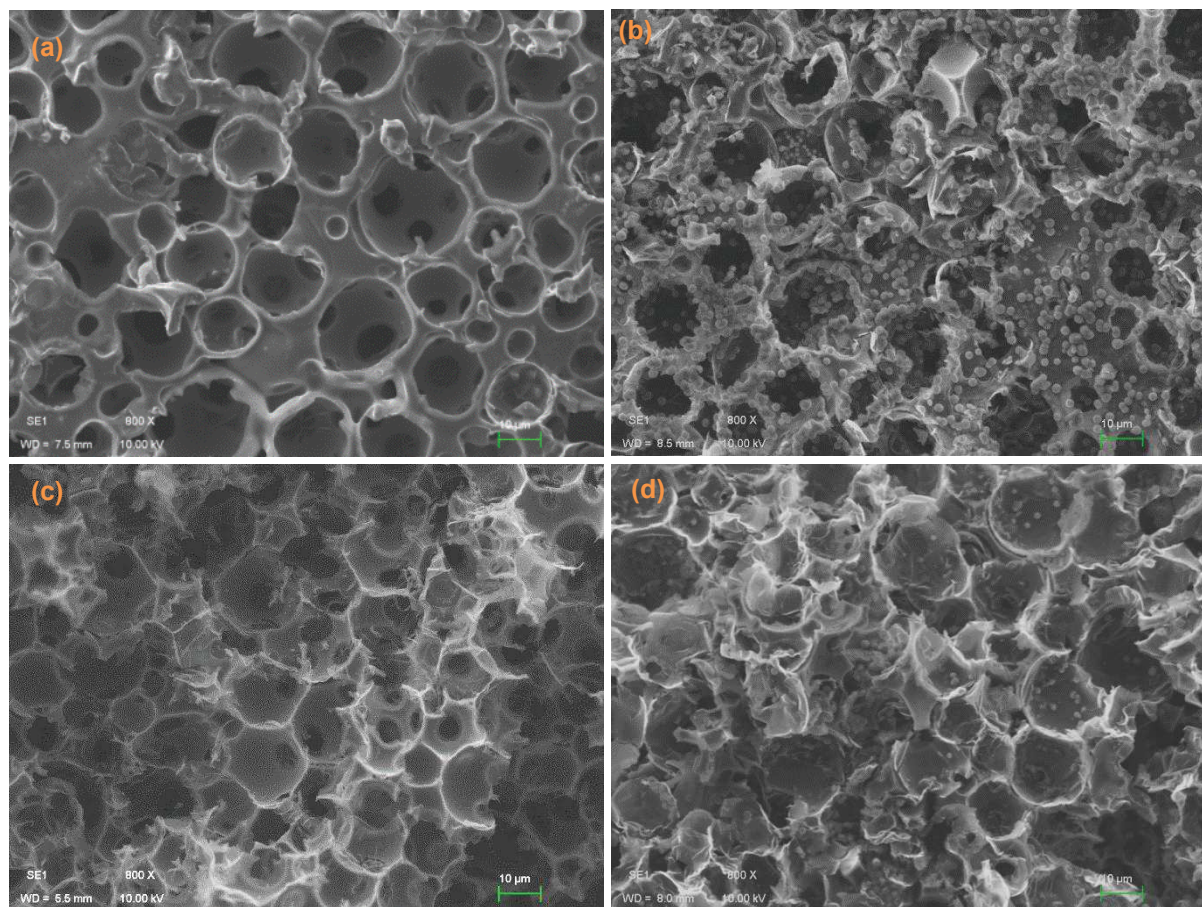


Figure 5.8 : Micrographie MEB de la surface (a)(b) et de la tranche (c)(d) du matériau SiBC10_m avant (a)(c) et après(b)(d) essai de vieillissement

Sur les Figure 5.8(b) et (d), correspondant aux échantillons après les essais de vieillissement, l'apparition de billes de diamètre d'environ 1 à 2 μm est notée. Leur présence semble plus marquée en surface.

En complément de ces observations, des analyses par EDX dont les résultats sont présentés au Tableau 5.12 ont été réalisées sur les échantillons afin d'identifier la composition des billes observées sur les échantillons après essais. Les échantillons dans leur globalité ont également été caractérisés avant et après essais, afin de caractériser un éventuel changement dans leur chimie de surface.

Tableau 5.12 : Résultats d'analyse EDX du SiBC10_m avant essai et après essai (zone neutre et aspérités)

Elément	%at		
	SiBC10 _m avant	SiBC10 _m après, structure	SiBC10 _m après, aspérités
C	48,5	53,9	4,6
O	22,1	12,9	57,8
Si	28,8	33,1	37,6
Cl	0,1	0,1	/
Ca	0,4	/	/

La colonne « **SiBC10_m avant** » montre un taux important de O de 22 %at, qui est attribué à la présence de SiO₂ dans le matériau. Le taux de carbone libre calculé est de 21 %at. Les taux de Cl et de Ca observés sont attribués à des pollutions lors de la préparation des échantillons. Le B étant dans la limite de détection de l'appareil, le taux de bore n'a pas été mesuré.

En comparant les colonnes « **SiBC10_m avant** » et « **SiBC10_m après, structure** », une diminution de O de 10 %at est notée au profit équitable du Si et du C. Enfin, la colonne « **SiBC10_m, aspérités** » correspond aux billes observées en MEB, qui peuvent être identifiées comme des billes de SiO₂ au vu des taux de Si et de O, expliquant la perte de O dans la structure même du matériau. Ce résultat semble cohérent avec les relâchements de silice identifiés en analyse élémentaire.

On note néanmoins que pour l'essai de vieillissement réalisé en eau déminéralisée sur le matériau **SiBC10_a**, aucune aspérité ou particule n'était observée après l'essai en Figure 5.4(h). Les billes observées avec cet essai en milieu primaire simulé sur le **SiBC10_m** pourraient alors avoir deux origines : le milieu primaire simulé pourrait être plus propice à la

croissance de SiO_2 , ou bien le PMMA qui a permis de réaliser les mousses modifie légèrement la chimie de surface du **SiBC10_m**, impliquant une plus grande réactivité de celle-ci avec la solution.

