



HAL
open science

Elaboration et caractérisation d'objets massifs nanocomposites base carbure de silicium comme absorbeurs solaires

Maxime Balestrat

► **To cite this version:**

Maxime Balestrat. Elaboration et caractérisation d'objets massifs nanocomposites base carbure de silicium comme absorbeurs solaires. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0102 . tel-02484987

HAL Id: tel-02484987

<https://theses.hal.science/tel-02484987v1>

Submitted on 19 Feb 2020

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.

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par
Maxime Balestrat

Le 29 novembre 2019

**Élaboration et caractérisation d'objets massifs
nanocomposites base carbure de silicium
comme absorbeurs solaires**

Thèse co-dirigée par Samuel BERNARD et Nicolas PRADEILLES

JURY :

Président du jury

M. Claude ESTOURNES, Directeur de Recherche, CNRS, CIRIMAT, Toulouse

Rapporteurs

Mme Catherine BESSADA, Directrice de Recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans

M. David PORTEHAULT, Chargé de Recherche, CNRS/HDR, LCMCP, Paris

Examineurs

M. Georges CHOLLON, Chargé de Recherche, CNRS/HDR, LCTS, Bordeaux

M. Samuel BERNARD, Directeur de Recherche, CNRS, IRCER, Limoges

M. Nicolas PRADEILLES, Maître de Conférences, IRCER, Limoges



A mes parents, ma famille

Ce n'est pas le doute qui rend fou : c'est la certitude
Friedrich Nietzsche

Remerciements

Ce travail de thèse a été débuté à l'Institut Européen des Membranes (UMR-5635) de Montpellier et poursuivi à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR-7315) de Limoges. Il a été effectué sous l'égide du CNRS avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche.

Tout d'abord, je remercie Claude Estournes, Directeur de Recherche au CIRIMAT à Toulouse, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Catherine Bessada, Directrice du CEMHTI à Orléans et David Portehault, Chargé de Recherche au LCMCP à Paris, d'avoir jugé ces travaux de recherche en qualité de rapporteurs. Je remercie également Georges Chollon, Chargé de Recherche au LCTS à Bordeaux, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mes directeurs de thèse, et notamment Samuel Bernard, pour m'avoir encouragé et guidé depuis 3 ans. Ses qualités humaines et son expertise scientifique m'ont permis d'accomplir ce travail au sein d'une équipe exceptionnelle. Je remercie également Nicolas Pradeilles pour son encadrement et ses conseils avisés au cours de ces derniers mois.

Je souhaite aussi de remercier Jean-Jacques Vasseur, Directeur de l'Ecole Doctorale Sciences Chimiques Balard, Alexandre Maitre, Directeur adjoint de l'Ecole Doctorale SIMME, Philippe Miele, Directeur de l'IEM et Philippe Thomas, Directeur de l'IRCER d'avoir facilité mon déplacement de Montpellier vers Limoges.

Je remercie aussi en particulier Marc Cretin et Umit B. Demirci de m'avoir soutenu et encadré durant toute cette période de transition. Leur expérience m'a également beaucoup apporté dans le cadre des missions d'enseignement effectuées à l'Université de Montpellier, en parallèle de ces travaux de recherche.

Je tiens ensuite à remercier l'intégralité des partenaires du projet ANR CARAPASS, avec qui les échanges scientifiques réguliers étaient toujours de haute qualité. Je remercie notamment Helene Arena, Alban Jonchère, Xavier Deschanel de l'ICSM à Marcoule ainsi que Audrey Soum-Glaude et José Osorio de PROMES à Font Romeu.

J'exprime également ma gratitude à Christel Gervais du LCMCP à Paris et Zoltán Lenčěš de la SAS à Bratislava pour la richesse scientifique issue de leurs collaborations respectives. Je remercie également Fabrice Rossignol, pour son implication dans le projet CARAPASS et Nicolas Tessier-Doyen pour les mesures ultrasonores effectuées, ainsi que Sylvie Foucaud et Romain Lucas pour m'avoir intégré au sein de leur équipe de recherche.

J'adresse mes profonds remerciements aux personnes m'ayant permis de mener à bien ce travail : Marion Vandenhende pour le frittage SPS et tous les autres traitements thermiques (et toutes ces bouteilles de gaz commandées), Marina Soustre pour les analyses thermogravimétriques et les analyses de poudres (et ce premier stage débuté il y a 5 ans). Je tiens aussi à remercier Emeline Renaudie, Julie Cornette, Eloïse Hyvernaud, Pierre Carles, Etienne Laborde et Richard Mayet pour leur aide au quotidien sur les différentes installations de l'IRCER. J'associe également à ces remerciements tout le personnel de l'IEM, et notamment Eddy Petit pour la RMN liquide.

Enfin, un grand merci à tous mes collègues des deux labos : docteurs, doctorants, ingénieurs, techniciens et aussi stagiaires.

Et en premier lieu, (Wesh !!) merci Dr David ! Merci pour ces 3 ans de thèse en commun entre Montpellier et Limoges qui ont surtout été 3 ans d'amitié sincère, parsemés de selfies douteux sur mon téléphone. Merci pour tes connaissances en chimie, merci pour ton expertise Raman, merci pour tous ces restos chinois aussi. Bon vent pour la suite (loin de Limoges, je l'espère pour toi).

Avec Samuel et David, il y a une troisième personne avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant 3 ans (et même bientôt plus). Et cette personne aura beaucoup de mal à lire ces mots. Merci Abhijeet, if I have (good) results today, it's only because your training was excellent. And thank you also for all these (expert) discussions about sciences or global politics.

Au cours de cette thèse, j'ai également eu l'occasion de travailler en équipe avec des personnes formidables, donc je remercie sincèrement Mélanie, Marion, Diane et Charlotte. Auxquelles j'ajoute également Lucie (encore félicitations). Marie-Jo, Loraine ...

Thanks also to all the foreigners that I'm thankful to get the chance to meet: Michelle, Emmanuelle, Maíra, Roberta, André and Rafael.

Merci également à tous les anciens stagiaires avec qui j'ai pu échanger. Travailler avec vous a vraiment été très formateur pour moi. Merci à Aline, Anselme, Guirec et Louis Jean.

Je tiens aussi à remercier tous les collègues avec qui j'ai pu partager un bureau. Merci, et bon courage à Lucas, Nilesh, Maxime, Remy, Cyril. Et aussi les voisines : Camille, Btisse, Lena.

Et aussi tous ceux avec qui j'ai également partagé de nombreuses pauses café : Mégane, Elise, Mickaël et tous les autres ...

Merci aussi à tous les anciens du Master que j'ai pu retrouver ici : Jonathan, Colin, Simon, Mariana, Vincent, Guillaume, Hatim, Lyna ...

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Liste des figures	12
Liste des tableaux	18
Introduction générale.....	23
Chapitre I. Étude bibliographique	31
I. Les centrales solaires thermodynamiques	31
I.1. Principe et fonctionnement	31
I.2. L'absorbeur solaire.....	34
II. Le carbure de silicium (SiC) comme absorbeur solaire	38
II.1. Découverte du SiC	38
II.2. Préparation du SiC	39
II.3. Propriétés et applications du SiC.....	40
III. Le potentiel des matériaux céramiques alternatifs au SiC	42
III.1. Les borures, carbures, nitrures et siliciures métalliques.....	42
III.2. Les carbures et nitrures de titane	45
IV. La voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs)	49
IV.1. État de l'art et principe	50
IV.2. Les polymères précéramiques comme précurseurs SiC et Si-C-N.....	53
V. Les composites et nanocomposites à matrices SiC et Si-C-N	57
V.1. Introduction	57
V.2. Modification chimique de précurseurs SiC et Si-C-N par des composés organométalliques.....	58
VI. Conclusion.....	64
Références	66
Chapitre II. Matériaux et méthodes	81
I. Introduction.....	81
II. Matériel.....	82
II.1. L'AHPCS	82
II.2. L'HTT1800	83
II.3. Le TDMATi.....	83
II.4. Le BDMS.....	84
II.5. Les solvants	85
III. Protocoles de synthèse.....	85
III.1. Équipements spécifiques.....	85
III.2. Modification chimique des polymères par le TDMATi	86
III.3. Modification chimique des polymères par le BDMS	88
IV. Procédé de mise en forme.....	90
V. Traitements thermiques.....	91
V.1. Pyrolyse	91
V.2. Traitements hautes températures.....	92
V.3. Frittage sous charge	93
VI. Techniques de caractérisation	93
VI.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	93
VI.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	94
VI.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)-spectrométrie de masse	94

VI.4. Analyses élémentaires N, O, H & C	94
VI.5. Diffraction des rayons X (DRX)	95
VI.6. Analyse par spectroscopie RAMAN	95
VI.7. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Analyse Dispersive en Énergie (EDX)	95
VI.8. Microscopie Électronique en Transmission (MET)	96
VI.9. Pycnométrie hélium.....	96
VI.10. Pesée hydrostatique	96
VI.11. Échographie ultrasonore	97
VI.12. Mesures de dureté par indentation.....	97
VI.13. Mesures de réflectance spectrale.....	97
Références	99
Chapitre III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C par modifications chimiques d'un polycarbosilane	105
I. Introduction.....	105
II. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C	106
II.1. Synthèse et caractérisation de polycarbosilanes modifiés par du titane	106
II.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$).....	111
II.3. Vers des nanocomposites TiC/SiC ($1000^\circ C \rightarrow 1800^\circ C$).....	123
II.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C..	138
III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C.....	139
III.1. Synthèse et caractérisation des polymères	141
III.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$).....	145
III.3. Comportement haute température des matériaux ($1000 \rightarrow 1800^\circ C$)	146
III.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C	151
IV. Conclusion.....	152
Références	154
Chapitre IV. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C par modification chimique d'un polysilazane	161
I. Introduction.....	161
II. Synthèse et caractérisation de polysilazanes modifiés par du titane	162
II.1. Spectroscopie IRTF.....	163
II.2. Spectroscopie RMN	164
III. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$)	169
III.1. Analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à une analyse des gaz par spectrométrie de masse	169
III.2. Caractérisation des céramiques obtenues à $1000^\circ C$	173
IV. Comportement haute température ($1000 \rightarrow 1800^\circ C$)	177
IV.1. Analyse thermogravimétrique à haute température	177
IV.2. Caractérisation structurale des intermédiaires isolés entre 1000 et $1800^\circ C$	179
IV.3. Analyses élémentaires et masse volumique des intermédiaires isolés entre 1000 et $1800^\circ C$	182
IV.4. Microscopie électronique	185
V. Conclusion	188
Références	190

Chapitre V. Élaboration d'objets massifs comme absorbeurs solaires par pressage à chaud de polymères précéramiques et frittage de poudres céramiques	197
I. Introduction	197
II. Élaboration d'objets massifs par pressage à chaud de polymères solides	199
II.1. Objets massifs par pressage à chaud des polycarbosilanes modifiés par Ti.....	199
II.2. Objets massifs par pressage à chaud des polysilazanes modifiés par Ti.....	207
II.3. Conclusions partielles.....	216
III. Mise en forme par frittage flash sous charge.....	217
III.1. Frittage SPS des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30	218
III.2. Frittage RHP des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30	224
IV. Conclusion.....	233
Références	235
Conclusion générale et perspectives	241
Résumés	246

Liste des figures

Figure I-1 : La machine solaire vue par Augustin Mouchot [2]	31
Figure I-2 : Carte mondiale de l'Irradiation Normale Directe (en kWh/m ²). Il s'agit d'une représentation moyenne de la fraction du rayonnement solaire qui atteint directement le sol [5].	31
Figure I-3 : Schéma complet d'une centrale solaire thermodynamique [6].	32
Figure I-4 : Les différents types de centrales solaires thermodynamiques (CSP) [10]	33
Figure I-5 : Projection mondiale de capacités opérationnelles des CSP [12]	33
Figure I-6 : La tour solaire de la centrale Noor III à Ouarzazate au Maroc [13]	34
Figure I-7: Bilan énergétique d'un absorbeur solaire [16].....	35
Figure I-8 : Spectre d'émission réel du Soleil [21].....	36
Figure I-9 : Comportement de l'absorbeur solaire sélectif idéal [18].....	36
Figure I-10 : Principes de fonctionnement d'un absorbeur [23].....	37
Figure I-11: Le SiC comme absorbeur solaire [26].....	38
Figure I-12 : Représentations des principaux polytypes du SiC [29]	39
Figure I-13: Représentation graphique de la limite théorique entre les 2 régimes d'oxydations du SiC calculée en fonction de la pression partielle d'oxygène et la température d'après Balat et al.[49]	41
Figure I-14 : Représentation générale de la théorie des bandes [18].....	42
Figure I-15: Courbes de réflectance du SiC et des carbures du groupe IV [52]	43
Figure I-16: Comparaison entre carbures et borures d'après Sani et al. [63]	44
Figure I-17: Structure cristalline du TiC/TiN [93]	45
Figure I-18 : Évolution linéaire du paramètre de maille entre TiC et TiN, ainsi que d'autres nitrures [94]	46
Figure I-19 : Mesure de réflectance du SiC, du TiC et du composite TiC/SiC d'après Coulibaly et al. [52].....	48
Figure I-20 : Évolution de l'absorbance α , de l'émittance ϵ et de la sélectivité α/ϵ en fonction de la densité et de l'état de surface du composite TiC/SiC d'après Aréna et al. [110].....	48
Figure I-21 : Les différents types de polymères précéramiques à base de silicium.....	50
Figure I-22 : Principe de la voie PDCs [122]	51
Figure I-23 : Schéma de conversion thermique d'un polymère en céramique (étape 3 et 4) [126].....	52
Figure I-24 : Voie de synthèse de SiC via un PCS par le procédé Yajima [130]	53
Figure I-25: Représentation du PCS d'après Birot et al. [120].....	54
Figure I-26: Voie de synthèse de SiC à partir d'un HPCS par Interrante et Whitmarsh [132] 54	

Figure I-27 : Formule simplifiée de l'AHPCS (SMP-10).....	55
Figure I-28: Voies de synthèses de polycarbosilazanes [148].....	56
Figure I-29 : Différents polymères précurseurs de la phase Si-C-N	56
Figure I-30 : Schéma d'élaboration d'un nanocomposite par modification chimique de polymères précéramiques pré-formés	57
Figure I-31 : Diffractogrammes RX du SiC et des composites TiC/SiC dérivés de (a) l'AHPCS pur et des produits avec un rapport (b) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1$, (c) $Cp_2TiCl_2/AHPCS=2$ et (d) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1/3$ [164].....	60
Figure I-32 : Synthèse d'un polytitano(carbo)silane par Wang et al.[165]	60
Figure I-33 : Synthèse d'un polytitano(carbo)silane par Liu et al.[167].....	61
Figure I-34 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMAHf par Wen et al.[170]	61
Figure I-35 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMATi par Bechelany et al.[125]	62
Figure I-36 : Processus de mise en forme de massifs nanocomposites TiN/Si ₃ N ₄ par pressage à chaud de polymères [125].....	63
Figure I-37 : Comparaison des profondeurs de diffusion de l'oxygène au sein de nanocomposites HfC/SiC massifs par SPS a) et HfC/SiBC [184]	64
Figure II-1: a) Formule simplifiée de l'AHPCS et b) Représentation de la structure réelle de l'AHPCS [3].....	82
Figure II-2 : Formule simplifiée de l'HTT1800	83
Figure II-3 : Formule chimique du TDMATi.....	84
Figure II-4: Formule chimique du BDMS.....	85
Figure II-5 : Photo d'une paillasse équipée d'une rampe vide/argon	86
Figure II-6: Schéma du montage d'addition du TDMATi	87
Figure II-7 : Schéma d'extraction du solvant.....	88
Figure II-8 : Schéma du montage d'hydroboration	89
Figure II-9 : Moule chauffant de pressage et son contrôleur de température	90
Figure II-10 : Presse uniaxiale utilisée entre 4T et 40T	91
Figure II-11 : Four de pyrolyse.....	92
Figure II-12 : Four graphite pour les traitements hautes températures.....	93
Figure II-13 : Schéma de géométrie de l'indenteur Vickers.....	97
Figure III-1 : Représentation schématique de la réaction envisagée entre AHPCS et TDMATi	106
Figure III-2 : Spectres IRTF de l'AHPCS, du TDMATi et des polymères AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10).....	107

Figure III-3 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone (a) et silicium (b) (^{13}C et ^{29}Si) du polymère AHPCSTi5	108
Figure III-4 : Spectres RMN autour du noyau silicium (^{29}Si) de l'AHPCS	109
Figure III-5 : Représentation des unités structurales majeures et identifiées dans les polymères AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10)	110
Figure III-6 : Courbes ATG (et TGD en pointillés) de l'AHPCS et des polymères AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10)	112
Figure III-7 : Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG des polymères AHPCS et des polymères AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10).....	115
Figure III-8 : Spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l' AHPCSTi5 et isolés entre 200 et 1000°C	116
Figure III-9 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone ^{13}C (a) et silicium ^{29}Si (b) des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l' AHPCSTi5 et isolés entre 200 et 1000°C	118
Figure III-10 : Spectres RMN solide autour du noyau silicium (^{29}Si) des céramiques dérivées d' AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	119
Figure III-11 : Diffractogrammes RX et spectres Raman des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon	122
Figure III-12 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10 et AHPCSTiX_10 (X = 2,5, 5, 10).....	123
Figure III-13 : Diagramme de phase du système Si-C-N avec a) C/Si >1 et b) C/Si <1	124
Figure III-14 : Spectres RMN solide du ^{29}Si des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 18)	125
Figure III-15 : Diffractogrammes RX des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18).....	126
Figure III-16 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons AHPCSTi5_T (T = 14, 15, 16, 17, 18)	127
Figure III-17 : Diffractogrammes RX des céramiques AHPCSTiX_18 (X = 2.5, 5 et 10)	129
Figure III-18 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons AHPCSTi5-X_18 (X = 2.5, 5 et 10).....	130
Figure III-19 : Spectres Raman des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18) (a) et des échantillons AHPCSTiX_14 (X = 2.5, 5 et 10) (b)	131
Figure III-20 : Images MET de la céramique dérivée de l' AHPCSTi5 pyrolysé à 1400°C sous argon et clichés de diffraction électronique associés de la zone étudiée dans les figures (a) et (b).....	135
Figure III-21 : Images MET de la céramique dérivée de l' AHPCSTi5 pyrolysé à 1500°C sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)	136
Figure III-22 : Image MET de la céramique dérivée de l' AHPCSTi5 pyrolysé à 1800°C sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)	137

Figure III-23 : Réaction d'un alcène asymétrique avec du borane menant à la formation de liaisons C-H et B-C, le borane se fixant sur le carbone le moins substitué.....	140
Figure III-24 : Spectres IRTF des échantillons AHPCS, AHPCB30 , AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5	141
Figure III-25 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone et silicium (¹³ C et ²⁹ Si) des échantillons AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5	142
Figure III-26 : Spectres RMN solide du ²⁹ Si et ¹³ C d' AHPCSB30 [3].....	143
Figure III-27 : Spectres RMN solide autour du noyau bore (¹¹ B) des échantillons AHPCSB30 et AHPCSB30Ti5	143
Figure III-28 : Courbes ATG de l'AHPCS et des polymères AHPCSB30 , AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5	145
Figure III-29 : Spectres RMN solide autour des noyaux bore (a) et silicium (b) (¹¹ B et ²⁹ Si) des céramiques dérivées des échantillons AHPCSTi5 , AHPCSB30 et AHPCSB30Ti5 après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	146
Figure III-30 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10, AHPCSB30_10 , AHPCSTi5_10 et AHPCSB30Ti5_10	147
Figure III-31 : Diffractogrammes RX (a) et Raman (b) des échantillons AHPCSTi5B30_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18).....	149
Figure III-32 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC _x N _{1-x} (avec 0 ≤ x ≤ 1) par DRX dans les échantillons AHPCSTi5B30_T (T = 10, 14, 16, 18).....	150
Figure IV-1 : Représentation schématique des réactions entre un polysilazane et TDMATi162	
Figure IV-2 : Spectres IRTF de l'HTT, du TDMATi et des polymères HTTTiX avec X = 5 et 2.5.....	163
Figure IV-3 : Spectres RMN ¹ H de l'HTT, du TDMATi et des polymères HTTTiX avec X = 5 et 2.5.....	165
Figure IV-4 : Spectres RMN solide ¹³ C des polymères HTTTiX avec X = 5 et 2.5.....	166
Figure IV-5 : Spectres RMN solide du ²⁹ Si des polymères HTTTiX avec X = 5 et 2.5.....	167
Figure IV-6 : Représentation de la structure possible des polymères HTTTiX (X = 2,5 et 5).....	168
Figure IV-7 : Courbes ATG de l'HTT et des polymères HTTTiX (X = 2,5, 5).....	170
Figure IV-8 : Courbes de détection des principaux gaz de pyrolyse par spectrométrie de masse au cours des ATG de l'HTT et des polymères HTTTiX (X = 2,5, 5).....	172
Figure IV-9 : Spectres RMN solide ²⁹ Si des céramiques HTTTiX_10 (X = 2,5, 5).....	174
Figure IV-10 : Diffractogrammes RX (a) et spectres Raman (b) des céramiques dérivées des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	176
Figure IV-11 : Courbes ATG-HT des ATG-HT des échantillons HTT_10, HTTTi2.5_10 et HTTTi5_10	178

Figure IV-12 : Spectres RMN solide ²⁹ Si pour les échantillons dérivés du polymère HTTTi5 après pyrolyse à 1000 (HTTTi5_10), 1400 (HTTTi5_14) et 1800°C (HTTTi5_18)	179
Figure IV-13 : Diffractogrammes RX des échantillons HTTTiX_T (X = 2.5, 5 et T = 10, 14, 15, 16, 18).....	180
Figure IV-14 : Spectres Raman des échantillons HTTTiX_T (X = 2.5, 5 et T = 10, 14, 15, 16, 18).....	182
Figure IV-15 : Image MET de l'échantillon HTTTi5_14	186
Figure IV-16 : Image MET de l'échantillon HTTTi2.5_14	186
Figure IV-17 : Image MET de cristaux SiC de l'échantillon HTTTi5_18	187
Figure IV-18 : Image MET de cristaux TiC de l'échantillon HTTTi5_18	187
Figure V-1 : Schéma des deux stratégies appliquées pour la mise en forme d'objet massif nanocomposites préparés à partir de polymère précéramique	197
Figure V-2 : Processus d'élaboration de pièces massives par pressage de polymères précéramiques	199
Figure V-3: Compacts polymères (haut) et céramiques (bas) formés à partir de a) AHPCSB30 et b) AHPCSB30Ti5	201
Figure V-4 : Pièces composites a) AHPCSB30Ti5-110_14 , b) AHPCSB30Ti5-110_16 , c) AHPCSB30Ti5-110_18	202
Figure V-5 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère AHPCSB30Ti5 après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.....	203
Figure V-6 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère AHPCSB30Ti5 et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.	204
Figure V-7 : Mesures de réflectance spectrale de carbures de référence d'après Coulibaly et al. [15]	205
Figure V-8 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées des polymères AHPCSB30Ti5 et AHPCSB30 après pyrolyse à 1000 et 1800°C sous argon.	206
Figure V-9 : Images MEB de l'échantillon AHPCSB30Ti5-110_18 et cartographie X associée	207
Figure V-10 : Cycle de pressage à chaud des polymères.....	208
Figure V-11 : Compacts polymères formés à partir de a) HTTTi2.5-80 , b) HTTTi5-80 , c) HTTTi5-90 et d) HTTTi5-100	209
Figure V-12 : Pièces composites a) HTTTi2.5-80_10 , b) HTTTi5-80_10 , c) HTTTi5-90_10 et d) HTTTi5-100_10	209
Figure V-13 : Images MEB en tranche des échantillons a) HTTTi5-80_10 , b) HTTTi5-90_10 & c) HTTTi5-100_10	210
Figure V-14 : Pièces composites a) HTTTi5-80_14 , b) HTTTi5-80_16 et c) HTTTi5-80_18	211

Figure V-15 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère HTTTi5 après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.....	213
Figure V-16 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère HTTTi5 et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.....	214
Figure V-17 : Comparaison de mesures de réflectance spectrale entre les échantillons HTTTi5-80_18 , AHPCSB30Ti5-18 et AHPCSB30-80_18	215
Figure V-18 : Images MEB du massif HTTTi5-80_18	216
Figure V-19 : Schéma de principe d'un montage Spark Plasma Sintering.....	219
Figure V-20 : Paramètres du cycle SPS effectué.....	219
Figure V-21 : Photos des échantillons a) AHPCSB30_8_1750SPS et b) AHPCSB30_10_1750SPS	220
Figure V-22 : Images MEB des échantillons AHPCSB30_8_1750SPS (a) et AHPCSB30_10_1750SPS (b).....	221
Figure V-23 : Diffractogrammes RX des pièces élaborées par SPS.....	223
Figure V-24 : Paramètres du cycle RHP effectué.....	225
Figure V-25: Photo des échantillons a) AHPCSB30_8_1750RHP et b) AHPCSB30_8_1800RHP	225
Figure V-26 : Images MEB des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP (a-c) et AHPCSB30_8_1800RHP (d-f).....	227
Figure V-27 : Diffractogrammes RX des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	229
Figure V-28 : Mesures de réflectance spectrale pour les échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	231

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principales propriétés des UHTCs d'après Pierson[82] et Justin et al.[83]	44
Tableau II-1: Propriétés de l'AHPCS [1]	82
Tableau II-2 : Propriétés de l'HTT1800 [4].....	83
Tableau II-3 : Propriétés du TDMATi	84
Tableau II-4 : Propriétés du BDMS	85
Tableau II-5 : Récapitulatif des réactifs de synthèse de modification de polymères par TDMATi.....	87
Tableau II-6 : Récapitulatif des réactifs de synthèse de modification de polymères par TDMATi et BDMS.....	89
Tableau III-1 : Analyse élémentaire par MEB-EDX des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon	120
Tableau III-2 : Analyse élémentaire par analyseur NOH et ICP des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon	121
Tableau III-3 : Masse volumique des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	122
Tableau III-4 : Tailles de cristallites SiC et TiC _x N _{1-x} (avec 0 ≤ x ≤ 1) dans les échantillons AHPCSTi5-X_18 (X = 2.5, 5 et 10).....	130
Tableau III-5 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18).....	133
Tableau III-6 : Analyses élémentaires par analyseur NOH des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)	133
Tableau III-7 : Évolution des masses volumiques des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18).....	134
Tableau III-8 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 16, 18).....	150
Tableau IV-1 : Analyses élémentaires par EDX des céramiques issues des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	175
Tableau IV-2 : Analyses élémentaires par analyseur NOH, C et ICP des céramiques issues des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C.....	176
Tableau IV-3 : Masses volumiques des céramiques dérivées des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon	177
Tableau IV-4 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons HTTTi2.5_T (T = 10, 14, 15, 16, 18).....	183
Tableau IV-5 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons HTTTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 18).....	183
Tableau IV-6 : Analyses élémentaires par analyseurs NOH et C des échantillons HTTTi2.5_T (T = 10, 14, 15, 16, 18).....	184

Tableau IV-7 : Analyses élémentaires par analyseurs NOH & C des échantillons HTTTi5_T (T = 10, 14, 15, 16, 18).....	184
Tableau IV-8 : Masse volumique des échantillons HTTTiX_T (X = 2.5, 5 et T = 10, 14, 15, 16, 18).....	185
Tableau V-1 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère AHPCSB30 après pyrolyse à 1000°C sous argon.....	200
Tableau V-2 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères AHPCSB30Ti5 et AHPCSB30 après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.....	202
Tableau V-3 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère HTTTi5 et pyrolysées à 1000°C sous argon.....	211
Tableau V-4 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères HTTTi5 et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.....	212
Tableau V-5 : Propriétés optiques calculées pour les échantillons dérivés du polymère HTTTi5 et pyrolysées à 1400, 1600 et 1800°C sous argon.	215
Tableau V-6 : Récapitulatif des pièces élaborées par SPS.....	220
Tableau V-7 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons AHPCSB30_8_1750SPS et AHPCSB30_10_1750SPS	221
Tableau V-8 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique et module de Young mesuré par échographie par impulsions ultrasonores des échantillons AHPCSB30_8_1750SPS et AHPCSB30_10_1750SPS	222
Tableau V-9 : Tailles de cristallites par DRX des massifs SPS.....	224
Tableau V-10 : Récapitulatif des pièces élaborées par RHP	225
Tableau V-11 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	226
Tableau V-12 : Composition de phases des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	226
Tableau V-13 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	228
Tableau V-14 : Taille de cristallites et paramètre de maille de la phase β -SiC dans les échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	229
Tableau V-15 : Propriétés mécaniques des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	230
Tableau V-16 : Propriétés optiques calculées des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP	231

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours de ces trois dernières années, environ 72 % de l'électricité consommée en France a été produite par l'industrie nucléaire¹

Bien que la production solaire n'ait permis de couvrir en moyenne que 1,7% de la consommation française, la diminution des coûts de production et les politiques incitatives des gouvernements à travers le monde devraient renforcer cette tendance et favoriser le développement des technologies solaires dans leur ensemble. C'est notamment ce qu'ont entrepris les politiciens de certains pays dont les conditions d'ensoleillement sont largement favorables.

Plusieurs technologies, basées sur la captation de l'énergie des photons, existent à ce jour pour capter l'énergie solaire et la convertir en chaleur ou en électricité. On trouve l'énergie solaire photovoltaïque qui provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semi-conducteurs (ex. le silicium) qui ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence de l'énergie solaire induisant un courant électrique. Ce courant continu peut être transformé en courant alternatif grâce à un onduleur. L'électricité produite est disponible sous forme d'électricité directe ou stockée en batteries (énergie électrique décentralisée) ou en électricité injectée dans le réseau électrique. Cette technologie est applicable aussi bien dans de grandes exploitations que sur le toit d'une maison ou d'un bâtiment (en cas d'autoconsommation par exemple). On trouve ensuite le solaire thermique basse température qui représente une alternative durable pour le chauffage individuel. Les rayons du soleil, piégés par des capteurs thermiques vitrés, transmettent dans ce cas leur énergie à des absorbeurs métalliques, lesquels réchauffent un réseau de tuyaux de cuivre où circule un fluide caloporteur. Cet échangeur chauffe à son tour l'eau stockée dans un cumulus, et permet ainsi de conserver de l'eau chaude sanitaire après les heures d'ensoleillement, ou bien alimenter le chauffage central du domicile dans une configuration plus large. On trouve enfin le solaire thermodynamique qui exploite l'énergie solaire à haute température.

Un **système solaire thermodynamiques à concentration (CSP en anglais pour « Concentrating Solar Power Plant »)** exploite le rayonnement du soleil en orientant, au moyen de miroirs, les flux de photons. Cette concentration du rayonnement solaire sur une surface de captage permet d'obtenir de très hautes températures généralement comprises entre 400 et 1000°C. Contrairement aux installations solaires photovoltaïques classiques dont le produit est directement l'électricité, les technologies solaires thermodynamiques génèrent de la

¹ RTE : <https://www.rte-france.com/fr/eco2mix/donnees-en-energie>

chaleur. Le fluide chauffé ayant une certaine inertie thermique (capacité à stocker de la chaleur), la production d'électricité thermodynamique est donc moins saccadée que la production d'électricité photovoltaïque. Les perspectives de développement de la filière à moyen terme permettent d'envisager une capacité installée de l'ordre de 15 à 30 GW en 2025 dans les régions arides et semi-arides de la ceinture solaire.

De manière générale, l'avenir à court et moyen terme passe par la baisse de coût des composants, l'amélioration du rendement et le développement de nouveaux modes de stockage pour l'air pressurisé et la production directe de vapeur. Une solution prometteuse pour améliorer le rendement de cette technologie, dans le cadre des centrales à tour, consiste à utiliser des cycles combinés (turbine à gaz et turbine à vapeur en série) ; l'air caloporteur étant chauffé à plus de 1000 °C dans un récepteur au foyer du concentrateur solaire. C'est ce composant, le **récepteur (ou absorbeur) solaire** qui demande actuellement le plus de développement technologique, aussi bien au niveau de sa conception thermique que de sa géométrie. A ces niveaux de température, le choix des matériaux le constituant est donc très important et on s'oriente nécessairement vers les céramiques et en particulier vers celles à base de **carbure de silicium (SiC)**.

Le carbure de silicium (SiC) est une céramique ultra réfractaire développée depuis la fin du XIXème siècle. Il offre des propriétés thermo-physiques appropriées pour les composants de base des récepteurs solaires dans les centrales solaires à concentration. Sa couleur variant du vert au gris selon la composition chimique est également plus adaptée que la plupart des oxydes, majoritairement blancs. Cependant, son émissivité pour des températures de fonctionnement de l'ordre de 1000°C est problématique.

Nous avons donc initié en 2015 des travaux à l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier) sur l'élaboration de systèmes nanocomposites à matrice base SiC dans laquelle émergent des inclusions à base de carbure de titane (TiC), matériau peu résistant à l'oxydation mais protégé ici par la matrice SiC et dont les propriétés d'absorbance sont meilleures que celles du SiC. Ces travaux se sont ensuite inscrits en 2016 dans le cadre d'un **projet de type ANR²** constitué de l'IEM en coordination et de quatre laboratoires français, l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, Marcoule), le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, Limoges) qui a depuis changé de nom (Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER), l'institut Procédé, Matériaux et Énergie Solaire (PROMES, Perpignan/Odeillo) et le Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM², Nancy).

² [ANR-16-CE08-0026](#)

L'objectif de ce projet de recherche est d'élaborer des nanocomposites base TiC/Si(B,N)C sous forme d'objets massifs et, notamment, de mesurer et modéliser les propriétés d'absorbance solaire. Depuis octobre 2017, ce projet est coordonné par l'IRCER suite au changement d'affectation de Samuel Bernard de l'IEM à l'IRCER et compte quatre laboratoires au total en incluant l'ICSM, PROMES et CRM². Dans le cadre de ce projet, une thèse de doctorat a été financée en novembre 2016 et les travaux liés à cette thèse de doctorat qui sont présentés dans ce manuscrit, débutés à l'IEM, sont menés à l'IRCER depuis avril 2018.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** propose un **état de l'art** sur les recherches et développements actuels concernant les centrales solaires thermodynamiques. Il est particulièrement présenté les problématiques liées aux matériaux absorbeurs solaires, éléments essentiels de ce mode de production d'électricité. La seconde partie de cette revue bibliographique présente un procédé innovant de mise en forme de matériaux céramiques issus de toute la chimie des polymères précéramiques, en particulier pour préparer des nanocomposites et des matériaux massifs.

Le **second chapitre** décrit toute la **partie expérimentale** de cette thèse. La présentation des polymères précéramiques commerciaux utilisés et celle des réactifs visant à modifier ces mêmes polymères, ainsi que tous les protocoles de synthèse chimiques y sont présentés. Les équipements de traitement thermique, de mise en forme ainsi que les techniques de caractérisations mises en œuvre sont également reportés.

Le **troisième chapitre** discute les résultats obtenus sur l'élaboration de **nanocomposites TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1)//Si(B,N)C** dérivés de la modification chimique d'un polycarbosilane hyperbranché commercial par un précurseur organométallique contenant du titane. L'étude s'étend de la synthèse chimique des précurseurs au comportement à haute température de la céramique élaborée. L'incorporation moléculaire de bore au sein du polymère et son effet sur la chimie des précurseurs et sur les propriétés des matériaux finaux est également suivie. Les matériaux sont préparés sous forme de poudres.

Le **quatrième chapitre** suit l'organisation du chapitre 3. Il se focalise sur l'élaboration de **nanocomposites TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1)//Si(N)C** dérivés de la modification chimique d'un polysilazane commercial par le même précurseur organométallique contenant du titane. L'emploi de polysilazane permet d'offrir une fonction réactive supplémentaire pour le précurseur organométallique.

Le **cinquième chapitre** met en œuvre des procédés de mise en forme pour l'**élaboration de pièces massives** dans les compositions étudiées dans les chapitres antérieurs. Deux principales voies de mise en forme sont reportées. La mise en forme s'effectue soit directement sur les polymères suffisamment réticulés par un procédé de compactage à chaud soit au moyen de procédés de frittage flash (Rapid HP ou SPS) sur des poudres pyrolysées issues de ces mêmes polymères précéramiques.

CHAPITRE I

Chapitre I. Étude bibliographique	31
I. Les centrales solaires thermodynamiques	31
I.1. Principe et fonctionnement	31
I.2. L'absorbeur solaire	34
II. Le carbure de silicium (SiC) comme absorbeur solaire	38
II.1. Découverte du SiC	38
II.2. Préparation du SiC	39
II.3. Propriétés et applications du SiC.....	40
III. Le potentiel des matériaux céramiques alternatifs au SiC	42
III.1. Les borures, carbures, nitrures et siliciures métalliques.....	42
III.2. Les carbures et nitrures de titane	45
IV. La voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs)	49
IV.1. État de l'art et principe	50
IV.2. Les polymères précéramiques comme précurseurs SiC et Si-C-N.....	53
V. Les composites et nanocomposites à matrices SiC et Si-C-N.....	57
V.1. Introduction	57
V.2. Modification chimique de précurseurs SiC et Si-C-N par des composés organométalliques	58
VI. Conclusion.....	64
Références	66

Chapitre I. Étude bibliographique

« *Mais quelle victoire, s'il réussissait à faire du soleil le moteur universel* » [1] sont les mots d'Émile Zola dans *Travail*, paru en 1906. Les divers travaux (Figure I-1) visant à exploiter l'énergie issus des rayons du soleil, qui ont émergé au cours du XIX siècle, ont ainsi pu servir de sources d'inspirations à l'auteur. C'est le cas, par exemple, de la machine solaire d'Augustin Mouchot [2]. En effet, déjà sous la Troisième République, à l'ère du charbon, la nécessité de trouver des sources d'énergie alternatives est apparue [3].

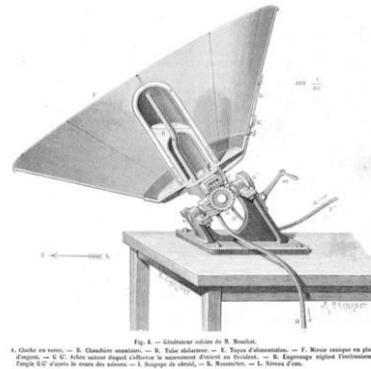


Figure I-1 : La machine solaire vue par Augustin Mouchot [2]

I. Les centrales solaires thermodynamiques

I.1. Principe et fonctionnement

En France, sur les 548,6 TWh d'électricité produite en 2018, seulement moins de 2% sont issus de la filière solaire et la puissance installée du parc de production d'électricité photovoltaïque est de 8 527 MW [4]. Le photovoltaïque n'est pas le seul mode de valorisation électrique possible du rayonnement solaire. L'énergie solaire thermodynamique, dont les États-Unis et l'Espagne sont les leaders mondiaux, peut proposer des solutions pertinentes, notamment dans des zones à fort ensoleillement (Figure I-2) [5].

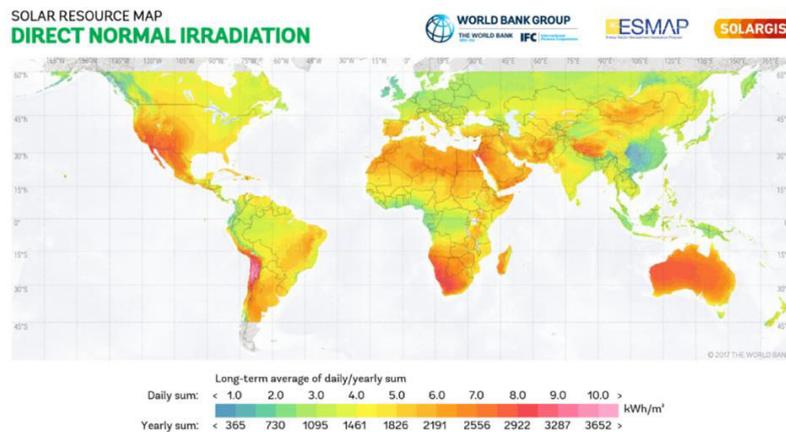


Figure I-2 : Carte mondiale de l'Irradiation Normale Directe (en kWh/m²). Il s'agit d'une représentation moyenne de la fraction du rayonnement solaire qui atteint directement le sol [5].

Le principe premier de fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique est semblable à celui d'un four solaire comme le montre la Figure I-3 [6].