La Figure 5.9 présente les micrographies MEB du matériau **SiBC13_m** en surface et dans la tranche, respectivement avant et après les essais de vieillissement.

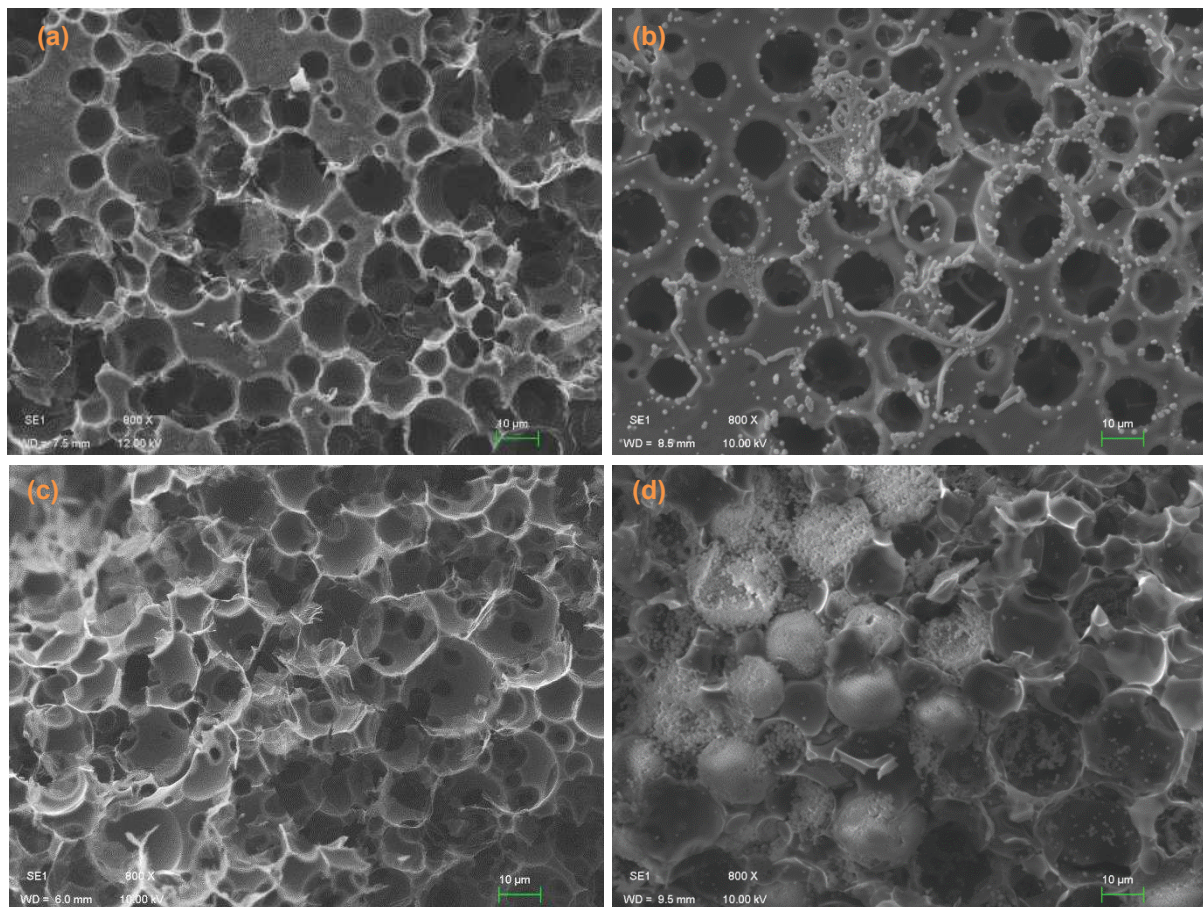


Figure 5.9 : Micrographie MEB de la surface (a)(b) et de la tranche (c)(d) du matériau SiBC13_m avant (a)(c) et après (b)(d) essai de vieillissement

Comme pour le matériau **SiBC10_m**, des billes sont observées dans les matériaux après essai en Figure 5.9(b) et (d). Néanmoins, contrairement à précédemment, elles sont présentes de façon nettement plus importante dans le cœur du matériau (tranche) avec en particulier des zones de fortes accumulations dans certains pores. Les billes observées sont également de plus petite taille que précédemment, de l'ordre de 0,5 μm et 1 μm , sans explication de cette diminution.

De la même façon que pour le **SiBC10_m**, les aspérités (billes) observées sur les échantillons **SiBC13_m** après essais et la structure des échantillons avant et après essais ont été caractérisées par EDX. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.13.

Tableau 5.13 : Résultats d'analyse EDX du SiBC13_m avant et après essai (structure et aspérités)

Elément	%at		
	SiBC13 _m avant	SiBC13 _m après, structure	SiBC13 _m après, aspérités
C	52,2	64,9	3,7
O	15,3	15,2	62,1
Si	32,5	19,9	34,3

3.2.5. Porosimétrie Hg

Les comparaisons des graphes de porosimétrie Hg des matériaux **SiBC10_m** et **SiBC13_m** avant et après les essais de vieillissement sont présentés en Figure 5.10.