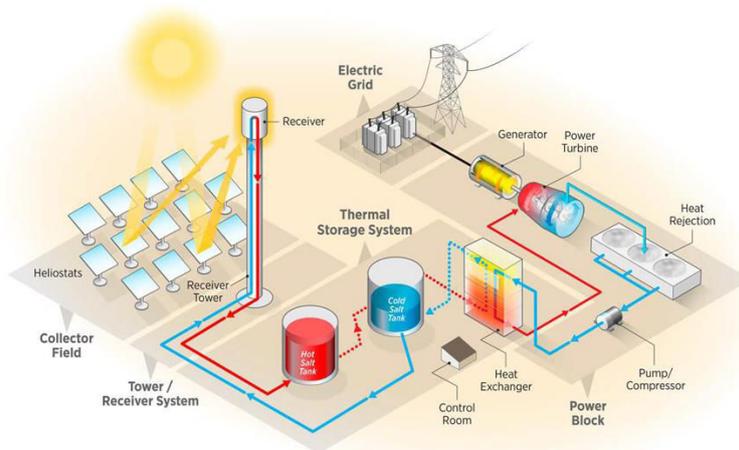


Figure I-3 : Schéma complet d'une centrale solaire thermodynamique [6].

L'idée est de focaliser la lumière au moyen d'équipements optiques suivant l'axe du soleil (héliostats ou concentrateurs) vers une enceinte ou une surface (ou récepteur) contenant un fluide caloporteur, qui ainsi s'échauffe à haute température (200-500°C). Cet échauffement produit de la vapeur entraînant ainsi une turbine puis un alternateur qui convertit la chaleur en électricité (Figure I-3). Afin d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité, et donc l'efficacité générale de la centrale, il est possible d'utiliser deux circuits distincts de fluides caloporteurs. Le premier fluide (caloporteur) collecte seulement la chaleur au contact de l'absorbeur et la transmet au second fluide (thermodynamique), classiquement l'eau, par un échangeur thermique [7], ce second fluide ainsi chauffé est ensuite dirigé vers la turbine pour produire le courant. L'intérêt d'un système avec deux circuits est double. Il permet d'envisager des températures de fonctionnement de l'absorbeur proche de 1000 °C avec un fluide caloporteur adapté, comme des huiles ou encore des sels fondus [8]. Il est possible aussi de stocker à chaud ce fluide caloporteur, et par conséquent de reporter la production d'électricité en soirée [9], voire la nuit. Cela permet de couvrir des pics de consommation situés avant le lever ou après le coucher du soleil.

De la forme des héliostats dépend toute l'architecture de la centrale électrique (Figure I-4) [10]. La focalisation de la lumière est idéale dans le foyer d'une parabole (Figure I-4b) ; néanmoins il est difficile de mettre en forme de tels miroirs, qui plus est de grande taille. Ce type d'architecture nécessite également d'orienter continuellement l'ensemble (concentrateur + récepteur) en fonction du déplacement journalier du soleil. Une position fixe du récepteur permet de faciliter la circulation du fluide caloporteur. A l'aide d'un miroir cylindro-parabolique (Figure I-4b), il est possible de chauffer une grande section de canalisation lorsqu'elle est située au milieu de ce dernier. Dans cette configuration, l'héliostat peut facilement suivre la

course du soleil, mais les pertes thermiques sont importantes du fait de la grande surface de récepteur irradiée. Ce qui entraîne que la température maximale du fluide sera plus faible. Néanmoins, la relative simplicité de ce système lui a permis, en 2011, de produire plus de 90% de l'électricité solaire thermodynamique [11].

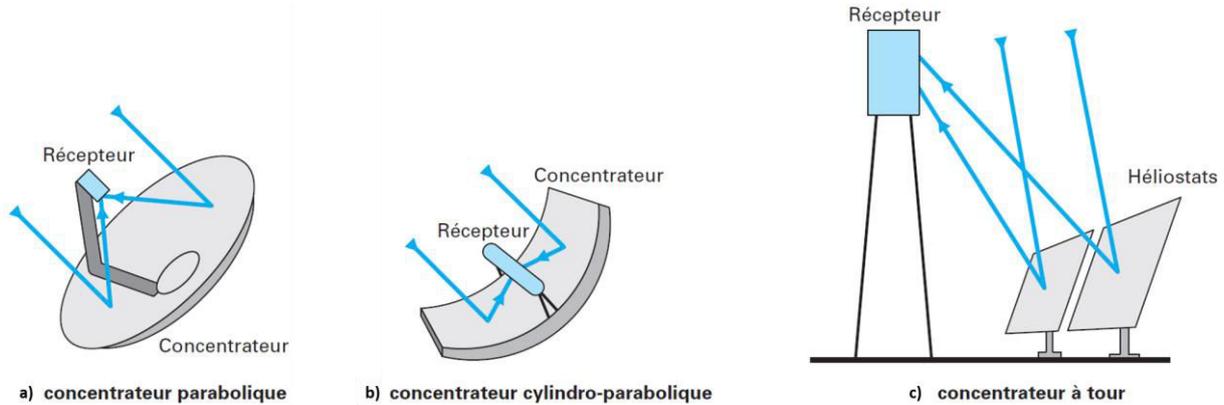


Figure I-4 : Les différents types de centrales solaires thermodynamiques (CSP) [10]

La solution permettant une production industrielle passe par la construction de centrales de grandes envergures. L'utilisation de panneaux miroirs plans (Figure I-4c) nécessite de positionner le récepteur au sommet d'une tour. La focalisation en fonction du soleil de ces héliostats est possible et permet d'obtenir des températures de fonctionnement avoisinant les 800°C [10].

Au début des années 1980, la France était pionnière dans le domaine du solaire à concentration avec l'inauguration de la centrale à tour de Thémis à Targassonne (66). Cette réalisation était alors une référence internationale issue des recherches effectuées au four solaire d'Odeillo. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 2000 qu'un renouveau se fera, aiguillonné par la croissance du marché mondial portée par les États-Unis et l'Espagne (Figure I-5) [12].

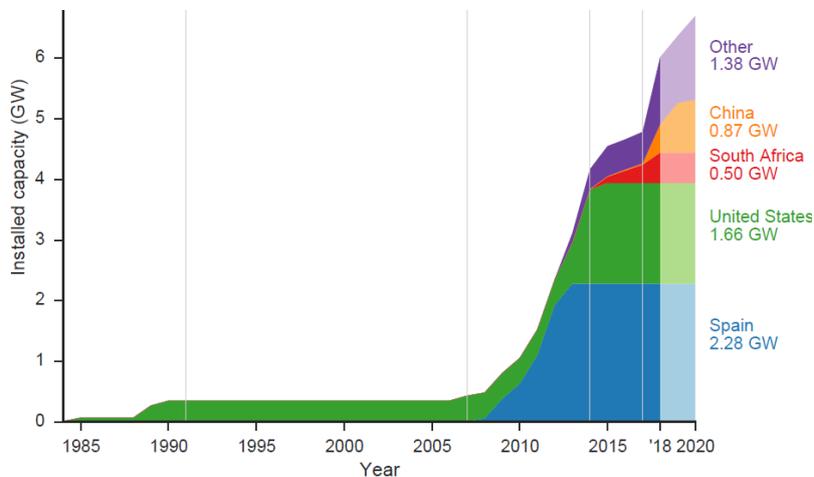


Figure I-5 : Projection mondiale de capacités opérationnelles des CSP [12]

Alors que de nombreux projets industriels sont en développement, avec chacun une technologie propre, des contraintes géopolitiques spécifiques et des axes de recherches distincts, une réflexion est initiée en France sous l'égide de l'Ademe pour déboucher en 2012 sur une feuille de route pour la filière. La finalité est de densifier, prouver la viabilité économique et diversifier l'offre de la filière solaire thermique. La centrale la plus puissante en fonctionnement actuellement est située à Ouarzazate au Maroc. Elle produit jusqu'à 160 MW par l'intermédiaire de deux champs de miroirs cylindro-paraboliques et d'une tour solaire (Figure I-6) [13].



Figure I-6 : La tour solaire de la centrale Noor III à Ouarzazate au Maroc [13]

De nombreuses études sont menées sur l'ensemble des aspects de la filière comme sur la modernisation, la modélisation et l'optimisation du stockage thermique nécessaire à la viabilité économique de cette industrie [14], sur la nature des fluides comme caloporteurs intermédiaires [15], ou encore sur les technologies de captation des rayonnements solaires et en particulier l'**absorbeur solaire**.

I.2. L'absorbeur solaire

L'unique fonction du matériau récepteur placé au sommet de la tour, aussi appelé absorbeur, est de transférer l'énergie issue du rayonnement solaire incident vers le fluide caloporteur. Ce transfert d'énergie s'accompagne de deux types de pertes, les pertes optiques et les pertes thermiques comme le reporte la Figure I-7 [16].

La puissance des pertes optiques et thermiques est exprimée par la loi de Stefan- Boltzmann (Équation 1) [17]. Elle décrit que la puissance P [W/m^2] des pertes (émise par rayonnement d'un corps noir) est proportionnelle à la puissance quatrième de la température [K].

$$P = \sigma \times T^4 \quad (1)$$

Avec la constante de Boltzmann $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2.K^{-4}$

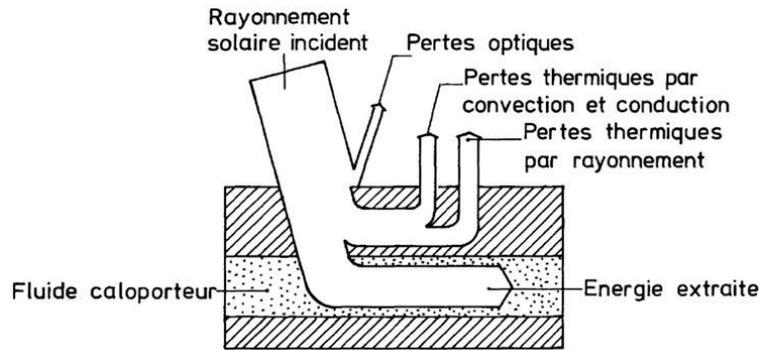


Figure I-7: Bilan énergétique d'un absorbeur solaire [16]

Cela signifie qu'un matériau, considéré comme un corps noir, chauffé à 600K produit quasiment autant de puissance de rayonnement, donc de pertes, que le maximum de celle issue des rayons solaires atteignant la surface terrestre [18]. Il est donc nécessaire de développer des matériaux (ou des surfaces) capables de « limiter » ces pertes thermiques, c'est-à-dire de développer la sélectivité spectrale des absorbeurs solaires.

1.2.1. La notion de sélectivité spectrale

En 1901, Max Planck décrit la distribution du spectre de rayonnement du corps noir [19]. Il reprend ainsi une partie des travaux de Wilhelm Wien [20] qui définit que la longueur d'onde λ_{max} [nm] (Equation 2) à laquelle un corps noir émet le plus de flux lumineux énergétique est inversement proportionnelle à sa température [K] telle que :

$$\lambda_{max} = \frac{\sigma_w}{T} \quad (2)$$

Avec la constante de Wien $\sigma_w = 2897772,91 \text{ nm} \cdot \text{K}$

Du fait de sa température proche de 5800 K, le soleil émet majoritairement dans le visible, le λ_{max} théorique est proche de 500 nm correspondant aux couleurs vert-bleu. En fait, la distribution de son spectre d'émission s'étend entre 250 nm (dans l'UV) et 2500 nm (dans l'IR). Sur Terre, il est également « amputé » des bandes d'absorption des éléments constitutifs de l'atmosphère terrestre tels que l'oxygène, dioxyde de carbone ou l'eau (Figure I-8) [21]. En comparaison, un corps noir chauffé à 800°C (1073 K), présente un maximum d'émission autour de $\lambda = 2700 \text{ nm}$. La surface d'un récepteur solaire au comportement spectral sélectif est donc définie comme une surface dont l'absorbance $\alpha(\lambda)$ est maximale aux longueurs d'ondes du spectre solaire et l'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ minimale pour les longueurs d'ondes proches de son spectre d'émission à sa température de fonctionnement [22].

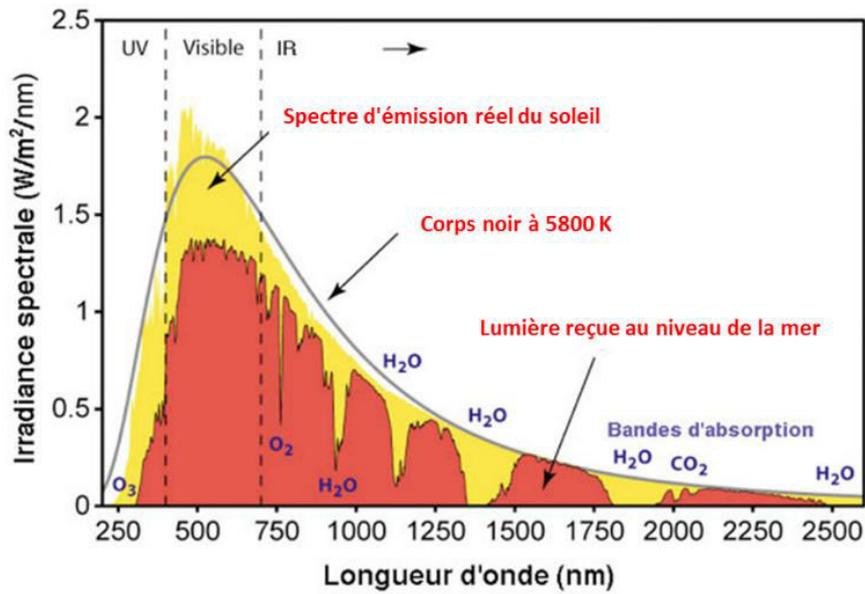


Figure I-8 : Spectre d'émission réel du Soleil [21]

D'après la loi de Kirchhoff (Équation 3), la réflectance hémisphérique $R\%$ est une valeur qui relie l'absorbance $\alpha(\lambda)$ et l'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ d'un corps opaque en fonction de la longueur d'onde λ telle que :

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = 1 - R\%(\lambda) \quad (3)$$

Étudier la sélectivité d'une surface ou d'un matériau est donc analogue à étudier sa réflectance hémisphérique en fonction de la longueur d'onde. Celle-ci doit être minimale avant $\lambda=2500$ nm et proche de 100% après. Cette valeur limite de $\lambda = 2500$ nm, est fixé arbitrairement du fait des températures d'utilisation visées pour les absorbeurs, entre 800°C et 1000°C et du spectre d'émission solaire (Figure I-9) [18].

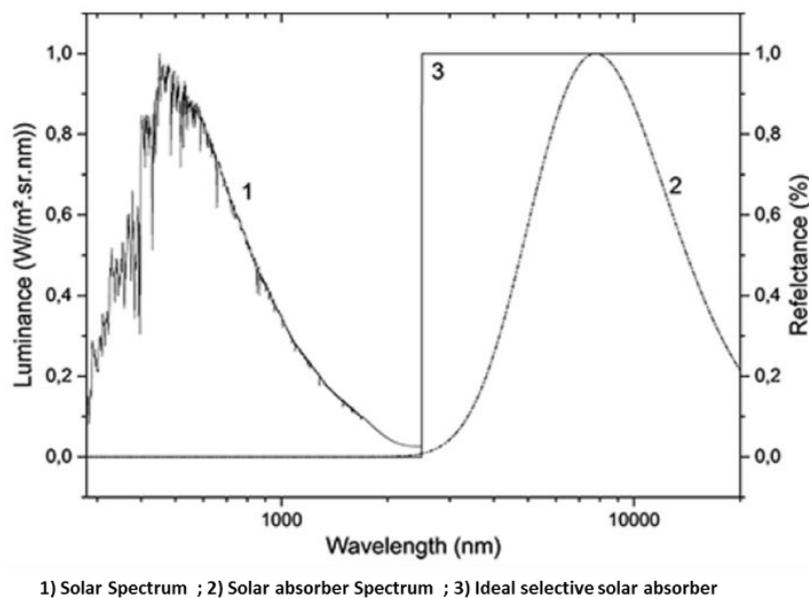


Figure I-9 : Comportement de l'absorbeur solaire sélectif idéal [18]

1.2.2. Le design actuel

La géométrie d'un absorbeur solaire est conditionnée par le rôle et les contraintes qui lui sont imposés. Outre la sélectivité spectrale, deux autres facteurs doivent être pris en compte pour sa conception : il s'agit de la température de fonctionnement et l'écoulement du fluide caloporteur assurant son refroidissement. Le *design* de l'absorbeur diffère selon la configuration de la centrale. Dans le cas d'une centrale à tour, il existe deux catégories d'absorbeurs [23].

Les récepteurs surfaciques, historiquement utilisés et conçus pour faciliter l'écoulement du liquide caloporteur. Leur forme tubulaire (Figure I-10a)) est la forme la plus simple d'absorbeur.

Les récepteurs volumiques, dont l'objectif est d'utiliser l'effet volumique, c'est-à-dire « déplacer » le point le plus chaud vers l'intérieur de l'absorbeur et non uniquement en sa surface externe (Figure I-10b)). Ce type de récepteur se caractérise, pour une même température de sortie du fluide caloporteur, par une température très inférieure du matériau de surface. Ce type de design implique la mise en forme de pièces à porosité structurée. Il est également possible d'obtenir cet effet volumique par l'utilisation de lit fluidisés ou de particules tombantes.

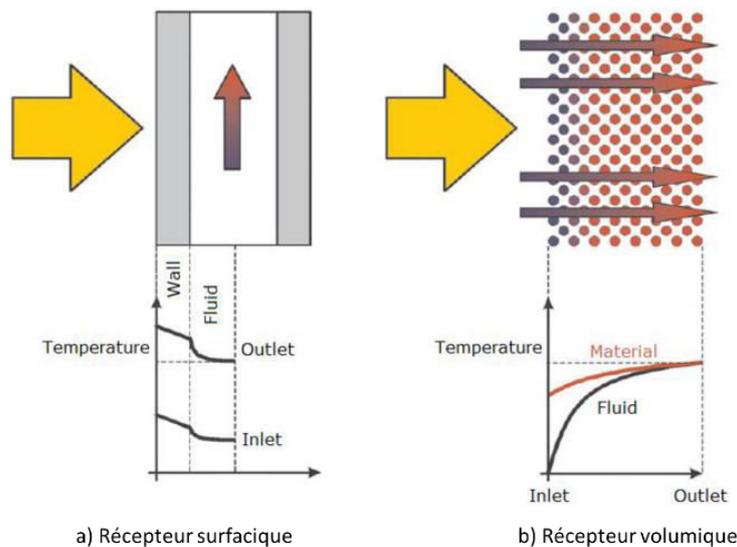


Figure I-10 : Principes de fonctionnement d'un absorbeur [23]

Dans notre étude, de manière à concevoir et valider de nouvelles compositions de matériaux, nous nous sommes intéressés aux récepteurs surfaciques et pour cela, nous avons élaboré des objets massifs avec un état de surface plan.

1.2.3. Le matériau de référence constituant l'absorbeur

La quasi-totalité des pièces utilisées comme absorbeurs solaires dans les centrales solaires actuellement en fonctionnement sont des pièces avec une structure nid d'abeilles (Figure I-11),

en **carbure de silicium (SiC)** [24]. Il s'agit du matériau historique et de référence dans ce type d'installation [25], notamment en raison d'une meilleure conductivité thermique que les principales céramiques oxydes, telles que l'alumine, la mullite ou encore la zircone et d'une stabilité thermique excellente aux températures de fonctionnement de l'absorbeur solaire.

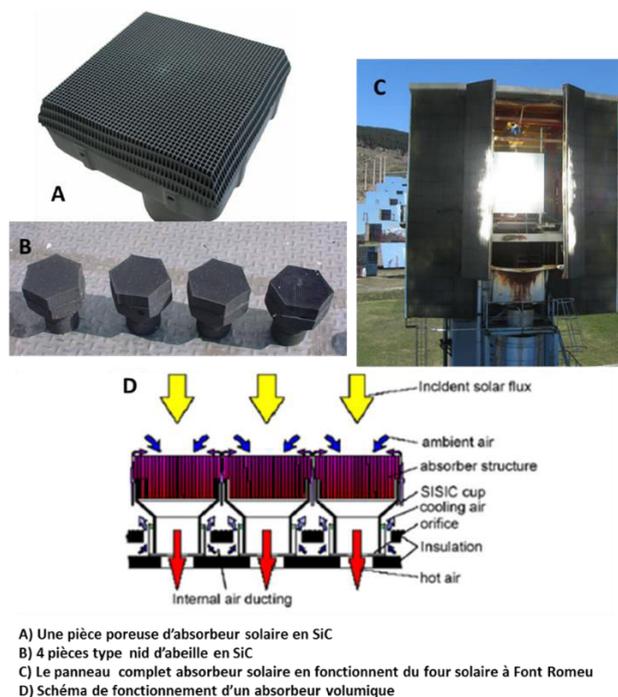


Figure I-11: Le SiC comme absorbeur solaire [26]

Ce matériau est décrit plus en détail dans la suite de ce premier chapitre.

II. Le carbure de silicium (SiC) comme absorbeur solaire

II.1. Découverte du SiC

Bien qu' Henri Moissan découvrit des traces de la forme minérale naturelle du SiC (nommée la Moissanite) dans une météorite en Arizona en 1904 [27], le SiC est un minéral essentiellement artificiel. La première synthèse du SiC est attribuée au suédois Jöns Jacob Berzelius. En 1824, il émet l'hypothèse de l'existence d'une liaison chimique possible entre le silicium, dont il a découvert l'existence un an plus tôt, et le carbone lors d'un essai de synthèse à haute température de diamant [28]. Cependant, ce n'est qu'en 1892 que le SiC est obtenu industriellement par Edouard Goodrich Acheson en tentant de synthétiser du diamant à moindre coût. Il mélange de la coke avec de la silice dans un four à arc électrique pour obtenir les premiers cristaux de SiC par une réaction de carboréduction [28]. Le nom populaire de cette forme synthétique deviendra le Carborundum du nom de la compagnie, *Carborundum Compagny*, qu'il avait fondée.

La structure cristalline du SiC est caractérisée par l'empilement régulier de tétraèdres de silicium et de carbone qui s'arrangent en structure cubique de type ZnS pour former le β -SiC (ou 3C), la phase « basse température ». A hautes températures, cette structure peut évoluer pour former des structures hexagonales (2H, 4H, 6H ou 8H) voire rhomboédriques (15R). La phase α -SiC (6H) est la structure habituelle des hautes températures (Figure I-12).

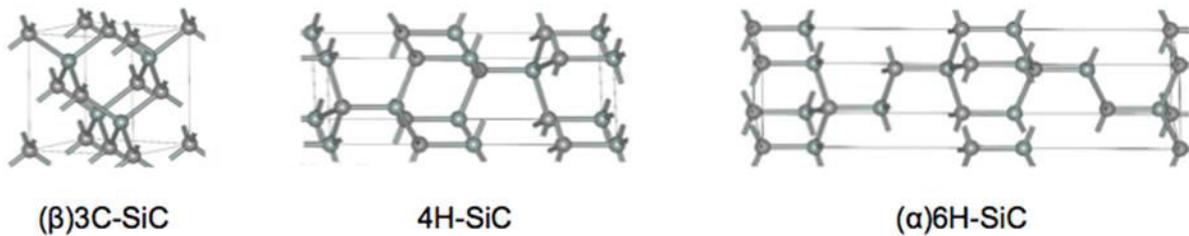
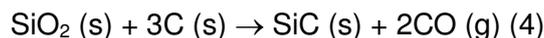


Figure I-12 : Représentations des principaux polytypes du SiC [29]

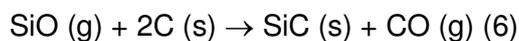
C'est cette dernière, celle découverte par Acheson, qui est aujourd'hui produite industriellement en grande quantité sous forme de poudre. Cependant, il arrive régulièrement que le produit formé regroupe au final plusieurs phases hexagonales existantes [30]. Les différentes combinaisons d'enchaînement de ces empilements permettent de définir plus de 170 polytypes pour le SiC, c'est-à-dire autant de structures cristallines possibles.

II.2. Préparation du SiC

La synthèse industrielle du SiC est réalisée par procédé Acheson [31], c'est-à-dire une réaction à très haute température, au-dessus de 2500 °C, entre la silice et le carbone, la réaction globale (Équation 4) s'écrit :



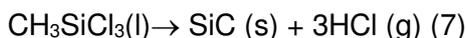
Il est possible de passer par l'intermédiaire du monoxyde SiO gazeux [32] qui n'est stable qu'à haute température, au-dessus de 1350°C et en dessous de 2000°C (Équations 5 et 6) :



Les réactions de condensation de cet intermédiaire gazeux SiO sur des formes poreuses ou des mousses de carbone peuvent permettre de conserver une grande partie de la porosité et de la surface spécifique [33, 34]. Les supports de catalyseurs des réactions de Fischer-Tropsch ou celles de désulfuration des gaz ou de pétroles sont élaborés ainsi [35].

Une autre possibilité d'obtention du carbure de silicium est la formation par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou *Chemical vapor deposition*) ou par infiltration chimique en phase vapeur (CVI ou *Chemical vapor infiltration*) à partir de décomposition d'un précurseur

organique comme le méthylchlorosilane sous atmosphère de dihydrogène [36–38] (Équation 7) :



C'est aussi de cette façon que sont parfois élaborées les CMC (Composites à Matrice Céramique) sur assemblages de fibres ou feutres de carbone ou de SiC pour les applications hautes températures [39].

Pour la fabrication de CMC, on utilise également la voie PDCs (pour *Polymer-Derived Ceramics*) pour préparer à la fois les fibres SiC et la matrice SiC. C'est cette voie qui est mise en œuvre dans cette étude et qui sera décrite plus en détail dans la suite de ce chapitre.

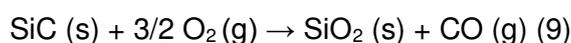
II.3. Propriétés et applications du SiC

Le SiC est l'une des céramiques techniques les plus utilisées dans l'industrie en raison principalement de ses propriétés mécaniques et de sa stabilité thermique et chimique [40]. En effet, ses liaisons interatomiques covalentes induisent des températures de décomposition et de fusion élevées ainsi qu'une dureté et une résistance mécanique excellentes (Tableau I-1). Le SiC est également utilisé dans l'industrie pour ces propriétés de résistance chimique, de résistance balistique, de résistance à l'abrasion et à l'usure [41].

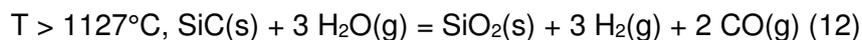
La résistance à l'oxydation du SiC, largement reportée dans la littérature [42–48], est également élevée. Il s'agit d'une propriété très importante pour son utilisation comme absorbeur solaire. Sous air sec, l'oxydation du SiC n'est significative que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C. Néanmoins, il est primordial de considérer la pression partielle en O₂ du milieu ; ce paramètre détermine le régime d'oxydation du SiC (passif ou actif). Ainsi, pour des pressions partielles inférieures à 100 Pa, le régime d'oxydation du SiC est actif. Du SiO(g) est formé, ne permettant pas la protection du SiC (Équation 8).



Pour des pressions partielles supérieures à 100 Pa, le régime d'oxydation est passif. Une couche de silice protectrice se forme à la surface du SiC (Équations 9 et 10). Cet oxyde diffère en fonction de sa température de formation : ainsi, à faibles températures, la silice formée se présente sous forme amorphe, alors que pour des températures supérieures à 1200°C, la silice cristallise sous forme de cristobalite-β. Cette couche oxyde est faiblement perméable de aux espèces diffusantes, cette barrière permet de limiter l'oxydation du carbure.



La pression partielle d'O₂, le polytype du SiC, la température, ou encore la présence de phases secondaires (comme les agents de frittage tels que le carbone ou encore le bore) dans le SiC sont autant de facteurs influençant la formation de cette couche d'oxyde (Figure I-13), et donc du régime d'oxydation du matériau [49]. Toutefois, il faut préciser qu'en présence de H₂O(g), la vitesse d'oxydation/corrosion du SiC est augmentée comparativement à la vitesse d'oxydation relevée sous air sec [50] puisque H₂O(g) intervient, en plus de O₂(g), comme une espèce oxydante. Les réactions chimiques possibles entre le SiC(s) et H₂O(g) dépendent de la température (Équations 11 et 12).



La croissance de la couche de SiO₂(s) est limitée par la diffusion des espèces gazeuses oxydantes/corrosives mais, en présence de H₂O(g), des liaisons Si-OH se forment au sein de la couche de silice [51]. La structure de la silice alors modifiée entraîne des évolutions des propriétés chimiques de l'oxyde. Sa densité diminue et elle devient moins visqueuse, ce qui augmente la perméation des espèces gazeuses oxydantes/corrosives et donc favorise l'oxydation du carbure. L'étape limitante de l'oxydation sous air humide serait la diffusion des molécules de H₂O(g) et des ions OH⁻ à travers la couche de silice [50].

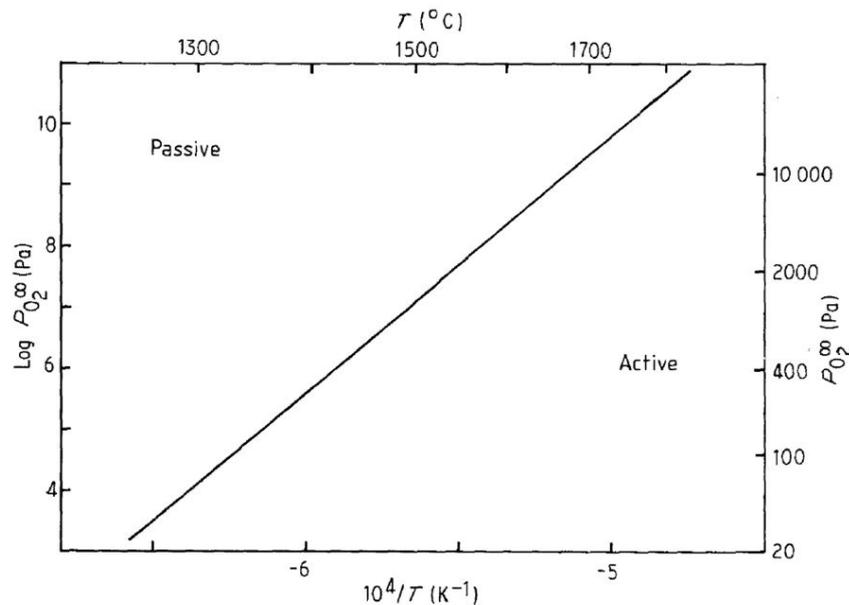


Figure I-13: Représentation graphique de la limite théorique entre les 2 régimes d'oxydations du SiC calculée en fonction de la pression partielle d'oxygène et la température d'après Balat et al.[49]

Cette propriété de résistance à l'oxydation en température justifie l'utilisation du SiC comme absorbeur solaire et ceci en dépit de propriétés de sélectivité spectrale peu adaptées (Figure I-15) [52]. En effet, la phase SiC ne possède aucune réelle sélectivité spectrale, sa réflectance reste relativement faible dans l'infrarouge (l'IR), ce qui implique des pertes par rayonnement à

ces mêmes longueurs d'onde. Elle possède cependant une faible réflectance dans l'UV-Visible, idéal pour un absorbeur. Ces propriétés spectrales peu adaptées à l'application visée à haute température ont conduits la communauté scientifique à s'intéresser à des matériaux alternatifs au SiC.

III. Le potentiel des matériaux céramiques alternatifs au SiC

III.1. Les borures, carbures, nitrures et siliciures métalliques

La composante qui définit complètement la sélectivité spectrale d'un matériau est la longueur d'onde de coupure entre la zone d'absorption et celle de réflexion. Cette caractéristique, fixée à $\lambda=2500$ nm pour un absorbeur solaire idéal, dépend de la densité électronique dans la bande de valence et dans celle de conduction de l'absorbeur, ainsi que des transitions intra-bandes (Figure I-14) [18]. En effet, d'après le modèle classique de Drude, ces dernières conduisent à une forte réflectance dans la gamme spectrale de l'infrarouge et une transparence dans celle de l'ultraviolet pour un matériau donné [53].

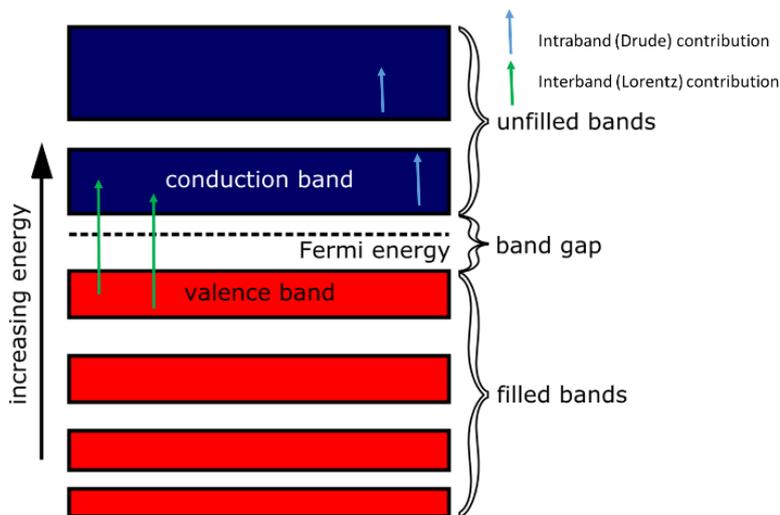


Figure I-14 : Représentation générale de la théorie des bandes [18]

Par opposition, la contribution inter-bande dite de Lorentz, c'est-à-dire les électrons de la bande de valence qui passent dans celle de conduction en absorbant de l'énergie, entraîne une baisse de la réflectance. Cela induit un déplacement de la valeur de la longueur d'onde de coupure vers l'UV. Dans le cas d'un absorbeur solaire idéal, il convient donc de « limiter » cette contribution. Cela revient à diminuer le nombre d'électrons proche du niveau de Fermi. Dans ce contexte, l'association d'un élément non-métallique plutôt électronégatif tel que l'azote ($\chi = 3,04$), le carbone ($\chi = 2,55$), le bore ($\chi = 2,04$) ou le silicium ($\chi = 1,90$) avec un élément moins électronégatif tels que les métaux de transition comme le titane ($\chi = 1,54$), le zirconium ($\chi = 1,33$) ou encore l'hafnium ($\chi = 1,3$) permet un transfert des électrons de la couche *d* des métaux vers la couche *p* des non-métaux, et donc théoriquement de moduler la

valeur de la longueur d'onde de coupure [54]. Cette propriété a invité les chercheurs à étudier les composés résultant, nitrures métalliques, carbures métalliques, borures métalliques et siliciures métalliques, comme absorbeurs solaires [55–80]. Par exemple, les carbures métalliques proposent des propriétés de sélectivité optique très intéressantes pour l'application CSP (Figure I-15) [52]. A travers notamment ce saut de la réflectance à 2500 nm, les carbures métalliques du groupe IV, et notamment le carbure de titane TiC, présentent un comportement d'absorption sélective quasi-idéale. Dans la Figure I-15, on voit notamment l'avantage que procure le TiC pour l'application CSP.

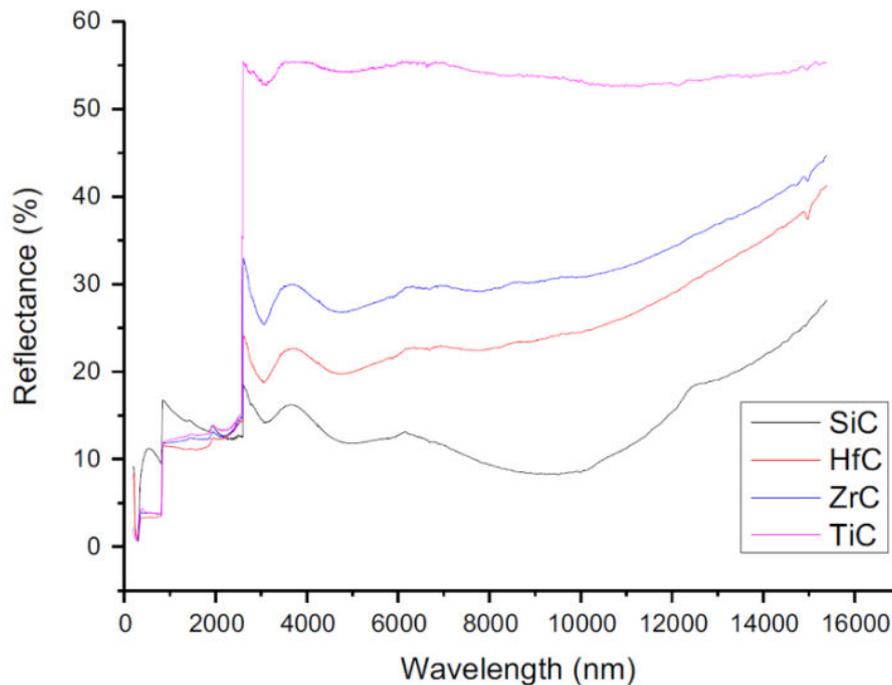


Figure I-15: Courbes de réflectance du SiC et des carbures du groupe IV [52]

Avec sa température de fusion de l'ordre de 3100°C, le TiC appartient à la catégorie des UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramics [81]. Cela regroupe les carbures, nitrure et borures dont la température de fusion est supérieure à 2000°C (Tableau I-1). Ils sont utilisés industriellement dans des conditions extrêmes de températures et de sollicitations mécaniques. Les principaux domaines d'applications sont le nucléaire ou l'aérospatial et il apparaît que ces matériaux peuvent également être utilisés comme absorbeurs solaires.

Par exemple, les études récentes concernant les diborures (HfB_2 , ZrB_2 et TaB_2) [58, 61, 62, 84, 85] et celles concernant les carbures (HfC , ZrC , TaC) [86–90] semblent démontrer les bonnes propriétés intrinsèques de sélectivité optiques de ces types de matériaux (Figure I-16).

Tableau I-1 : Principales propriétés des UHTCs d'après Pierson[82] et Justin et al.[83]

Matériau	Formule	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)
Carbure d'hafnium	HfC	12,76	3958	352	26,1
Carbure de tantale	TaC	145	3768	285	18,2
Carbure de niobium	NbC	7,82	3490	338	19,6
Carbure de zirconium	ZrC	6,56	3400	348	27
Nitride d'hafnium	HfN	13,9	3385	250	26,1
Diborure d'hafnium	HfB ₂	11,19	3380	530	29
Diborure de zirconium	ZrB ₂	6,1	3245	500	28
Diborure de titane	TiB ₂	4,52	3225	551	33
Carbure de titane	TiC	4,94	3100	451	30
Diborure de tantale	TaB ₂	12,54	3040	257	25
Nitride de titane	TiN	5,39	2950	251	20
Nitride de zirconium	ZrN	7,29	2950	397	15,8
Carbure de silicium	SiC	3,21	2820	415	32

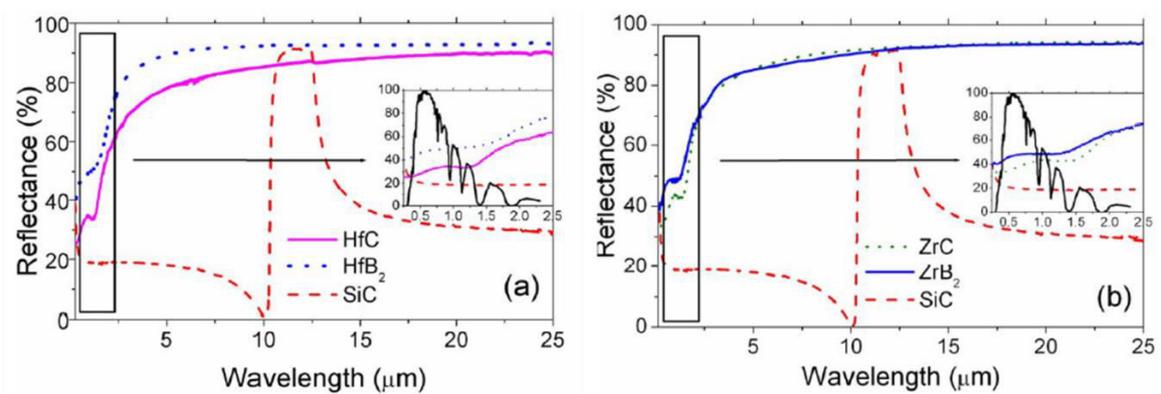


Figure I-16: Comparaison entre carbures et borures d'après Sani et al. [63]

Toutes ces études sont réalisées sur des pièces massives issues de poudres céramiques commerciales et obtenues par frittage HP (*Hot-Pressing*), ou par SPS (*Spark-Plasma Sintering*), voire par frittage naturel avec l'ajout nécessaire d'aides au frittage tels que MoSi₂ [91]. Cependant, la plupart de ces matériaux est sensible à l'oxydation. Il nous a donc semblé

plus pertinent de proposer des systèmes composites UHTCs associés à une matrice SiC pour limiter l'oxydation [92]. C'est avec cet objectif que nous avons étudié l'association de carbures et nitrures de titane avec le carbure de silicium.

III.2. Les carbures et nitrures de titane

Le carbure (TiC) et le nitrure (TiN) de titane sont des matériaux très courants dans l'industrie, métallurgique par exemple, utilisés comme revêtements des outils de tour, c'est à dire pour des outils de découpe, des forets ou encore des fraises. Il s'agit en effet de matériaux durs, environ 30 GPa de dureté Vickers pour TiC et environ 20 GPa pour TiN [82]. Le TiC peut également être utilisé comme barrières thermiques ou comme barrières de diffusion. Le TiN possède lui de bonnes propriétés tribologiques, voire antiadhésives en étant également biocompatible. Il est parfois utilisé en bijouterie pour sa coloration jaune dorée.