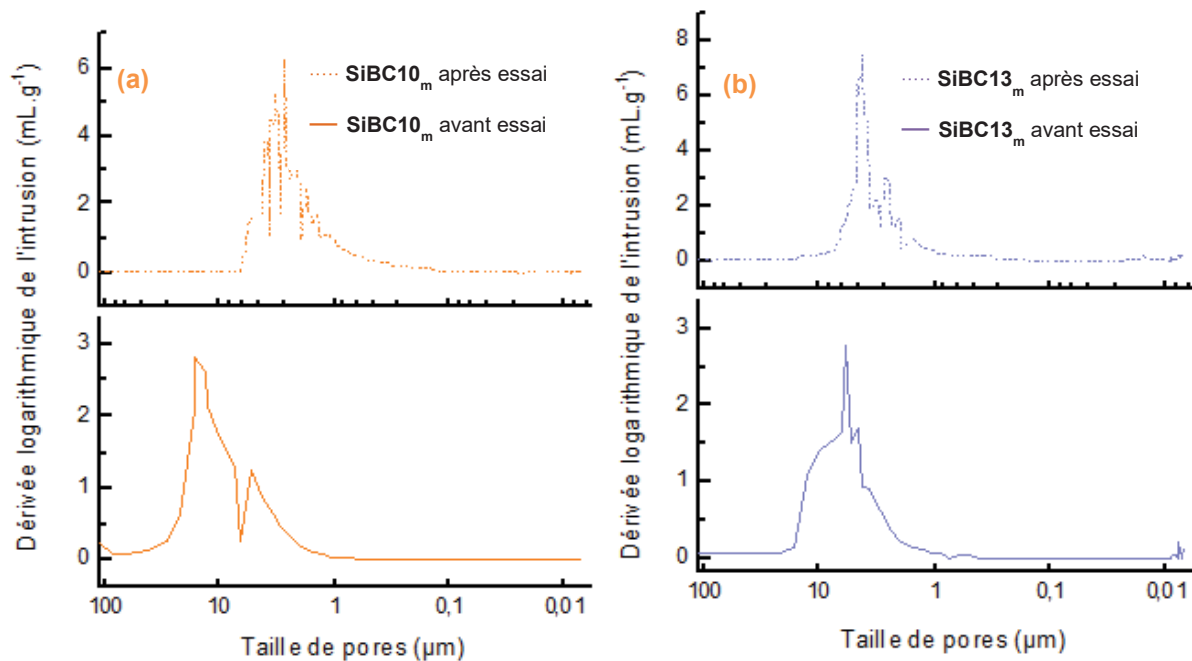


Figure 5.10 : Dérivée logarithmique de l'intrusion des matériaux SiBC10_m (a) et SiBC13_m (b) avant et après essais de vieillissement

Pour les deux matériaux, les courbes de volumes cumulés et de dérivée logarithmique de l'intrusion semblent se décaler vers des tailles de pores plus petites. En effet, pour les

matériaux **SiBC10_m** et **SiBC13_m** avant essais, les courbes montrant la répartition des diamètres des constriction des matériaux présentent une répartition de tailles de pores comprise entre 2 μm et 20 μm , alors qu'après essai elles sont de 1 μm à 6 μm . Ceci pourrait s'expliquer par la présence des billes observées en MEB, qui aurait pour conséquence d'obstruer les pores et donc en réduire la taille.

3.3. Conclusion

Le vieillissement des matériaux **SiBC10_m** et **SiBC13_m** pendant 21 jours à 300 °C, 130 bar dans un milieu primaire simulé (bore, lithium) montre un comportement différent de celui obtenu dans l'eau déminéralisée. En effet, les différentes caractérisations réalisées traduisent la formation d'un dépôt et un relâchement de SiO_2 important (MEB, EDX, ICP-MS) influant sur la répartition de la taille des pores des matériaux (porosimétrie Hg).

Comparativement aux essais en eau ultra-pure, le relâchement de SiO_2 est très important et pourrait donc être attribué au milieu primaire simulé qui serait plus propice à la croissance de SiO_2 . Néanmoins notre analyse se tourne plus sur l'effet du PMMA qui a permis de réaliser les mousses. En effet, lors de la pyrolyse des mousses, le PMMA disparaît mais doit modifier légèrement la chimie de surface du **SiBC10_m**, impliquant une plus grande réactivité de celle-ci avec la solution.

4. COMPORTEMENT DU SUPPORT SIBC10_m VIS-A-VIS DE LA FILTRATION A HAUTE TEMPERATURE

Un support **SiBC10_m** synthétisé a été mis en œuvre pour tester ses propriétés, en termes de résistances physique et chimique, lors d'un test de filtration à différentes températures. Ce support avec une porosité d'environ 10 μm a été implanté sur le dispositif de filtration du Centre technique d'AREVA. Ce dispositif, appelé Colloid Catcher (CC), est un système de filtration en cascade relié à la boucle Esther, dans laquelle des fluides de type chimie secondaire peuvent circuler à des températures proches de 275 °C. Pour maintenir le fluide en phase liquide, une pompe de gavage permet de le pressuriser à 90 bar. Le CC est constitué de deux sections:

- une section basse température (BT ~ 25 °C) qui fonctionne à pression constante
- une section haute température (HT > 100 °C) qui fonctionne à débit constant

Comme la Figure 5.11 le montre, 3 filtres de différentes porosités sont utilisés pour mener la caractérisation des produits de corrosion dans un milieu secondaire simulé. Grâce aux capteurs de pression différentielle, la variation du ΔP de chaque filtre au cours du temps et de la température a été récupérée.

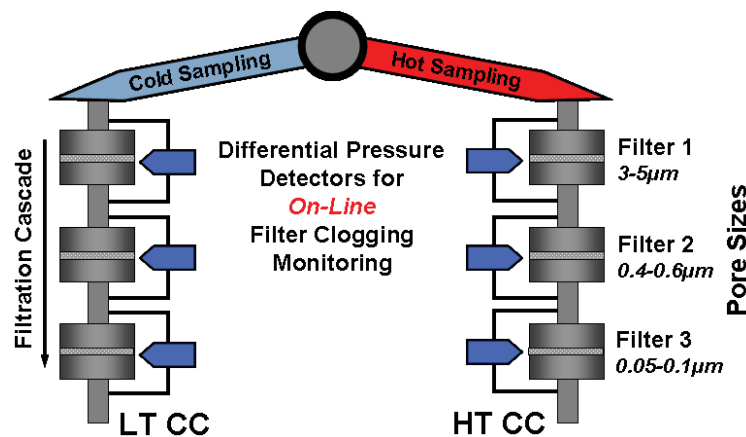


Figure 5.11 : Schéma de principe du CC

Un ensemble des photographies du CC et de la boucle ESTHER est donné en Figure 5.12. Il faut préciser que le fluide à filtrer dans le CC provient directement de la boucle ESTHER circulant à une pression de 90 bar et 275 °C. La température de filtration dans le CC est contrôlée, d'une part, par le débit de filtration et, d'autre part, à l'aide d'un système de chauffage placé autour du tuyau d'alimentation et des filtres.

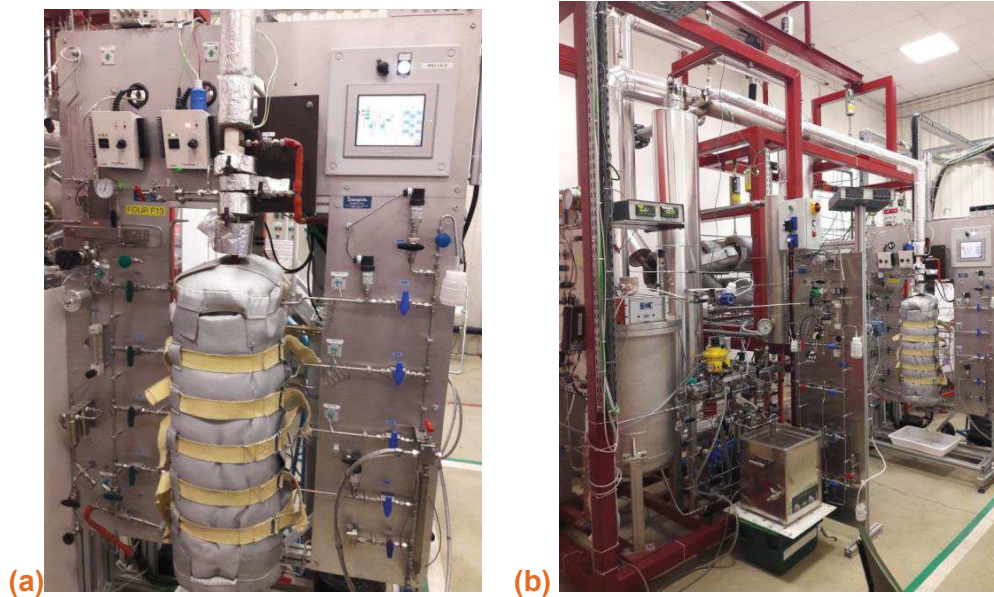


Figure 5.12 : Installation des essais : CC (a) et Boucle ESTHER (b)

Afin d'avoir accès au comportement du support **SiBC10_m** synthétisé vis-à-vis de la température du fluide secondaire simulé, le support **SiBC10_m** a été logé dans le porte-filtre du filtre 1 du CC haute température. Le support **SiBC10_m** a été d'abord inséré dans une bague en PTFE pour assurer l'étanchéité et le maintien de l'échantillon, puis entre les deux pièces en acier 304L (Figure 5.13).

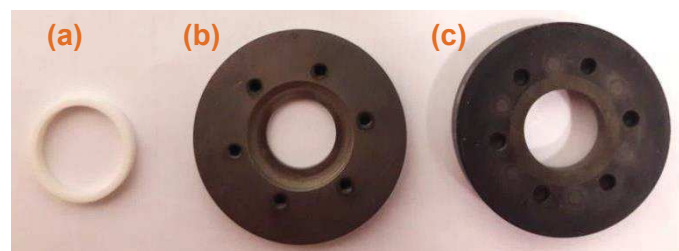


Figure 5.13 : Bague en PTFE (a) et support (b)(c) pour installer l'échantillon dans le CC

4.1. Conditions d'essai

L'essai de filtration a été mené pendant 220 h dans un milieu secondaire simulé. Ce milieu a été constitué d'une solution mère d'éthanolamine (ETA) à 12 g.L⁻¹ et d'ammoniaque (NH₃) à 4 g.L⁻¹. Cette solution a été préparée en utilisant de l'eau déminéralisée. Les concentrations visées d'ETA et du NH₃ en boucle ont été respectivement : 3 ppm et 1 ppm. Ce type de conditionnement est actuellement mis en place par EDF dans différentes tranches du parc

nucléaire français. La solution a été préalablement dégazée avant d'être injectée dans la boucle à un débit de $0,1 \text{ ml.min}^{-1}$. Le pH du milieu obtenu a été de 9,4 et la concentration en dioxygène dissous dans la boucle lors de l'essai a été maintenue à une valeur inférieure à 2 ppb. Ces mesures ont cependant été réalisées à 20°C dans le circuit chimie de la boucle ESTHER.

Le comportement du support en SiBC a été testé à différentes températures : 150°C , 200°C , 250°C et 270°C . La Figure 5.14 présente les montées en température et le temps de maintien lors de l'essai.

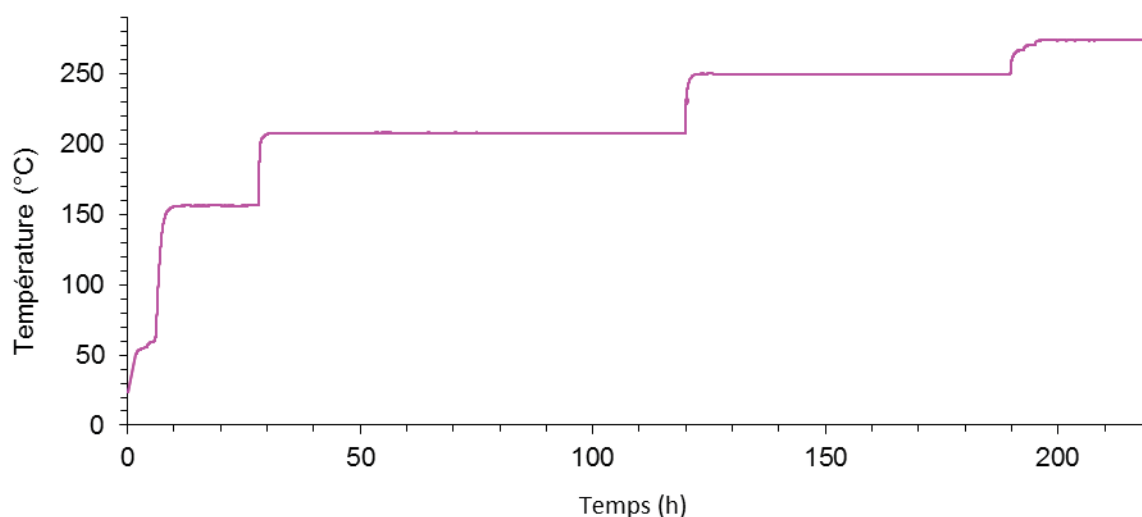


Figure 5.14 : Evolution de la température lors de l'essai en fonction du temps

Pour des raisons techniques, le débit dans la section de filtration du CC a été maintenu à $8,6 \text{ ml.min}^{-1}$ pour les températures allant jusqu'à 150°C et 40 ml.min^{-1} pour les températures supérieures à 150°C . Dans ce dernier cas, le four du CC a été utilisé pour stabiliser et atteindre la température du fluide pendant l'essai. Toutefois, le système de chauffage installé autour du tuyau d'alimentation au CC a été mis en marche pour maintenir la température du fluide à 270°C .