Ces deux matériaux cristallisent dans le même système cubique à faces centrées (cfc) (Figure I-17) [93], ils possèdent le même groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec des paramètres de mailles proches ($a_{TiC} = 4,328 \text{ \AA}$ et $a_{TiN} = 4,241 \text{ \AA}$). Cette similitude est liée aux tailles semblables entre l'atome de carbone ($r_C = 0,78 \text{ \AA}$) et celui d'azote ($r_N = 0,74 \text{ \AA}$) [82].

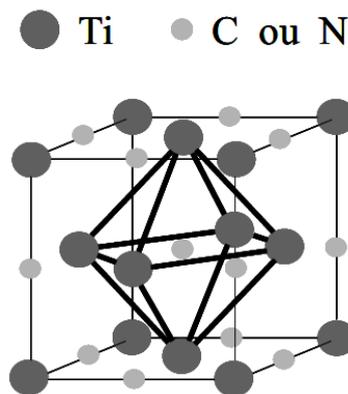


Figure I-17: Structure cristalline du TiC/TiN [93]

L'énergie de la liaison Ti-C étant légèrement plus élevée que celle de la liaison Ti-N, le carbure est plus dur et réfractaire que le nitrure. Ces deux matériaux possèdent ainsi un bon comportement de résistance mécanique et thermique du fait de la nature iono-covalente de la liaison entre le titane et le non-métal. Néanmoins, cette liaison est parfois décrite comme étant de type métallique [82, 93] puisque TiC et TiN sont de bons conducteurs électriques.

Depuis les années 1950, il a été prouvé l'existence d'une solution solide idéale et complète entre le carbure et le nitrure [94–98]. Cela signifie qu'il existe une infinité de possibilités de compositions intermédiaires entre TiC et TiN de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) avec une interchangeabilité totale et continue des deux non-métaux [94].

Par extension, la substitution progressive des atomes d'azote par ceux de carbone entraîne une augmentation du paramètre de maille du composé TiC_xN_{1-x} comprise entre les deux bornes $\alpha_{TiN} = 4,241 \text{ \AA}$ $\alpha_{TiC} = 4,328 \text{ \AA}$. Cette augmentation est linéaire (Figure I-18) et régie par une loi de Vegard [99] de type $\alpha(TiC_xN_{1-x}) = (1-x) \alpha_{TiN} + x \alpha_{TiC}$.

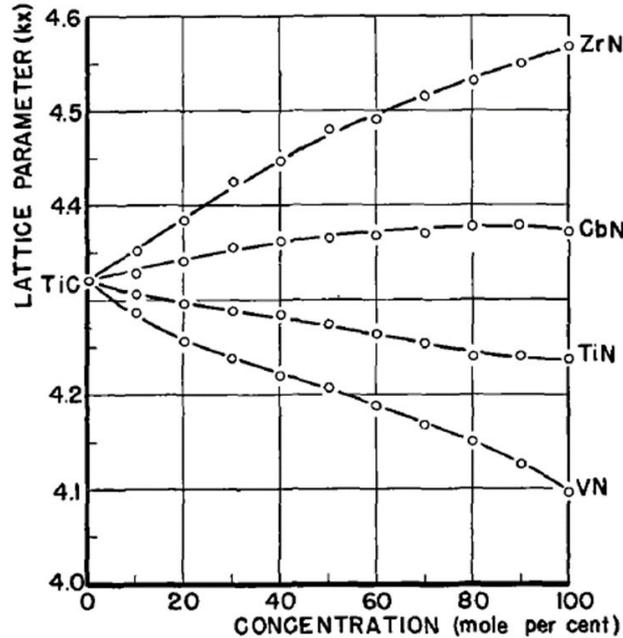
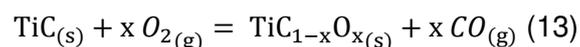


Figure I-18 : Évolution linéaire du paramètre de maille entre TiC et TiN, ainsi que d'autres nitrures [94]

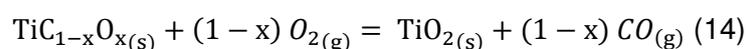
Cette solution solide TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) propose une très bonne stabilité chimique, une grande dureté, un haut point de fusion (Tableau I-1) et une excellente conductivité thermique. Le carbonitride est ainsi principalement utilisé comme revêtement pour des outils de coupe [100–103].

L'oxydation des nitrures, carbures et carbonitrides de titane est largement étudiée dans la littérature. Celle du TiC est souvent décrite en 3 étapes [104] :

la première découle de la formation d'une pseudo-solution solide « TiC-TiO » [105], elle correspond à l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la structure TiC, c'est à dire l'apparition d'une phase d'oxycarbure TiC_xO_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Équation 13).



La seconde étape est liée à l'apparition d'oxyde de titane en surface du matériau et donc dépend de la vitesse des espèces diffusantes (Équation 14).



La dernière étape correspond à la cristallisation de la phase anatase de TiO_2

Il est observé que ces phénomènes et leurs températures associées varient à la fois selon la nature du matériau (poudres, mono cristaux ou pièces frittées) [106] mais aussi des pressions partielles d'H₂O et O₂. En effet, l'atmosphère humide semble faciliter les deux premières étapes [107].

L'existence d'une pseudo-solution solide entre TiC, TiN et TiO₂ [105] suggère que l'oxydation du nitrure est comparable à celle du carbure. Il semble néanmoins que les températures minimales d'oxydation du TiN soient légèrement supérieures à celles du TiC [108]. Ce dernier, sous forme de poudres s'oxyde sous air dès 350°C alors que la poudre de TiN s'oxyde autour de 400°C. Il apparaît également que l'insertion d'azote dans le TiC limite l'incorporation d'oxygène et donc améliore la résistance à l'oxydation du TiC. Cependant, une forte teneur en azote dégrade les propriétés de résistance à l'oxydation du TiC_xN_{1-x} [109]. On observe donc ici que les carbures et nitrures de titane sont nettement plus sensibles à l'oxydation que le SiC. Ces faibles propriétés de résistance à l'oxydation limitent indubitablement leur utilisation directe comme absorbeur solaire. Il est donc nécessaire de proposer des configurations visant à limiter cette oxydation.

C'est à partir de cette observation que nous avons proposé en 2016 le projet ANR CARAPASS, dans lequel s'inscrit la présente thèse de doctorat, sur l'élaboration de nanocomposites TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1)/Si(B,N)C dans lesquels la nanophase TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) apporterait ses propriétés de sélectivité spectrale alors que la phase Si(B,N)C en tant que matrice viendrait englober les nanocristaux TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) et donc « protéger » ces derniers vis-à-vis de l'environnement extérieur et par conséquent de l'oxydation lors d'une utilisation du matériaux à haute température sous air.

L'étude des propriétés optiques d'un composite TiC/SiC a déjà été rapportée par un de nos partenaire du projet ANR³. Les premiers travaux ont consisté à quantifier la sélectivité spectrale (Figure I-19) de ce type de poudres composites [52, 110]. La Figure I-19 montre que le composite TiC/SiC présente un comportement très proche du TiC dans le domaine de longueur d'onde du spectre solaire ($\lambda \leq 2500$ nm) et plutôt intermédiaire, entre TiC et SiC, au-delà. Ces résultats mettent en lumière tout l'intérêt de l'approche « composite » pour l'application envisagée dans la présente étude.

³ Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, Marcoule)

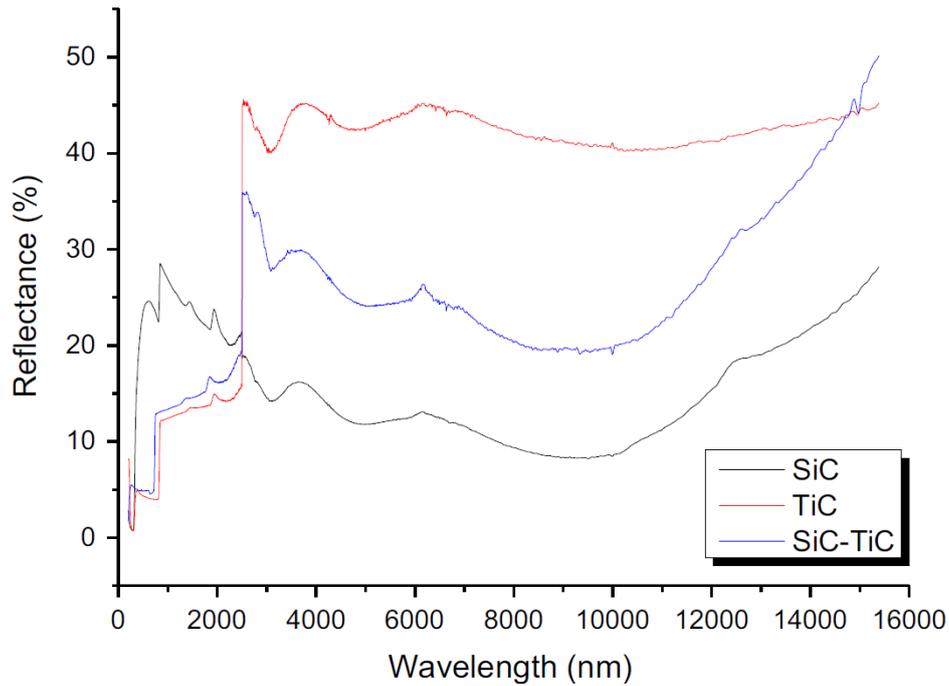


Figure I-19 : Mesure de réflectance du SiC, du TiC et du composite TiC/SiC d'après Coulibaly et al. [52]

Une deuxième étude a consisté à mesurer l'effet de la densité et de l'état de surface d'un composite avec 30 %mol. de TiC sur l'évolution de l'absorbance, de l'émittance et de la sélectivité spectrale (Figure I-20) [110].

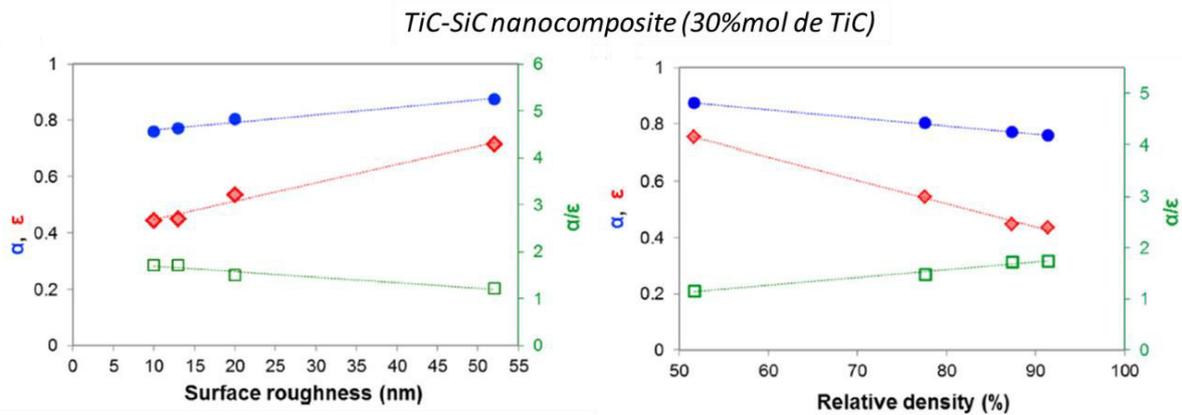


Figure I-20 : Évolution de l'absorbance α , de l'émittance ϵ et de la sélectivité α/ϵ en fonction de la densité et de l'état de surface du composite TiC/SiC d'après Aréna et al. [110]

La préparation de composites dans lesquels une phase TiC, TiN ou TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) serait distribuée de façon homogène dans une matrice SiC devrait permettre d'améliorer sensiblement la résistance à l'oxydation de ces matériaux. Nous nous sommes donc focalisés sur le procédé d'élaboration de ces composites voire nanocomposites et nous avons considéré la voie dite « **PDCs** » pour **Polymer-Derived Ceramics** en anglais qui consiste à utiliser des

polymères précéramiques comme précurseurs de céramiques, essentiellement de type non-oxyde.

IV. La voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs)

Malgré des propriétés remarquables, les céramiques présentent une faiblesse très importante, qui est leur fragilité due avant tout à des défauts de structure ou à des impuretés dans le réseau cristallin. On s'affranchit en général de cette contrainte en améliorant la pureté des matériaux de base, en les renforçant (par des fibres par exemple), en nanostructurant le matériau ou encore en formant des réseaux amorphes de céramiques faits d'une combinaison appropriée d'éléments. Tout cela rentre dans une maîtrise plus accrue des processus de fabrication. C'est ce qui a donné naissance aux méthodes chimiques d'élaboration ascendante qui reprennent le schéma de principe de la conception de la céramique naturelle en s'adaptant à la démarche des chimistes : des briques élémentaires représentant une architecture moléculaire sont assemblées pour former un composé macromoléculaire dont la composition est contrôlée à l'échelle atomique. Ce composé est éventuellement mis en forme, durcit pour être transformé ensuite par cuisson en une céramique dont la composition est directement liée à la structure moléculaire des briques. C'est exactement le concept de la voie « PDCs » pour *Polymer-Derived Ceramics* qui est mise en œuvre dans le présent travail. La voie PDCs est une méthode spécifique d'élaboration de céramiques non-oxydes à partir de polymères précéramiques utilisés comme précurseurs.

La première conversion de tels précurseurs en céramiques a été rapportée dans les années 1950 par Fritz et Raabe, qui ont étudié la décomposition thermique des alkylsilanes, bien que l'objectif initial de ce travail novateur ne soit pas la synthèse de précurseurs de SiC [111]. Au cours des années 1960, Ainger et Herbert [112], puis Chantrell et Popper [113], ont décrit des céramiques non oxydes à base de Silicium (Si) dérivées de polymères précéramiques (bien que le terme «polymères précéramiques» n'ait pas été employé à cette époque). Ces travaux sont généralement considérés comme les études pionnières réalisées dans le domaine des PDCs. Tous ces travaux fondamentaux ont abouti une décennie plus tard à la production de fibres de carbonitride de silicium (Si-C-N) par Verbeek [114] et de fibres de carbure de silicium (SiC) par Yajima [115] à partir de polysilazanes et de polycarbosilanes, respectivement. Ces travaux marquaient le début de l'ère des PDCs et illustraient l'apport de la chimie des précurseurs organosiliciés à la préparation de céramiques non oxydes. Depuis, il y a eu beaucoup d'activité de recherche dans le domaine des PDCs; notamment en étendant les compositions au-delà de celles contenant du silicium et en s'intéressant à l'élaboration de formes complexes ou encore de structures et de textures particulières de céramiques.

IV.1. État de l'art et principe

En raison de leur disponibilité commerciale et de leur faible coût, les chlorosilanes de type $R_4-xSiCl_x$ ($1 \leq x \leq 4$) ont été largement étudiés en tant que monomères pour la synthèse de polymères précéramiques tels que des polysiloxanes par hydrolyse de liaisons Si-Cl, puis par condensation des groupements Si-OH qui conduisent alors à la formation de ponts Si-O-Si dans ces précurseurs d'oxycarbure de silicium (SiOC) (Figure I-21) [116]. Si de l'ammoniac est utilisé à la place de l'eau, une réaction similaire, appelée ammonolyse, se produit et des silylamines se forment, lesquelles peuvent se condenser pour donner des polysilazanes, précurseurs de nitrure (Si_3N_4) ou carbonitrure de silicium (SiCN) (Figure I-21) [117]. Il convient de mentionner que les chlorosilanes peuvent être mélangés pour former des copolymères [118]. En outre, ils peuvent être modifiés avant leur réaction pour ajouter des éléments spécifiques au futur réseau de polymères, tels que le bore, en utilisant, par exemple, le sulfure de borane-diméthyle (BDMS) en tant qu'acide de Lewis [119]. En ce qui concerne la synthèse des précurseurs de SiC, l'approche commune, largement développée par Yajima *et al.* [115], consiste en la synthèse de polysilanes (PS) par la méthode de couplage de Wurtz à l'aide de chlorosilanes et de métaux alcalins. Les polysilanes sont ensuite convertis en polycarbosilanes (PCS, $(-SiR_1R_2CH_2-)_n$) et plus précisément en « $[-SiH(CH_3)CH_2-]_n$ » lors de la thermolyse par le réarrangement de Kumada (Figure I-21) [120]. Des structures plus complexes contenant Si, C, N et/ou O dans le réseau polymérique tridimensionnel, telles que les polysilylcarbodiimides, peuvent également être produites par une réaction de condensation de chlorosilanes avec le bis(triméthylsilyl)carbodiimide ($(Me_3Si)_2NCN$) comme illustré sur la Figure I-21 [121].

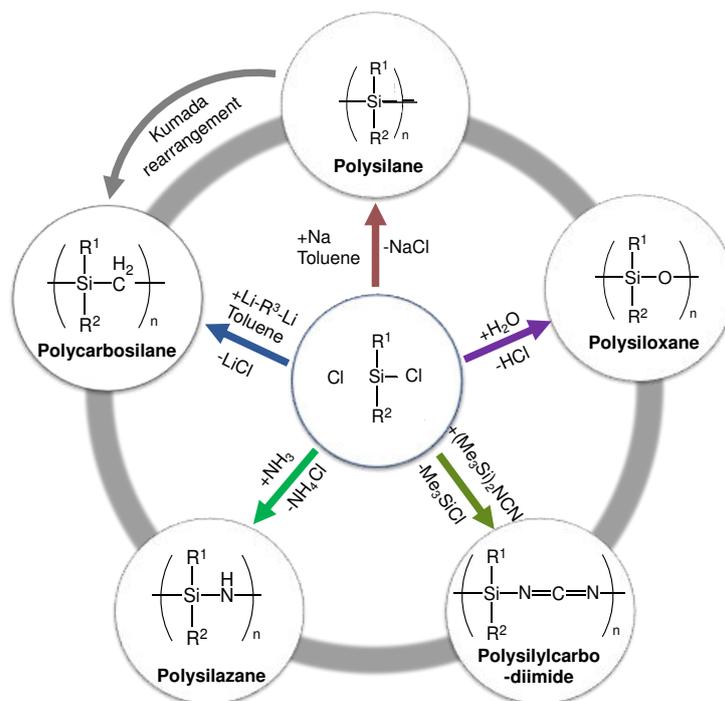


Figure I-21 : Les différents types de polymères précéramiques à base de silicium

La voie d'élaboration de céramiques à partir de ces polymères précéramiques (=PDCs) peut être décrite comme un processus marqué par quatre étapes (Figure I-22).

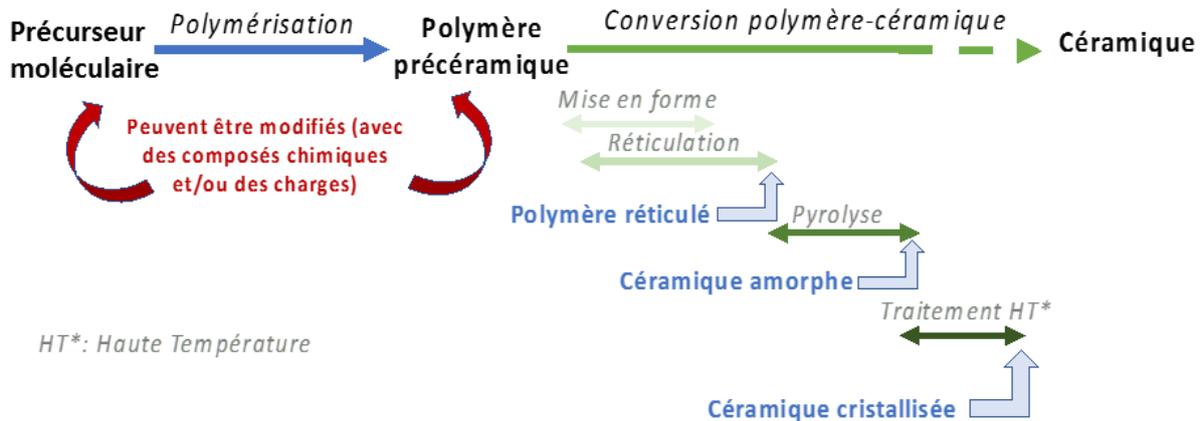


Figure I-22 : Principe de la voie PDCs [122]

- La première étape est la synthèse chimique du polymère à partir de précurseurs moléculaires. Elle consiste en la polymérisation (thermique ou chimique) des unités monomériques de départ [123]. Avec l'intérêt croissant pour les matériaux de composition complexe faite de trois voire quatre éléments, cette étape permet également l'incorporation chimique de métalloïdes ou de métaux dans le précurseur monomérique [124] ou dans le polymère précéramique pré-formé par réaction chimique avec des composés contenant les fonctions chimiques à incorporer au polymère [125]. Les polymères peuvent aussi incorporer des charges i) métalliques (charges actives car réagissant avec le polymère et/ou les espèces dégagées par celui-ci au cours de la pyrolyse) ; ii) passives (inertes) qui viendront modifier le retrait volumique au cours des traitements thermiques et la composition/structure de la céramique [126].
- La seconde étape est celle de la mise en forme. Cette dernière est contrôlée par l'état physique et/ou les propriétés rhéologiques du polymère. Les procédés courants sont l'extrusion à température ambiante ou à l'état fondu [127], le dépôt ou l'imprégnation. Ces procédés sont surtout mis en œuvre pour les polymères liquides voire solides solubles ou fusibles. On peut trouver également le pressage de polymères solides (préférentiellement infusibles) [128]. L'état physique d'un polymère dépend de son degré de réticulation et donc de la nature de ses fonctions chimiques et des liaisons chimiques entre-elles. L'un des principaux avantages de la voie PDCs, réside dans la possibilité de moduler, chimiquement ou thermiquement, cette réticulation dès l'étape de synthèse en fonction des propriétés rhéologiques recherchées pour le procédé de mise en forme que l'on appliquera.