Des particules de magnétite (de chez Prolabo, taille moyenne d'environ $5 \mu\text{m}$) ont été injectées ponctuellement dans la boucle ESTHER à 23,5 h et 174 h d'essai. Pour ce faire, une suspension de magnétite (contenant 10 g de magnétite dans 50 ml d'eau déminéralisée) a été utilisée ; le taux de particules dans la boucle ESTHER est ainsi de 5.10^{-4} . Les injections ont été faites dans la partie basse température et haute pression de la boucle.

4.2. Résultats de l'essai de filtration

Le graphique en Figure 5.15 montre l'évolution du ΔP entre l'amont et l'aval du support au cours du temps. Les discontinuités de la courbe de ΔP correspondent aux changements de température. En général le ΔP diminue lorsque la température augmente. Ce type de comportement du ΔP vs température est vraisemblablement lié à la modification des propriétés physicochimiques de la solution d'ETA, telles que la viscosité et la densité. A titre d'exemple, le Tableau 5.14 présente l'impact de la température sur la viscosité dynamique de l'eau. Toutefois, lors de l'augmentation de la température de 150 °C à 200 °C, le ΔP a brusquement augmenté en passant de 0,06 bar à 0,27 bar, ce qui est dû au changement de débit (de 8,6 mL.min⁻¹ à 40 mL.min⁻¹).

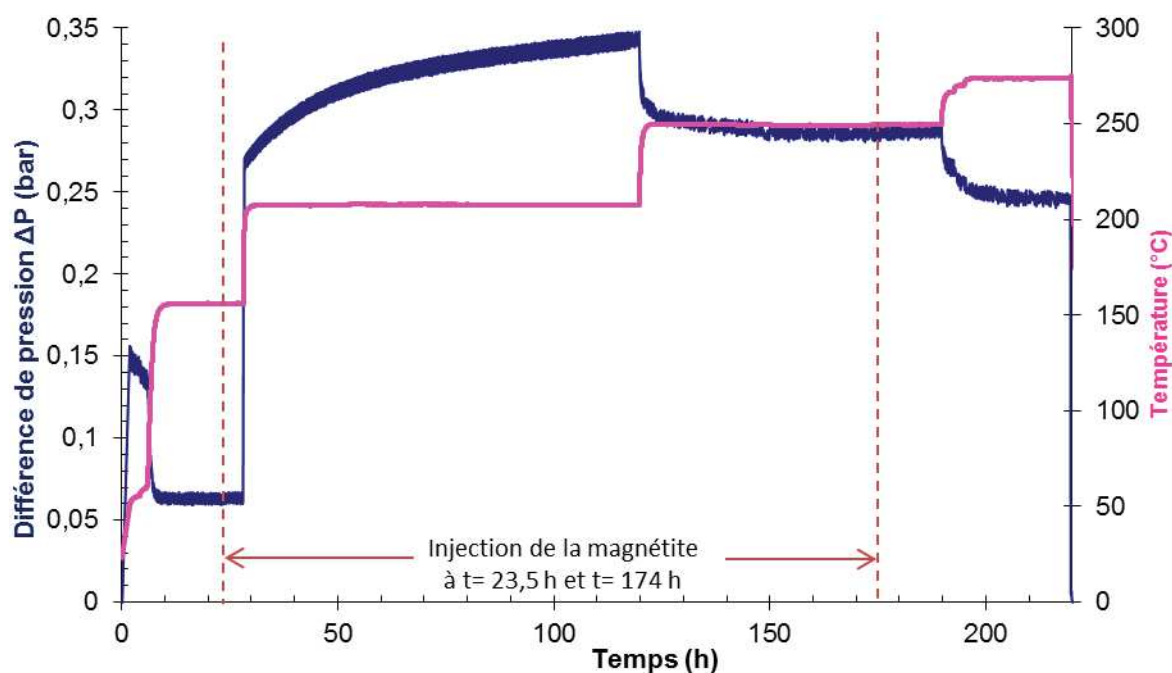


Figure 5.15 : Evolution de la différence de pression dans le support et de la température en fonction du temps

Tableau 5.14 : Viscosité de l'eau à différentes températures

Température (°C)	50	150	200	250	270
Viscosité dynamique (g.s ⁻¹ .m ⁻¹)	0,547	0,182	0,134	0,106	0,097

Il est intéressant de noter que le ΔP lors de cet essai de filtration a été très petit ; il n'a pas dépassé les 0,5 bar, même pour un débit de 40 mL.min⁻¹. Aussi, le ΔP a augmenté

asymptotiquement à 200 °C suite à l'injection de particules de magnétite dans la boucle. En revanche, à 150 °C et à 250 °C, le ΔP reste invariable.

Les résultats de ΔP du support **SiBC10_m** synthétisé ont été traités et la résistance du support pendant l'essai de filtration a été déduite. Sur la Figure 5.16, la résistance du support diminue légèrement avec la montée de température. La résistance est de l'ordre de 0,006 bar.min.L⁻¹ à 150 °C et 250 °C et diminue à 0,007 bar.min.L⁻¹ à 270 °C. Lors des injections de particules de magnétite, la résistance déduite à 200 °C a seulement augmenté de manière asymptotique ; dans les autres cas (à 150 °C et à 250 °C), aucune modification de la résistance n'a été observée.

Afin de réaliser la spéciation des particules de magnétite en fonction de la température par le biais du CC, des tests de filtration avec des filtres en TiO₂ de porosité nanométrique sont actuellement en cours au Centre technique d'AREVA.

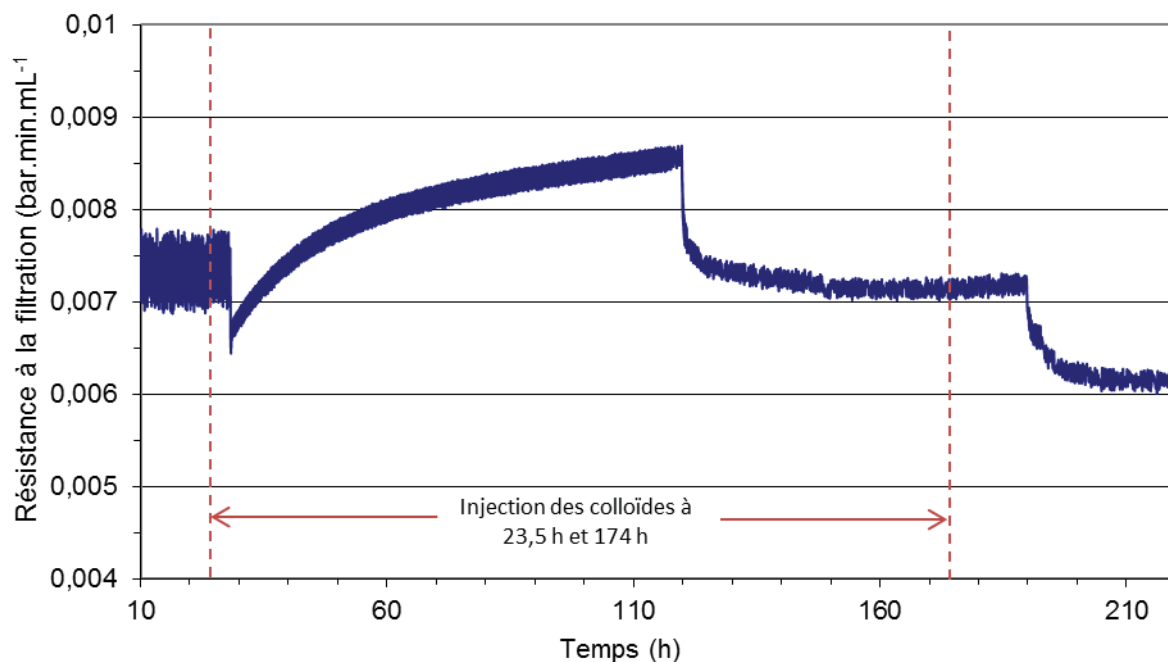


Figure 5.16 : Evolution de la résistance à la filtration en fonction du temps

Le support après filtration est présenté en Figure 5.17. Hormis des fissures en surface générées par le décollage de la bague en PTFE, l'intégrité de l'ensemble du support a été conservée après 210 h d'exposition aux différentes températures et débits d'un milieu secondaire simulé.



Figure 5.17 : Photographie du support en SiBC après essai à haute température

4.3. Conclusion de l'essai de filtration

Cet essai de filtration dans le CC a permis de tester le support **SiBC10_m** à différentes températures et débits. Dans la gamme de température balayée, la variation du ΔP lors de la filtration a été vraisemblablement influencée par la modification des propriétés physicochimiques du fluide. En général, le ΔP diminue quand la température de filtration augmente.

Dans les conditions de l'essai (pression d'alimentation de 90 bar dans le CC), le ΔP n'a pas excédé les 0,5 bar pour des débits de l'ordre de 8 à 40 mL.min⁻¹. La représentation de la résistance du support **SiBC10_m** permet de s'affranchir de la modification de propriétés physicochimiques du fluide entraînée par l'augmentation de la températures. Dans ce cas, les résistances de filtration sont restées très proches, de l'ordre de 0,006 bar.min.L⁻¹, dans la gamme de température testée (150 °C à 270 °C).

En plus, il semble que la température du fluide a aussi un impact sur la filtration car, lors des injections de particules de magnétite, la résistance de filtration sur le support SiBC10m a été plus impactée à 200 °C qu'à 150 °C et 250 °C.

Les résultats obtenus à l'aide du CC sur le comportement du support **SiBC10_m** sont très encourageants pour la suite du développement de ce type de matériau innovant.

5. CONCLUSION

L'essai de vieillissement en eau ultra-pure réalisée pour les matériaux commerciaux (TiO_2 de l'Institut Fraunhofer et de Tami Industrie, et SiC de LEA Technology) et pour le **SiBC10d** montrent que les TiO_2 sont les matériaux les plus stables dans ces conditions d'essais. La nature amorphe du **SiBC10d** pouvait être à l'origine de sa relative instabilité. C'est pourquoi, pour les essais de vieillissement en milieu primaire simulé, le matériau **SiBC13m** (pyrolysé à $1300\text{ }^\circ\text{C}$) a également été sélectionné en plus du **SiBC10m**, car donnait les meilleurs résultats lors de l'étude de cristallinité.

Le vieillissement des matériaux **SiBC10m** et **SiBC13m** pendant 21 jours à $300\text{ }^\circ\text{C}$, 130 bar dans un milieu primaire simulé (bore, lithium) montre dans l'ensemble une mauvaise tenue des matériaux. En effet, les différentes caractérisations réalisées traduisent la formation d'un dépôt et un relâchement de billes de SiO_2 important (MEB, EDX, ICP-MS) influant sur la répartition de la taille des pores des matériaux (porosimétrie Hg).

Comparativement aux essais en eau ultra-pure, le relâchement de SiO_2 est très important et pourrait donc être attribué au milieu primaire simulé qui serait plus propice à la croissance de SiO_2 . Néanmoins notre analyse se tourne plus sur l'effet du PMMA qui a permis de réaliser les mousses, en modifiant la chimie de surface et donc sa réactivité.