- La troisième étape concerne essentiellement la chimie de la transformation du réseau polymérique en céramique amorphe et implique les étapes de réticulation et de pyrolyse. Cette conversion se fait par un traitement thermique dont les conditions expérimentales telles la température de pallier, les rampes de montée et de descente en température ainsi que la nature du gaz d'atmosphère de l'enceinte influent directement sur le rendement de conversion en céramique mais aussi sur la composition de cette dernière. Lors de cette conversion, entre 10% et 50% de la masse initiale du polymère est expulsée sous diverses formes gazeuses [129], alors que la masse volumique du matériau, elle, augmente. Ces gaz sont produits par les réactions qui se réalisent au cours des traitements thermiques entre des groupes organiques que contient le polymère ou par décomposition de ce dernier en petits fragments voire oligomères, au départ de la conversion (Figure I-23).
- La dernière étape est plutôt associée à la cristallisation de la céramique amorphe à travers un second traitement thermique, au-delà de 1000°C, toujours sous atmosphère contrôlée. L'intérêt étant de déclencher la cristallisation de phases céramiques à partir des éléments toujours présents dans le réseau amorphe issus de la pyrolyse [129] (Figure I-23). Si la céramique contient des nano domaines de carbone graphitique, on observe souvent des réactions de carbo-réduction des phases nitrures présentes dans le réseau céramique.

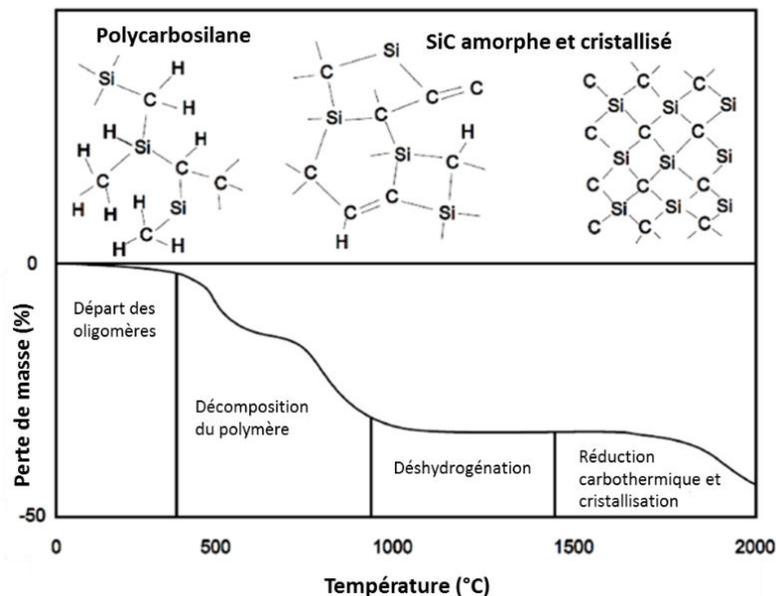


Figure I-23 : Schéma de conversion thermique d'un polymère en céramique (étape 3 et 4) [126]

C'est cette stratégie de synthèse qui est mise en œuvre dans les chapitres III et IV de ce travail. Il faut préciser que l'étape de mise en forme peut se réaliser sur les poudres céramiques, préférentiellement amorphes. Dans ce cas, le polymère précéramique est directement pyrolysé en une poudre amorphe qui peut alors être frittée par exemple. Nous verrons la mise en œuvre de ce procédé dans le chapitre 5. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les céramiques de type SiC et Si-C-N avant d'aborder les nanocomposites qui font l'objet de notre étude.

IV.2. Les polymères précéramiques comme précurseurs SiC et Si-C-N

IV.2.1. Le système Si-C

Les polymères précurseurs de la phase SiC sont des polysilanes ou encore des polycarbosilanes (PCS). Il s'agit de polymères uniquement composés de silicium, de carbone et d'hydrogène. Il est possible de synthétiser de tels polymères par ouverture des cycles organosiliciés [120]. Néanmoins, la méthode historique de synthèse de ce type de polymères est celle associée aux travaux de Yajima [115, 130] visant à élaborer des fibres en SiC. Les réactifs de départ sont essentiellement des chlorosilanes. Cette méthode consiste en la synthèse de polysilanes (PS) par la méthode de couplage de Wurtz à l'aide de chlorosilanes et de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Mg, Na ou Li) qui entraîne la formation d'un réseau polymère, le polysilane. Les polysilanes sont ensuite convertis en polycarbosilanes (PCS, $(-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{CH}_2)_n$) et plus précisément en « $[-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$ » lors de la thermolyse par le réarrangement de Kumada (Figure I-24). Le réarrangement ou couplage de Kumada est une réaction de couplage croisée entre un réactif de Grignard alkyle ou aryle et un dérivé halogéné aryle ou vinyle catalysé. La thermolyse est considérée comme étant critique en termes de rendement et de conditions de réaction. Yajima a synthétisé plusieurs PCS avec différentes structures et compositions qui affectent la mise en forme (en particulier la filabilité pour préparer des fibres) des PCS et/ou leur comportement à la pyrolyse et donc la structure et les propriétés de la céramique finale. Cependant, la thermolyse est nécessaire car les PS obtenus lors de la première étape ne sont généralement pas des précurseurs appropriés (très faible rendement céramique).

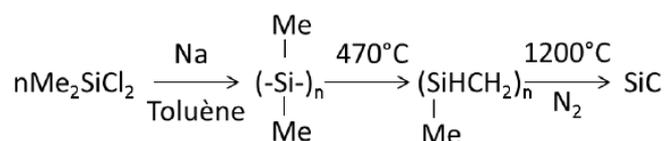


Figure I-24 : Voie de synthèse de SiC via un PCS par le procédé Yajima [130]

Le point clé de la préparation du SiC concerne la synthèse d'un polymère entraînant la formation d'une céramique SiC stœchiométrique tout en limitant la perte de masse durant la

pyrolyse. Le PCS, qui présente un rapport atomique C/Si relativement élevé (2/1) et une structure complexe qui semble contenir en grande partie des liaisons carbosilane (Figure I-25) [120], est un polymère précéramique solide, fusible et soluble. Le rendement céramique de ce polymère, représenté par $(m_{\text{céramique}}/m_{\text{précurseur}}) \times 100\%$, est relativement faible (environ 55 %) et une grande partie de ce carbone en excès se retrouve dans la céramique lors de la pyrolyse sous atmosphère inerte : la céramique est composée de carbone amorphe libre réparti de manière homogène entre des nanocristallites de β -SiC.

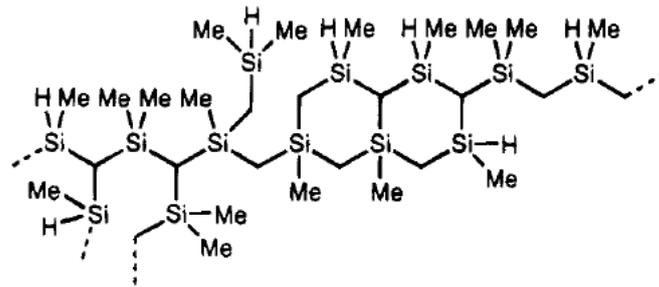


Figure I-25: Représentation du PCS d'après Birot et al. [120]

Le rendement céramique est un sujet d'importance majeure dans les PDCs car il détermine l'« applicabilité » générale des polymères précéramiques en tant que précurseurs de céramique. La faible valeur de rendement céramique du PCS limite donc son potentiel comme précurseur de SiC. Par ailleurs, la présence du carbone libre dégrade certaines des propriétés, notamment mécaniques, de la céramique finale [120, 131]. Par contre, et comme nous le verrons dans le chapitre 5, il peut aider à l'amélioration des propriétés électrique du SiC.

En 1991, Interrante et Whitmarsh [132] proposent la synthèse d'un PCS hyperbranché (HPCS) à partir du trichloro(chlorométhyl)silane (Figure I-26), puis en 1992, il a été synthétisé par ouverture de cycles organosiliciés [133].

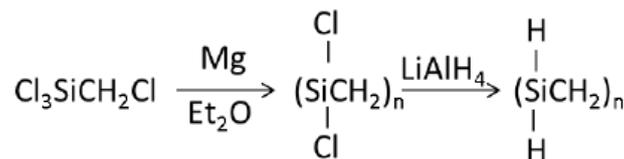


Figure I-26: Voie de synthèse de SiC à partir d'un HPCS par Interrante et Whitmarsh [132]

En comparaison avec les PCS classiques, l'utilisation de polymères hyperbranchés a permis de réduire les pertes de masse durant la pyrolyse et donc d'améliorer le rendement céramique, passant en moyenne de 55% à 70-80% [133]. La principale avancée est l'incorporation du carbone directement dans le squelette du polymère (sans réarrangement de Kumada) et donc la réduction du nombre de ramifications carbonées. Cela a ainsi tendance à assurer une meilleure connectivité entre les unités monomériques du polymère réduisant les départs

gazeux pendant la pyrolyse et à réduire l'excès de carbone dans le SiC. L'autre avantage est la synthèse d'un intermédiaire de type polychlorocarbosilane, dont les fonctions chlorées toujours réactives, permettent de moduler à façon les éventuelles ramifications du polymère final, bien que cela puisse aussi entraîner parfois l'intrusion de ramifications parasites. Ainsi, le greffage de groupements allyles permet l'ajout d'une double liaison C=C dans les ramifications du polymère, cela permet de mieux contrôler son éventuelle réactivité et donc sa réticulation. Ainsi ramifié (Figure I-27), ce polymère, l'**AllyHydridoPolyCarboSilane** (AHPCS) de formule nominale $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{HCH}_2]_{0,1} [\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9}$, est disponible commercialement.

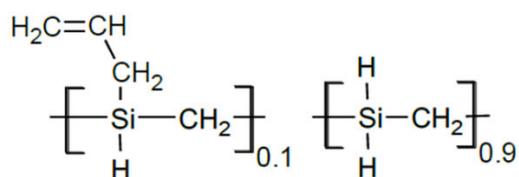


Figure I-27 : Formule simplifiée de l'AHPCS (SMP-10)

Il est vendu par la société Starfire® Systems, Inc sous le nom commercial SMP-10 [134], comme précurseur de SiC. Par rapport au PCS, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) est un liquide et affiche un rendement céramique supérieur à celui du PCS – il est estimé à 72% après pyrolyse à 1000°C sous argon [135] - avec une légère augmentation du rapport C/Si dans le produit résultant «SiC». Par ailleurs, ce précurseur est beaucoup plus fonctionnel que le PCS puisqu'il peut être modifié par ajout d'autres éléments. C'est ce précurseur qui sera notamment utilisé dans les chapitres III et V de la présente étude pour être modifié par un composé organométallique contenant le titane.

IV.2.2. Le système Si-C-N

Les polysilazanes sont des polymères constitués d'enchaînements d'atomes de silicium et d'azote, unités -Si-N-Si-, dans le réseau du polymère. À ces éléments, sont souvent liés du carbone et/ou de l'hydrogène. Ils sont par conséquent des précurseurs de la phase de nitrure de silicium Si₃N₄ voire du système ternaire Si-C-N si le carbone reste dans le réseau de la céramique pour former la phase SiC et/ou du carbone libre. Historiquement, les premiers efforts dédiés à la chimie des silazanes datent de la fin du 19^{ème} siècle [137–139]. Ces travaux et les suivants ont abouti à un grand nombre de polysilazanes (principalement cycliques) connus dans les années soixante et résumés dans des articles de synthèse [139, 140]. En effet, la commercialisation des silicones dans les années 1950 et 1960 ont favorisé le développement de la recherche sur les polysilazanes en tant qu'alternatives aux polysiloxanes (=silicones) ainsi que les premières tentatives de préparation de (carbo)nitrure de silicium et de matériaux apparentés [142–145]. L'adjonction d'azote au système binaire Si-C a été particulièrement étudiée dès les années 70 par Verbeek *et al.* [114, 145, 146]. Les polymères

utilisés sont des polysilazanes synthétisés par ammonolyse (réaction entre un dichlorosilane et l'ammoniac) [147] ou par aminolyse (réaction entre un dichlorosilane et une amine) [148] (Figure I-28).

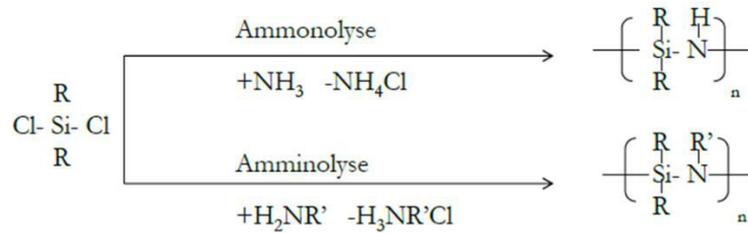


Figure I-28: Voies de synthèses de polycarbosilazanes [148]

Aujourd'hui l'intérêt suscité par les silazanes provient principalement de leurs applications en tant qu'agents de silylation et en tant que précurseurs à source unique pour la préparation de matériaux céramiques.

La famille des polysilazanes est beaucoup plus vaste que celle des polycarbosilanes comme le montre la Figure I-29 en raison principalement d'une synthèse beaucoup plus accessible. Le coût de ces polymères est d'ailleurs diminué d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10 par rapport aux polycarbosilanes. Par ailleurs, la présence d'azote offre plus de fonctionnalités à ces polymères.

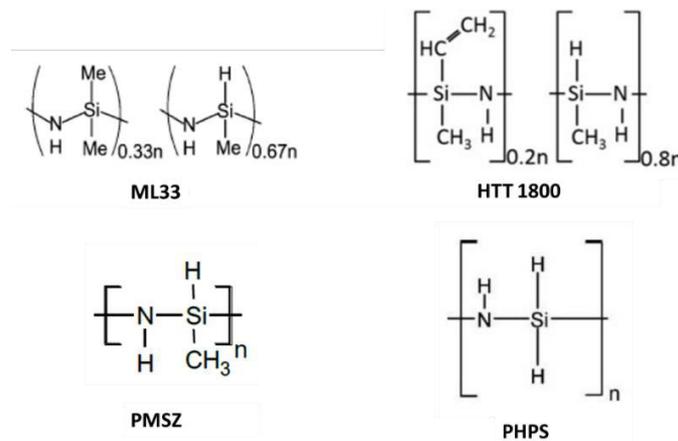


Figure I-29 : Différents polymères précurseurs de la phase Si-C-N

La plupart de ces polymères comme les composés ML33 et HTT1800 est disponible commercialement notamment par la société allemande Merck sous l'appellation Durazane®. Ils conduisent au Si₃N₄ par pyrolyse sous ammoniac ou à la phase Si-C-N par pyrolyse sous argon ou azote [149]. Le PerHydroPolySilazane (PHPS) est lui un précurseur de la phase Si₃N₄ par pyrolyse sous ammoniac [150] ou d'un nanocomposite Si/Si₃N₄ par pyrolyse sous azote ou argon [151]. Il est vendu pour sous le nom DurXtreme également par la société Merck.

L'HTT1800 ou encore Durazane® 1800 est un poly[(methylvinyl]-co-(méthyl)]silazane synthétisé par co-ammonolyse d'un dichlorométhylvinylsilane et d'un dichlorométhylsilane. Son rendement céramique est estimé à 65% après une pyrolyse à 1000°C sous diazote [152], les départs gazeux associés sont principalement du dihydrogène et différents alcanes tels le méthane, mais aussi des composés azotés tels l'ammoniac et les animes. La phase amorphe Si-C-N obtenue à 1000°C est stable jusqu'à ~1450°C sous atmosphère inerte. Au-dessus de cette température la cristallisation des phases Si₃N₄ et SiC débute et la phase Si₃N₄ réagit avec le carbone libre par carboréduction pour former du SiC à plus haute température [149]. C'est notamment l'HTT1800 qui sera utilisé dans les chapitres IV et V de la présente étude pour être modifié par un composé organométallique contenant le titane.

V. Les composites et nanocomposites à matrices SiC et Si-C-N

V.1. Introduction

Un matériau dit composite se définit comme étant un ensemble composé de plusieurs constituants. L'intérêt étant de combiner les propriétés intrinsèques de chaque constituant pour former un composé aux propriétés améliorées voire nouvelles. Le constituant majoritaire est défini comme étant la matrice du système, les phases secondaires sont des renforts. Dans le cas de renforts nanométriques, le composite s'apparente à un **nanocomposite**. Dans cette partie, nous nous intéresserons exclusivement aux nanocomposites préparés par modification chimique de polymères précéramiques pré-formés avec un composé organométallique. La chimie derrière cette synthèse permet de faire croître au cours de la pyrolyse des nanocristaux céramiques (= nanophase issue du composé organométallique) directement dans la matrice PDC (issue du polymère précéramique pré-formé) (Figure I-30).

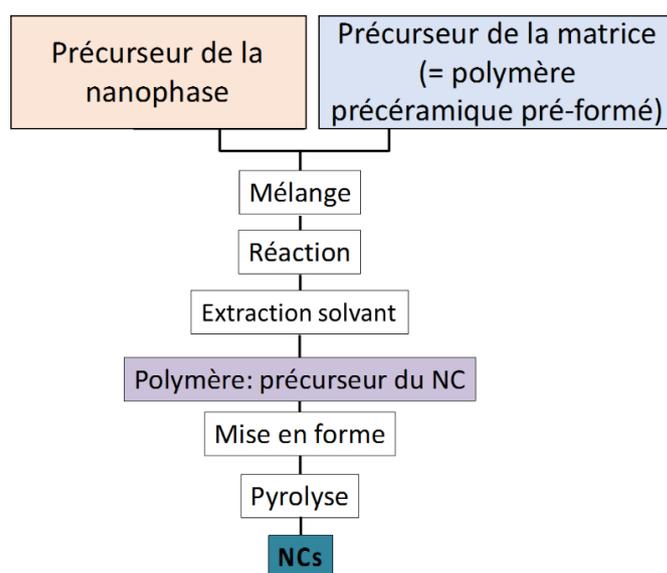


Figure I-30 : Schéma d'élaboration d'un nanocomposite par modification chimique de polymères précéramiques pré-formés

Nous ne parlerons donc pas des nanocomposites obtenus par mélange de composés nanométriques (nanopoudres, nanotubes, ...) et de polymères précéramiques [153].

L'intérêt d'utiliser des renforts aux dimensions nanométriques dans les matrices de nanocomposites s'est manifesté au milieu des années 2000. Le terme 'nanocomposite' a été employé d'abord par Roy, Komarneni et leurs collègues au début des années 1980 pour décrire l'hétérogénéité dans les matériaux obtenus par le procédé sol-gel [155–159]. Ce concept a ensuite été adopté par Niihara en 1991 pour définir les différentes microstructures de composites céramiques oxydes nanostructurés [159]. Le premier intérêt de ces matériaux était leur propriété mécanique : pour des raisons physiques, des grains aussi petits ne peuvent pas se déformer et ne peuvent que glisser les uns sur les autres. Ce glissement est toutefois entravé par la matrice qui entoure les grains et qui crée des liaisons fortes. De ce fait, les nanocomposites sont généralement plus durs que leurs différents composants pris isolément [160]. Les nanocomposites à matrice de carbure ou nitrure de silicium et dont la nanophase est à base de métaux de transition, font l'objet de la présente thèse et sont d'un intérêt croissant dans la communauté des PDCs [123]. Ils sont décrits ci-dessous.