L'essai de filtration sur le Colloid Catcher a montré que le support **SiBC10m** a montré un comportement favorable à la filtration, ainsi qu'une bonne stabilité dans ces conditions d'essai. Ces résultats sont très encourageants pour la suite du développement de ce type de matériau innovant.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Perche, Rapport d'essai de corrosion, mai 2015, CENTECH-REC-15009, (2015).
- [2] D. Bourdet, Essais de capsules en four, DQITC-F 039, (2012).
- [3] D. Perche, Rapport d'essai de corrosion, Exposition d'échantillons Si-B-C, CENTECH-REC-17007, (2017).

Conclusion générale

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont porté principalement sur l'élaboration de mousses micro-cellulaires de type SiBC par la voie des polymères précéramiques. L'objectif était d'étudier les propriétés de ces mousses, et de les mettre en œuvre comme support macroporeux pour la réalisation de membranes, par dépôt d'une couche sélective. Ces membranes ayant pour visées la filtration de produits de corrosion de taille colloïdale dans les circuits primaires des REP ; leur stabilité devait tout d'abord être testée en condition proche de l'utilisation prévue (température, chimie, pression).

Le **chapitre 1**, a présenté les motivations de cette thèse en développant les connaissances actuelles sur la problématique de la formation des produits de corrosion dans les circuits primaires des REP. En listant les techniques de filtration existantes et installées en centrale, il a été mis en avant le manque d'installation permettant d'éliminer les produits de corrosion de tailles inférieures à 0,45 μm . Ceci a permis de préciser les objectifs de cette thèse et son approche expérimentale, en ciblant notamment les propriétés nécessaires des membranes à développer. Les moyens d'essais permettant de valider leur stabilité chimique, thermique et mécanique dans les conditions des circuits primaires des REP (300 °C, 150 bar, chimie à base d'acide borique, de lithine et de dihydrogène) ont été proposés. Un état de l'art sur les technologies membranaires a mis en avant la nécessité d'avoir recours à des matériaux inorganiques de type non-oxyde, afin de résister aux conditions (température, pression, chimie) requises. Dans ce but, la voie des polymères précéramiques, méthode récente et innovante pour cette application, a été présentée. Plus précisément l'utilisation de l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) pour la réalisation de matériaux poreux à base de SiC a été mise en avant, tout comme l'intérêt de l'ajout de bore pour l'augmentation du rendement céramique du matériau élaboré.

Dans le **chapitre 2**, les réactifs et les appareillages de synthèse et de caractérisation sont décrits. Le protocole d'hydroboration, mettant en oeuvre le précurseur moléculaire AHPCS et le diméthylsulfure de borane est décrit. Les données théoriques retenues pour réaliser une hydroboration dite « totale » sont développées, amenant à la réalisation du polymère nommé dans ce manuscrit **AHPCS_B0.1**. Les protocoles d'élaboration du support macroporeux (par pressage à chaud) et des couches sélectives (par *dip coating*) ont été présentés, suivis de la présentation des traitements thermiques. Cela a permis de mettre en évidence l'évolution qualitative du matériau lors de ces différentes étapes.

Le **chapitre 3** a été consacré à l'étude du PMMA commercial qui a été utilisé pour la réalisation du support macroporeux et à la description de la synthèse de PMMA pour l'élaboration des couches sélectives. Cette deuxième étape a été nécessaire, afin d'obtenir des couches sélectives avec des pores de tailles comprises entre 100 nm et 1 μm . Ainsi, la préparation des billes de PMMA, par polymérisation en dispersion et en émulsion, est décrite et a permis d'obtenir des particules isolées avec une répartition uniforme de taille 1,5 μm et 300 nm.

Le **chapitre 4** se focalise sur l'élaboration des membranes. L'élaboration de céramiques micro-cellulaires de type SiBC induit de nombreux états de matériau intermédiaires qui ont tous été caractérisés dans ce chapitre. Ces caractérisations ont aussi confirmé l'intérêt de l'ajout de bore, qui semble amené une augmentation du rendement céramique de l'AHPCS. Grâce à l'ajout de PMMA commercial au polymère **AHPCS_B0.1** puis au pressage à chaud du mélange obtenu, des céramiques macroporeuses de forme cylindrique ont été élaborées après pyrolyse à 1000 °C sous argon. Les mousses micro-cellulaires obtenues ont une porosité de l'ordre de 80 % et présentent des tailles de constriction comprises entre 2 et 20 μm , et une sélectivité comprise entre 1 et 12 μm . Ces mousses ont pour fonction d'être le support mécanique de couches déposées qui feront la sélectivité. Une barbotine a été réalisée pour la déposer sur le support, mettant en œuvre l'**AHPCS_B0.1** en solution et le PMMA élaboré au chapitre 3. Cependant, aucun des essais réalisés n'a permis l'obtention après pyrolyse d'un dépôt uniforme. Ce chapitre 4 comprend également une étude de la stabilité thermique et de l'évolution cristalline de la phase SiBC réalisée. Les matériaux, sous forme de poudre et de céramique micro-cellulaire, ont été pyrolysés à des températures allant jusqu'à 1600 °C puis caractérisés. Cette étude a permis de montrer la stabilité du matériau sous forme de poudre, mais aussi la relative instabilité du matériau micro-cellulaire à partir de 1500 °C. En effet une perte de masse, limitée cependant, a été observée après traitement thermique à 1500 °C et les observations MEB ont mis en évidence la formation de *whiskers* SiC. Cette étude démontre que les céramiques micro-cellulaires contiennent une quantité d'oxygène non négligeable, bien que cet élément ne soit pas présent dans les réactifs de départ. Il a aussi été montré que la porosité n'est pas affectée par la température de pyrolyse alors que la surface spécifique des échantillons augmente légèrement entre 1200 °C et 1500 °C. Pour conclure avec des essais de compression, il semblerait que les céramiques micro-cellulaires pyrolysées à 1300 °C présentent les meilleures propriétés.

Le **chapitre 5** est consacré aux deux campagnes d'essais de vieillissement et à un essai de filtration des mousses micro-cellulaires (support macroporeux). La première campagne

d'essai de vieillissement, réalisée en eau déminéralisée pendant 21 jours à 300 °C et 130 bar, a été effectuée sur la céramique dense élaborée et pyrolysée à 1000 °C. La céramique a montré une légère instabilité chimique, qui a été attribuée à sa nature amorphe lorsqu'elle est pyrolysée à 1000 °C. C'est pourquoi, lors de la deuxième campagne d'essai de vieillissement, cette fois-ci en milieu primaire simulé à 300 °C et 130 bar, les céramiques micro-cellulaires pyrolysées à 1000 °C et à 1300 °C ont été comparées. Ces essais ont montrés dans l'ensemble une mauvaise tenue des matériaux, car les caractérisations réalisées traduisent la formation d'un dépôt et un relâchement de SiO₂ (MEB, EDX, ICP-MS) influant sur la répartition de la taille des pores des matériaux (porosimétrie Hg). Ce relâchement de SiO₂ a été attribué potentiellement à l'effet du PMMA qui a permis de réaliser les mousses, en modifiant la chimie de surface et donc sa réactivité. L'essai de filtration réalisé sur le moyen d'essai de laboratoire a mis en œuvre une mousse micro-cellulaire pyrolysée à 1000 °C, et a montré son comportement favorable à la filtration, ainsi qu'une bonne stabilité dans ces conditions d'essai.

Bien que la démarche expérimentale ait été développée au chapitre 4, ces travaux n'ont pas abouti à l'objectif de réalisation d'une membrane de filtration de sélectivité visée pour les conditions d'application (entre 50 nm et 1 µm). Des solutions ont été proposées pour pallier les difficultés rencontrées lors de la réalisation des couches sélectives, de la formulation de la barbotine à la technique de dépôt utilisée. Parmi celles-ci, une solution pourraient être la réalisation d'un matériau avec un taux moins important de bore introduit dans l'AHPCS par hydroboration et/ou l'utilisation de charges actives comme des particules de bore qui ont montré leur intérêt pour diminuer le retrait surfacique de l'AHPCS lors de sa pyrolyse. Une autre solution pourrait être la fonctionnalisation avec des blocs copolymères pour faire le revêtement mésoporeux. Cette méthode est actuellement mise en œuvre par Emmanuelle Diz Acosta dans le cadre du projet CAPES-CNPq (Porteur du projet: S. Bernard). En effet, les blocs copolymères ont très largement attiré l'attention lors des dernières décennies en raison de leurs capacités à s'auto-assembler en domaines hautement ordonnés à l'échelle moléculaire. Le type et la dimension des structures dépendent notamment de la fraction volumique de chaque composant ainsi que de la longueur et de l'architecture de chaque bloc. Un large nombre de nouveaux matériaux à morphologies contrôlées peut être produit en solubilisant sélectivement une espèce inorganique dans une phase du bloc copolymère. Dans le cas particulier de la synthèse de revêtement à mésoporosité contrôlée, le bloc copolymère organique à base de polystyrène et/ou PMMA est envisagé comme un agent structurant et le polymère précéramique comme précurseur céramique.

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis de largement valider la démarche expérimentale de réalisation de la céramique micro-cellulaire de type SiBC. Une étude approfondie sur ce matériau a été réalisée, par des caractérisations lors de son élaboration et à hautes températures. Il a été montré que les caractéristiques (texturales, mécaniques et structurales) de la céramique micro-cellulaire de type SiBC, satisfont aux objectifs définis pour le support macroporeux.

Contrairement aux essais de vieillissement qui ont mis en avant une instabilité des matériaux, avec la formation de silice dans le matériau dans ces conditions d'essai, les résultats de filtration sont très encourageants pour la suite du développement de ce type de matériau innovant. Ainsi au vu de la problématique présentée en début de manuscrit et des objectifs de cette thèse, le matériau est à perfectionner afin d'obtenir la stabilité chimique nécessaire dans les conditions d'applications visées. Cependant, les caractérisations du matériau et l'essai de filtration positif, montrent qu'il pourrait être tout à fait envisageable, en l'état, de mettre en œuvre la céramique micro-cellulaire élaborée dans d'autres domaines d'application de la microfiltration, telles que la filtration de bactéries ou microparticules dans l'eau et les effluents.

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur le développement de membranes céramiques pour la filtration de colloïdes issus de la corrosion dans le circuit primaire des REP. La voie des polymères précéramiques a été mise en œuvre par la synthèse d'un polyborocarbosilane (PBC) à partir d'allylhydridopolycarbosilane conduisant à une céramique de type SiBC. Des billes de PMMA mono-disperses d'une taille de 1,5 et 0,3 μm ont été préparées pour servir d'agent porogène pour créer une porosité contrôlée. Des objets micro-cellulaires 3D de forme circulaire ont été élaborés par pressage uni-axial avec ajout de billes de PMMA commercial pour servir de support macroporeux. Une étude de cristallinité à haute température ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) a été réalisée, montrant son influence sur la stabilité du matériau. La couche sélective a été préparée par dip-coating à partir de différentes formulations de barbotine contenant du PBC et les billes de PMMA élaborées. La stabilité physico-chimique des supports micro-cellulaires a été étudiée grâce à des essais de vieillissement en micro-autoclave en milieu primaire simulé. La résistance à la filtration a été testée grâce à un essai sur un dispositif de filtration connecté à un moyen d'essai de laboratoire permettant de simuler les conditions des REP.

Summary

This work has been focused on the development of ceramic membranes for the filtration of colloids resulting from corrosion in the primary loop of PWR. SiBC ceramics were synthesized by the preceramic polymers route from a polyborocarbosilane (PBC) obtained from allylhydridopolycarbosilane. Single-dispersed PMMA beads with a size of 1.5 and 0.3 μm were prepared to be used as a porogen agent to lead to a controlled porosity of the selective layer. 3D micro-cellular objects with a circular shape were developed by uni-axial pressing with the addition of commercial PMMA beads to serve as a macroporous support. A crystallinity study at high temperature ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) was carried out showing its influence on the stability of the material. The selective layer was prepared by dip-coating from various slurry formulations containing PBC and the prepared PMMA beads. The chemical and physical stability of the microcellular supports was studied by ageing tests in a simulated primary water chemistry. The filtration resistance was tested by means of tests on a filtration device connected to a laboratory loop which simulates the conditions of the PWRs..