V.2. Modification chimique de précurseurs SiC et Si-C-N par des composés organométalliques

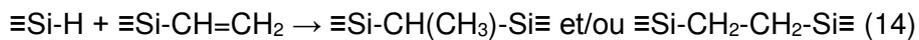
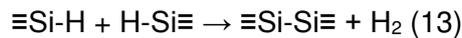
Une des méthodes d'obtention de nanocomposites à partir de polymères précéramiques est la modification de ces derniers par un composé organométallique qui permet l'incorporation d'un métal au sein même la structure du polymère. Ce procédé doit pouvoir permettre de s'affranchir des problèmes de distribution inhomogène parfois rencontrés par l'utilisation de charges mélangées au polymère, et aussi permettre l'obtention de phases secondaires à base de métaux de transition de taille nanométrique. Cette même modification chimique permet également de moduler les propriétés de viscosité du polymère en vue de sa mise en forme [152].

V.2.1. Modification de polycarbosilanes

La modification chimique d'un polymère précéramique tel qu'un PCS contenant des groupes réactifs tels que des sites Si-H avec un précurseur contenant un métal, est une approche qui a été explorée pour préparer des composites et des nanocomposites MC/SiC (M = Ti, Zr, Hf, Ta) après pyrolyse.

La principale méthode de modification de polycarbosilanes par des composés moléculaires contenant des atomes de titane utilise des complexes organométalliques à base de métallocènes (métal de transition lié à deux ligands cyclopentadiényles (Cp)) et de chlore [161]. La réaction directe entre ces complexes contenant le titane, le zirconium, ou l'hafnium,

et un polycarbosilane est décrite pour la première fois en 2002 par Amoros *et al.* [162]. Sur la base de leurs travaux axés sur la conception de composites ZrC/SiC [163], Yu *et al.* ont rapporté la préparation de composites TiC/SiC par la réaction de AHPCS et du dichlorobis(cyclopentadiényl) de titane (Cp_2TiCl_2) [164]. La réaction a été effectuée avec trois rapports $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AHPCS}$, à savoir 1/3, 1/2 et 1/1, suivis d'une pyrolyse sous argon jusqu'à 900°C, puis d'un second traitement thermique à 1600°C sous argon. Il a été démontré que Cp_2TiCl_2 avait un double rôle. La réticulation des précurseurs était significativement catalysée par Cp_2TiCl_2 qui favorisait les réactions de déshydrocouplage (Équation 13) et d'hydrosilylation (Équation 14).



Aussi, Cp_2TiCl_2 réagit avec l'AHPCS par condensation des liaisons Si-H et Ti-Cl formant des liaisons Si-Ti en éliminant de l'HCl. Ces réactions ont considérablement amélioré le rendement en céramique du polymère (81%) par rapport à l'AHPCS (61%). La composition chimique ainsi que la microstructure illustrée par les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés à 1600°C montrent qu'un composite TiC/SiC est obtenu (Figure I-31). Néanmoins la présence résiduelle de composés à base de chlore dans la céramique peut être observée par analyse élémentaire.

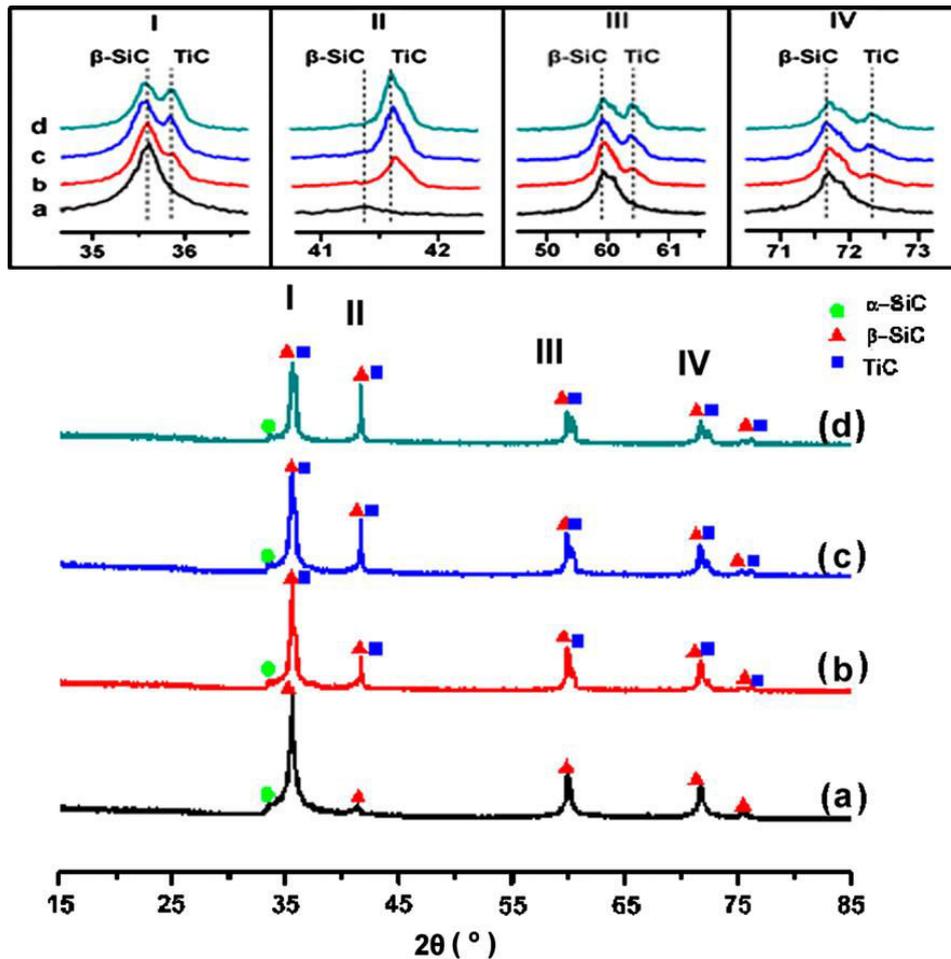


Figure I-31 : Diffractogrammes RX du SiC et des composites TiC/SiC dérivés de (a) l'AHPCS pur et des produits avec un rapport (b) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1$, (c) $Cp_2TiCl_2/AHPCS=2$ et (d) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1/3$ [164]

Un moyen de limiter la présence de composés chlorés est de les faire réagir dans une étape préliminaire avec un composé organomagnésien contenant également une double liaison. Il s'agit de la méthode proposée par Wang *et al.* [165], ce précurseur modifié de zirconium réagit par la suite avec un polycarbosilane par hydrosilylation, c'est-à-dire par réaction entre ces doubles liaisons et les liaisons Si-H du polymère (Figure I-32).

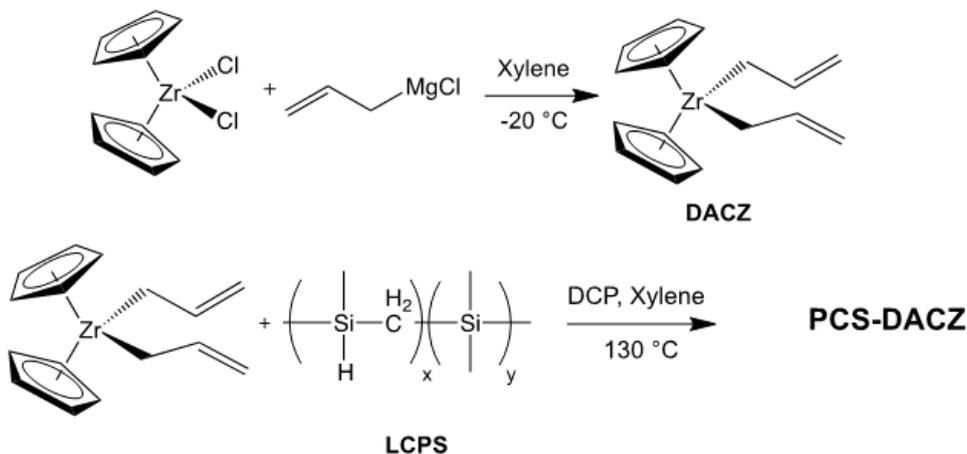


Figure I-32 : Synthèse d'un polytitanocarbosilane par Wang *et al.* [165]

Notre groupe a également travaillé sur cette approche dans le cadre de la thèse de Vanessa Proust [166]. Par réaction entre Cp_2TiCl_2 et des réactifs de Grignards, comme le bromure de 4-Pentenylmagnésium ou le chlorure de 2-Allylméthylmagnésium, puis modification de l'AHPCS avec le composé obtenu, des composites TiC/SiC étaient obtenus après pyrolyse à 1600°C sous argon. Il est également possible d'incorporer les métallocènes dès la réaction de polymérisation, c'est l'idée proposée par Liu *et al.* [167] en 2015. Un titanocène et des chlorosilanes sont mélangés puis la polymérisation par réaction de Grignard est déclenchée (Figure I-33).

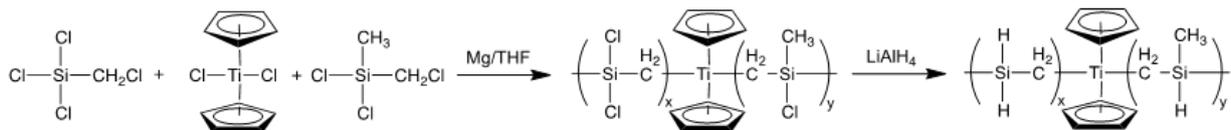


Figure I-33 : Synthèse d'un polytitano(carbo)silane par Liu *et al.* [167]

Toutefois, cette chimie est relativement complexe à contrôler et il est difficile de mettre en œuvre de tels précurseurs pour notre application. Dans ce contexte, ces PCS ont été modifiés par des composés organométalliques contenant le métal et de l'azote. Wen *et al.* [169–172] utilisent la réaction entre AHPCS et un amidure d'hafnium, le tétrakis(diméthylamino) d'hafnium ($\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, TDMAHf). L'incorporation du métal dans le réseau du polymère a été démontrée par spectroscopies IR et RMN via la réaction des groupements SiH de l'AHPCS avec les groupements $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ du précurseur organométallique pour former des ponts -Si-N(CH_3)-Ti- dans le polymère obtenu et dégageant du méthane (CH_4) (Figure I-34). Il faut noter également que $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ active les réaction d'hydrosilylation.

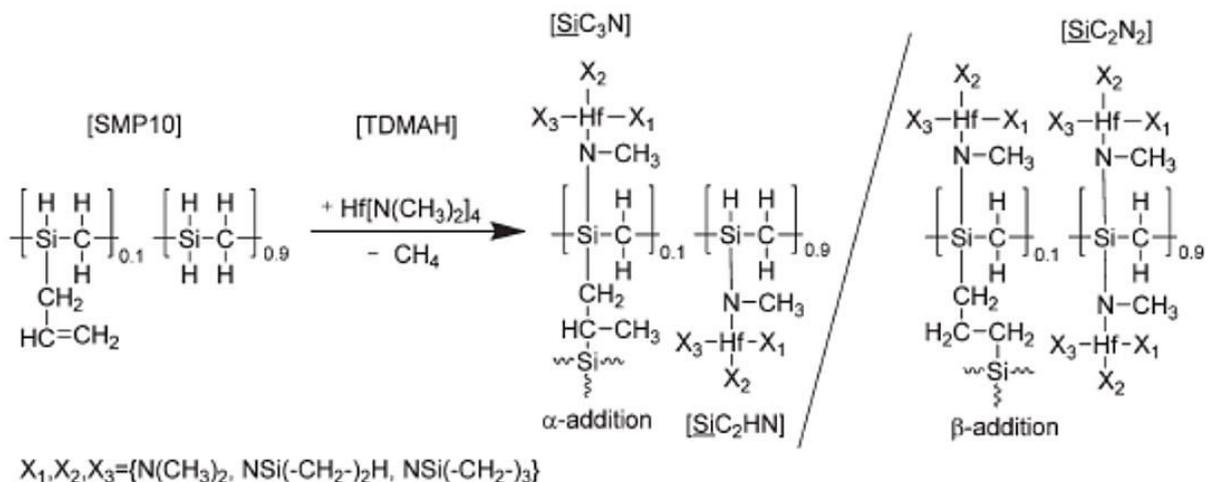


Figure I-34 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMAHf par Wen *et al.* [170]

Les poudres céramiques amorphes obtenues par pyrolyse à 1000°C sous argon ont ensuite été densifiées par SPS à 2200°C et ont conduit à la formation de structures nanocomposites

$\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}/\text{SiC}$, mettant en évidence la distribution homogène de carbonitride d'hafnium ($\text{HfC}_{0.83}\text{N}_{0.17}$) dans une matrice SiC, matrice encapsulée elle-même par des couches de carbone.

La présence de groupements NH dans les polymères de départ, et donc l'utilisation de polysilazanes, permet d'envisager des réactions supplémentaires et par conséquent, une incorporation plus importante du métal dans la structure du polysilazane.

V.2.2. Modification de polysilazanes

La modification de polysilazanes par des complexes organométalliques comme le tétrakis(diméthylamido) de titane ($\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, TDMATi) ou encore le TDMAHf a été majoritairement reportée par notre groupe pour former des nanocomposites $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)[160, 172, 173] Les réactions sont décrites dans la Figure I-35.

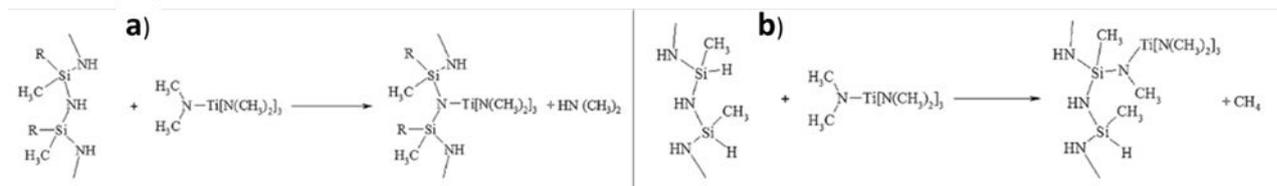


Figure I-35 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMATi par Bechelany et al.[125]

Le premier site de réaction (Figure I-35a) implique la réaction d'un des ligands du complexe avec les groupements NH du polymère par formation d'une liaison directe N-Ti et libération de diméthylamine. Le second site de réaction (Figure I-35b) implique lui la création d'un pont -Si-N(CH₃)-Ti- par réaction de ces mêmes ligands avec les groupements SiH du polysilazane comme observé. Cette seconde réaction est observée avec l'AHPCS. C'est cette stratégie qui consiste à utiliser des complexes organométalliques de type amidure de titane que nous mettrons en œuvre pour développer des nanocomposites $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)/SiC(N) à partir de l'AHPCS et de l'HTT1800 sous forme d'**objets massifs**. A notre connaissance, cette stratégie de synthèse n'est pas mise en œuvre par ailleurs pour l'application visée.

V.2.3. Elaboration de pièces massives

Les PDCs peuvent être produits sous la forme de matériaux massifs par pyrolyse directe d'un compact polymère obtenu par pressage à chaud de la poudre polymère en suivant le cheminement décrit sur la Figure I-36 [152, 174]. Ce procédé de pressage peut être optimisé par l'application d'une température à laquelle le polymère peut se déformer plastiquement (sans fondre) [175]. C'est ce que notre groupe a démontré sur les nanocomposites $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (Figure I-36) [125].

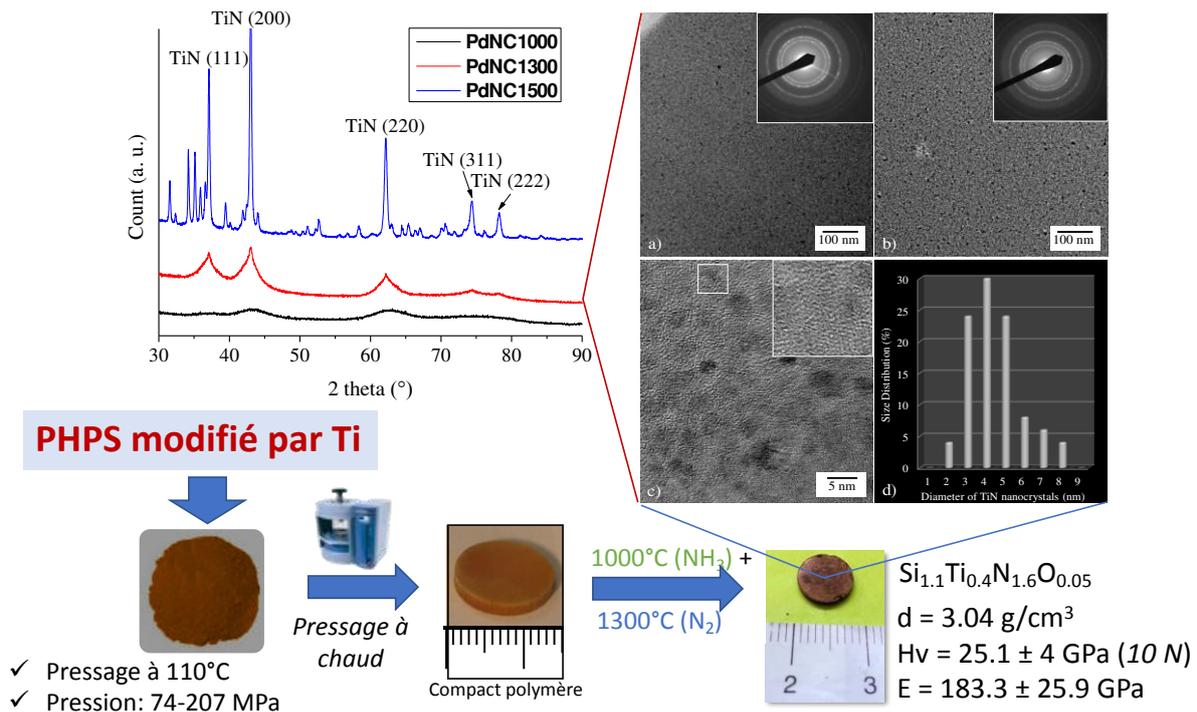


Figure I-36 : Processus de mise en forme de massifs nanocomposites TiN/Si₃N₄ par pressage à chaud de polymères [125]

Cependant, il peut exister des problèmes irréversibles lors de l'application de cette stratégie, comme nous le verrons par ailleurs dans la suite des chapitres, pour préparer des composants entièrement denses. Il s'agit de la libération de gaz émanant de la décomposition du polymère au cours de sa conversion en céramique ou la cristallisation de la phase amorphe à haute température. Cela conduit généralement à un important retrait volumique accompagné de la formation de gros défauts tels que des fissures ou des pores. Des stratégies alternatives consistent à utiliser des polymères précéramiques comme liants (jusqu'à 30% en poids) [177–180] ou à pyrolyser directement des poudres polymères en poudres céramiques qui seront alors frittées en utilisant un procédé de frittage traditionnel [181–185].

Le frittage de poudres céramiques dérivées de polymères est très attractif pour concevoir des céramiques denses, en particulier si les poudres présentent une composition complexe faite de trois éléments ou plus qui ne peuvent pas être préparés par la technologie classique de métallurgie des poudres. C'est particulièrement le cas des nanocomposites et à notre connaissance, une seule étude a été rapportée dans la littérature sur le frittage SPS de poudres issues de polysilazanes modifiés par des précurseurs organométalliques pour conduire à des nanocomposites [184]. Il est rapporté dans cette étude l'élaboration de nanocomposites denses dans les systèmes SiHfCN et SiHfBCN (Figure I-37). Les auteurs ont notamment démontré l'effet bénéfique de l'insertion de bore au sein du matériau lors des essais de résistance à l'oxydation.

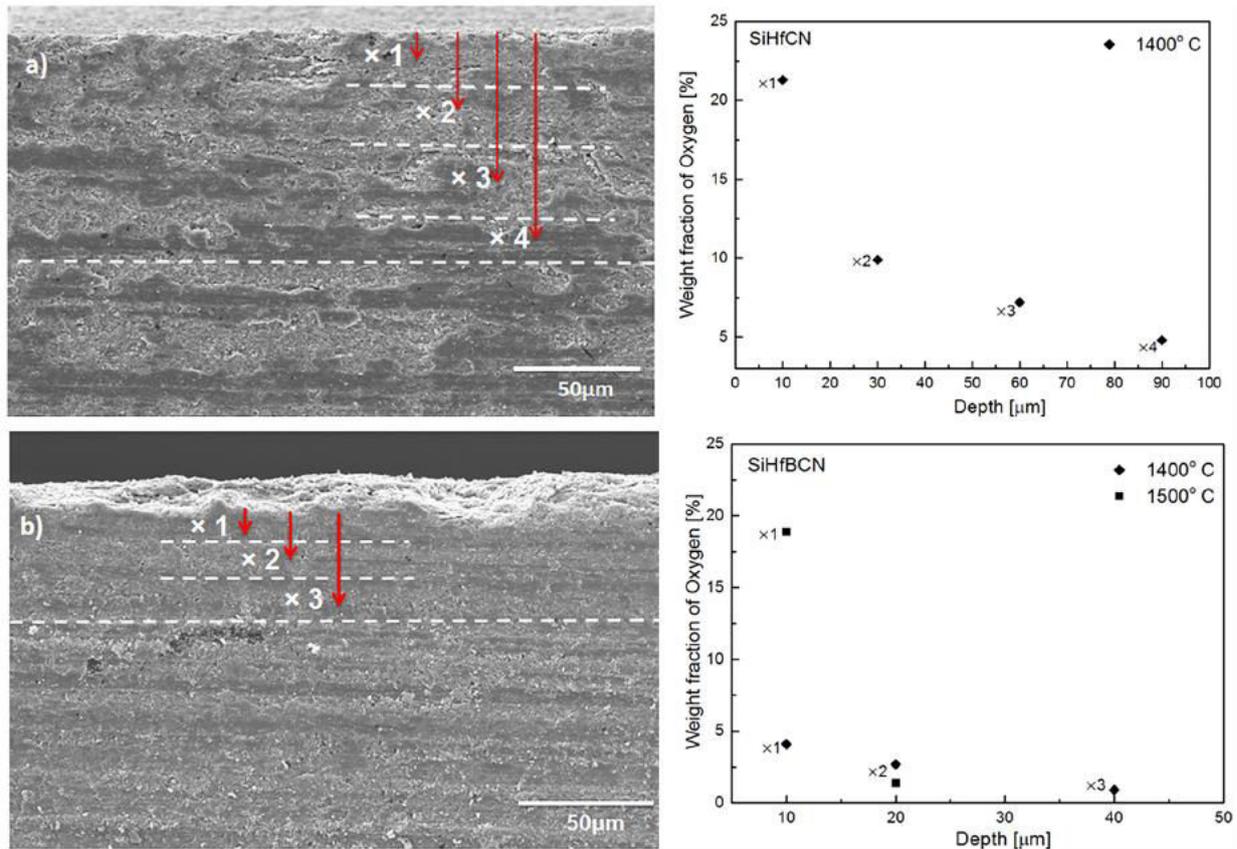


Figure I-37 : Comparaison des profondeurs de diffusion de l'oxygène au sein de nanocomposites HfC/SiC massifs par SPS a) et HfC/SiBC [184]

Dans ce travail, nous mettrons en œuvre ces deux procédés de fabrication de pièces massives.

VI. Conclusion

Cette revue de l'état de l'art a permis d'identifier et de définir le cadre et les problématiques dans lesquels s'inscrivent ces travaux de thèse.

La première partie de ce chapitre a permis de présenter le contexte de notre projet et d'identifier l'intérêt de la production d'électricité à travers les centrales solaires thermodynamiques. Ce mode de production d'énergie renouvelable est en plein essor dans les pays dont le taux d'ensoleillement annuel est important. Il s'agit d'un mode de production d'électricité complémentaire au photovoltaïque, qui pourrait limiter le recours à l'énergie fossile ou nucléaire pour la production d'électricité mondiale. Même si le fonctionnement d'une telle centrale est relativement simple, il reste encore des verrous technologiques à dépasser. Les recherches et développements actuels concernent principalement le matériau absorbant les rayons solaires ; l'objectif est d'améliorer ses propriétés de sélectivité optique et donc d'augmenter sa température de fonctionnement et ainsi améliorer le rendement de toute la centrale. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude. Il a été montré que le carbure de silicium

(SiC) est le matériau de référence pour cette application du fait de ses propriétés de résistance à l'oxydation et de sa stabilité thermomécanique à haute température. Néanmoins, les études scientifiques actuelles montrent un intérêt pour les carbures et nitrures métalliques tels que le carbure de titane (TiC) et le nitrure de titane (TiN). Toutefois, ces derniers ont une résistance à l'oxydation très limitée en température. Notre proposition a consisté à coupler le SiC (éventuellement composé de bore et d'azote) avec la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) pour former des nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/SiC(B,N) combinant sélectivité spectrale et résistance à l'oxydation.

La seconde partie de cette revue bibliographique présente la voie PDCs pour Polymer-Derived Ceramics, qui a été mise en œuvre pour préparer les nanocomposites sous forme massive. L'historique de cette méthode de fabrication de céramiques, principalement de type non-oxyde a tout d'abord été présenté. Ensuite, la chimie des polymères précéramiques a été décrite, en particulier pour préparer le SiC et le système ternaire Si-C-N et leur dérivés nanocomposites. Le chapitre se termine par une présentation brève des stratégies utilisées pour préparer des formes massives de nanocomposites au moyen de cette méthode.

L'objectif principal de ce travail de thèse est la modification chimique de polycarbosilanes et de polysilazanes à l'aide de complexes organométalliques contenant du titane pour élaborer des nanocomposites sous forme massive par pressage à chaud de polymère et frittage flash avec ou sans courant pulsé de poudres céramiques issues de ces mêmes polymères. Les matériaux seront caractérisés à chaque étape de leur élaboration et les propriétés optiques des objets massifs seront mesurées afin d'identifier le potentiel des nanocomposites élaborés. Dans la suite de ce manuscrit, le chapitre 2 décrira les matériaux et les méthodes de caractérisation. Ensuite, le chapitre 3 présentera les matériaux et les résultats obtenus sur les nanocomposites dérivés de polycarbosilanes. Le chapitre 4 mettra en œuvre la même stratégie pour les nanocomposites dérivés de polysilazanes. Enfin, le chapitre 5 rendra compte du pressage à chaud de polymères précéramiques issus des chapitres antérieurs et de l'utilisation de procédés de frittage flash avec (SPS, *Spark Plasma Sintering*) ou sans (RHP, *Rapid Hot Pressing*) courant pulsé pour l'élaboration de pièces massives nanocomposites dont les propriétés optiques seront également mesurées.

Références

- [1] É. Zola, *Travail*, vol. 15. Charpentier, 1906.
- [2] A. B. Mouchot, *(La) Chaleur solaire et ses applications industrielles*. Gauthier-Villars, 1869.
- [3] F. Jarrige, « « Mettre le soleil en bouteille » : les appareils de Mouchot et l’imaginaire solaire au début de la Troisième République », *Romantisme*, vol. n°150, n° 4, p. 85-96, 2010.
- [4] RTE, « Bilan électrique 2018 », Le réseau de transport d’électricité, févr. 2019.
- [5] « Global Solar Atlas 2.0 », Solargis, World Bank Group, <https://globalsolaratlas.info/>.
- [6] A. G. Fernández, J. Gomez-Vidal, E. Oró, A. Kruiženga, A. Solé, et L. F. Cabeza, « Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review », *Renewable Energy*, vol. 140, p. 152-176, sept. 2019.
- [7] E. Okoroigwe et A. Madhlopa, « An integrated combined cycle system driven by a solar tower: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 337-350, mai 2016.
- [8] P. Heller, *The Performance of Concentrated Solar Power (CSP) Systems: Analysis, Measurement and Assessment*. Woodhead Publishing, 2017.
- [9] K. M. Powell et T. F. Edgar, « Modeling and control of a solar thermal power plant with thermal energy storage », *Chemical Engineering Science*, vol. 71, p. 138-145, mars 2012.
- [10] A. FERRIÈRE, *Centrales solaires thermodynamiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [11] I. Llorente García, J. L. Álvarez, et D. Blanco, « Performance model for parabolic trough solar thermal power plants with thermal storage: Comparison to operating plant data », *Solar Energy*, vol. 85, n° 10, p. 2443-2460, oct. 2011.
- [12] SolarPACES, « Concentrating Solar Power Projects ». <https://solarpaces.nrel.gov/projects>.
- [13] *Concentrating Solar Power Sparks Jobs, Technology, Investment in Morocco*. Noor II Maroc: World Bank Group, 2017.
- [14] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, et E. K. Stefanakos, « Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, n° 4, p. 285-319, août 2013.
- [15] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, et A. M. Kannan, « Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review », *Applied Energy*, vol. 146, p. 383-396, mai 2015.
- [16] J. Spitz, A. Aubert, J. M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait, et J. Rivory, « Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l’énergie solaire », *Revue de physique appliquée*, vol. 14, n° 1, p. 67-80, 1979.
- [17] L. Boltzmann, « Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie », *Annalen der Physik*, vol. 258, n° 6, p. 291-294, 1884.
- [18] M. Coulibaly, « Carbores nanocomposites issus de précurseurs sol-gel et impacts sur la sélectivité optique », Thèse de doctorat, Montpellier, 2015.
- [19] M. Planck, « On the law of distribution of energy in the normal spectrum », *Annalen der Physik*, vol. 4, n° 553, p. 1, 1901.
- [20] W. Wien et O. Lummer, « Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper », *Annalen der Physik*, vol. 292, n° 11, p. 451-456, 1895.

- [21] R. A. Rohde « Solar Spectrum », *Global Warming Art project*, 2007.
- [22] J. Spitz et D. Maziere-Bezes, « Selective materials for solar energy photothermal conversion », *J. Opt.*, vol. 15, n° 5, p. 325–332, sept. 1984.
- [23] S. Mey, « Absorbeur solaire volumique haute température à propriétés optiques contrôlées », Thèse de doctorat, Perpignan, 2016.
- [24] A. L. Ávila-Marín, « Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review », *Solar Energy*, vol. 85, n° 5, p. 891–910, mai 2011.
- [25] C. C. Agrafiotis *et al.*, « Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, n° 6, p. 474–488, mars 2007.
- [26] C. Caliot, « Les récepteurs volumiques pour centrales solaires à concentration : état de l'art et perspectives », présenté à SOCIETE FRANÇAISE DE THERMIQUE Groupe «Rayonnement», Paris, 13-juin-2012.
- [27] H. Moissan, « Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo », *Comptes rendus*, vol. 139, p. 773–86, 1904.
- [28] S. E. Sadow et A. Agarwal, *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Artech House, 2004.
- [29] « Carbure de silicium - Société Chimique de France ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.societechimiquedefrance.fr/Carbure-de-silicium.html>.
- [30] W. Dressler et R. Riedel, « Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 15, n° 1, p. 13–47, janv. 1997.
- [31] P. J. Guichelaar, « Acheson Process », in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, A. W. Weimer, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, p. 115–129.
- [32] M. Nagamori, I. Malinsky, et A. Claveau, « Thermodynamics of the Si-C-O system for the production of silicon carbide and metallic silicon », *MTB*, vol. 17, n° 3, p. 503–514, sept. 1986.
- [33] T. Ohji et M. Fukushima, « Macro-porous ceramics: processing and properties », *International Materials Reviews*, vol. 57, n° 2, p. 115–131, mars 2012.
- [34] P. Colombo, « Conventional and novel processing methods for cellular ceramics », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 364, n° 1838, p. 109–124, janv. 2006.
- [35] M. J. Ledoux et C. Pham-Huu, « Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis », *CATTECH*, vol. 5, n° 4, p. 226–246, déc. 2001.
- [36] F. Loumagne, F. Langlais, et R. Naslain, « Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃H₂ gas precursor », *Journal of Crystal Growth*, vol. 155, n° 3, p. 205–213, oct. 1995.
- [37] M. D. Allendorf et C. F. Melius, « Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 3, p. 720–728, janv. 1993.
- [38] G. Chollon, J. M. Vallerot, D. Helary, et S. Jouannigot, « Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 2, p. 1503–1511, janv. 2007.

- [39] F. Christin, « Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites », *Advanced engineering materials*, vol. 4, n° 12, p. 903–912, 2002.
- [40] P. Boch, « Matériaux et processus céramiques », *Hermès Science, Paris*, p. 109–139, 2001.
- [41] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, et G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*. Dunod, 2013.
- [42] W. L. Vaughn et H. G. Maahs, « Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 6, p. 1540–1543, 1990.
- [43] M. Q. Brisebourg, F. Rebillat, et F. Teyssandier, « Oxidation of α -SiC at high temperature in Ar/O₂, Ar/CO₂, Ar/H₂O gas mixtures: Active/passive transition », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n° 13, p. 4320–4328, 2018.
- [44] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, et F. Audubert, « High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen—Part 1: Sintered α -SiC », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 12, p. 2653–2660, 2010.
- [45] K. Dawi, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, et F. Audubert, « High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen. Part 3: β -SiC–SiC/PyC/SiC », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 2, p. 485–494, févr. 2012.
- [46] M. Q. Brisebourg, F. Rebillat, et F. Teyssandier, « Oxidation of β -SiC at high temperature in Ar/O₂, Ar/CO₂, Ar/H₂O gas mixtures: Kinetic study of the silica growth in the passive regime », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n° 13, p. 4309–4319, oct. 2018.
- [47] N. Jacobson, B. Harder, et D. Myers, « Oxidation Transitions for SiC Part I. Active-to-Passive Transitions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, n° 3, p. 838–844, 2013.
- [48] B. Harder, N. Jacobson, et D. Myers, « Oxidation transitions for SiC part II. Passive-to-active transitions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, n° 2, p. 606–612, 2013.
- [49] M. Balat, G. Flamant, G. Male, et G. Pichelin, « Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen », *Journal of Materials Science*, vol. 27, n° 3, p. 697–703, 1992.
- [50] E. J. Opila, « Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 3, p. 625–636, 1999.
- [51] R. H. Doremus, « Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, n° 16, p. 1773–1775, 1976.
- [52] M. Coulibaly, G. Arrachart, A. Mesbah, et X. Deschanel, « From colloidal precursors to metal carbides nanocomposites MC (M= Ti, Zr, Hf and Si): Synthesis, characterization and optical spectral selectivity studies », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, p. 473–479, 2015.
- [53] M. Sigrist *et al.*, « Propriétés optiques des nitrures et carbonitrures de titane-selectivité spectrale », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 42, n° C1, p. C1–453, 1981.
- [54] L. Ramqvist, « Electronic Structure of Cubic Refractory Carbides », *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° 5, p. 2113–2120, avr. 1971.
- [55] N. S. Karthiselva, B. S. Murty, et S. R. Bakshi, « Graphene nanoplatelets induce crystallographic texturing during reactive spark plasma sintering of titanium diboride », *Carbon*, vol. 133, p. 323–334, juill. 2018.

- [56] I. T. Ritchie et G. L. Harding, « Sputtered metal carbide and metal silicide solar absorbing surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 57, n° 2, p. 315-320, mars 1979.
- [57] K. Hans, S. Latha, P. Bera, et H. C. Barshilia, « Hafnium carbide based solar absorber coatings with high spectral selectivity », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, p. 1-7, oct. 2018.
- [58] E. Sani, E. Landi, D. Sciti, et V. Medri, « Optical properties of ZrB₂ porous architectures », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, p. 608-615, janv. 2016.
- [59] X.-H. Gao, Z.-M. Guo, Q.-F. Geng, P.-J. Ma, A.-Q. Wang, et G. Liu, « Enhanced optical properties of TiN-based spectrally selective solar absorbers deposited at a high substrate temperature », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 163, p. 91-97, avr. 2017.
- [60] Z. Liu, G. Liu, Z. Huang, X. Liu, et G. Fu, « Ultra-broadband perfect solar absorber by an ultra-thin refractory titanium nitride meta-surface », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 179, p. 346-352, juin 2018.
- [61] E. Sani *et al.*, « Optical properties of dense zirconium and tantalum diborides for solar thermal absorbers », *Renewable Energy*, vol. 91, p. 340-346, juin 2016.
- [62] L. Silvestroni *et al.*, « An overview of ultra-refractory ceramics for thermodynamic solar energy generation at high temperature », *Renewable energy*, vol. 133, p. 1257-1267, 2019.
- [63] E. Sani, L. Mercatelli, D. Jafrancesco, J. L. Sans, et D. Sciti, « Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization », *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, vol. 7, 2012.
- [64] C. E. Kennedy, « Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials », National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2002.
- [65] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. D. Dao, et T. Nagao, « Sunlight absorbing titanium nitride nanoparticles », in *2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2015, p. 1-3.
- [66] H. Abd El-Fattah, I. El-Mahallawi, M. Shazly, et W. Khalifa, « Optical Properties and Microstructure of TiN_xO_y and TiN Thin Films before and after Annealing at Different Conditions », *Coatings*, vol. 9, n° 1, p. 22, 2019.
- [67] C. Musa *et al.*, « Optical characterization of hafnium boride and hafnium carbide-based ceramics for solar energy receivers », *Solar Energy*, vol. 169, p. 111-119, 2018.
- [68] S. Mey, C. Caliot, G. Flamant, A. Kribus, et Y. Gray, « Optimization of High Temperature SiC Volumetric Solar Absorber », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 478-487, janv. 2014.
- [69] G. L. Harding, « Sputtered metal silicide solar selective absorbing surfaces », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 15, n° 1, p. 65-69, janv. 1978.
- [70] L. Mercatelli *et al.*, « Ultra-refractory Diboride Ceramics for Solar Plant Receivers », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 468-477, janv. 2014.
- [71] E. Sani *et al.*, « Titanium diboride ceramics for solar thermal absorbers », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, p. 313-319, sept. 2017.
- [72] E. Sani *et al.*, « Optical properties of boride ultrahigh-temperature ceramics for solar thermal absorbers », *J. Photon. Energy*, vol. 4, n° 1, p. 045599, févr. 2014.
- [73] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, Thang Duy Dao, et T. Nagao, « Sunlight absorbing titanium nitride nanoparticles », in *2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2015, p. 1-3.

- [74] H. A. Abd El-Fattah, I. S. El-Mahallawi, M. H. Shazly, et W. A. Khalifa, « Optical Properties and Microstructure of TiN_xO_y and TiN Thin Films before and after Annealing at Different Conditions », *Coatings*, vol. 9, n° 1, p. 22, janv. 2019.
- [75] PHYS.org, « Aluminum nitride to extend life of solar power plants ». [En ligne]. Disponible sur: <https://phys.org/news/2018-12-aluminum-nitride-life-solar-power.html>.
- [76] K. Ibrahim, H. Taha, M. M. Rahman, H. Kabir, et Z.-T. Jiang, « Solar selective performance of metal nitride/oxynitride based magnetron sputtered thin film coatings: a comprehensive review », *J. Opt.*, vol. 20, n° 3, p. 033001, févr. 2018.
- [77] M. Chirumamilla *et al.*, « Large-Area Ultrabroadband Absorber for Solar Thermophotovoltaics Based on 3D Titanium Nitride Nanopillars », *Advanced Optical Materials*, vol. 5, n° 22, p. 1700552, 2017.
- [78] D. Jiang *et al.*, « Titanium nitride selective absorber enhanced solar thermoelectric generator (SA-STEG) », *Applied Thermal Engineering*, vol. 141, p. 828-834, août 2018.
- [79] C. E. Kennedy, « High temperature solar selective coatings », US20100313875A1, 16-déc-2010.
- [80] P. Kondaiah, K. Niranjana, S. John, et H. C. Barshilia, « Tantalum carbide based spectrally selective coatings for solar thermal absorber applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 198, p. 26-34, août 2019.
- [81] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, et I. Talmy, « UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications », *The Electrochemical Society Interface*, vol. 16, n° 4, p. 30, 2007.
- [82] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. William Andrew, 1996.
- [83] J. F. Justin, « Sintering and properties of Ultra High Temperature Ceramics for aerospace applications », 2013.
- [84] D. Sciti, L. Silvestroni, J.-L. Sans, L. Mercatelli, M. Meucci, et E. Sani, « Tantalum diboride-based ceramics for bulk solar absorbers », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 130, p. 208-216, 2014.
- [85] D. Sciti, L. Silvestroni, L. Mercatelli, J.-L. Sans, et E. Sani, « Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 109, p. 8-16, 2013.
- [86] D. Sciti, L. Silvestroni, D. M. Trucchi, E. Cappelli, S. Orlando, et E. Sani, « Femtosecond laser treatments to tailor the optical properties of hafnium carbide for solar applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, p. 460-466, janv. 2015.
- [87] E. Sani, L. Mercatelli, P. Sansoni, L. Silvestroni, et D. Sciti, « Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants », *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 4, n° 3, p. 033104, 2012.
- [88] E. Sani, L. Mercatelli, M. Meucci, A. Balbo, L. Silvestroni, et D. Sciti, « Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications », *Solar Energy*, vol. 131, p. 199-207, juin 2016.
- [89] E. Sani, L. Mercatelli, D. Fontani, J.-L. Sans, et D. Sciti, « Hafnium and tantalum carbides for high temperature solar receivers », *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 3, n° 6, p. 063107, 2011.
- [90] E. Sani, L. Mercatelli, F. Francini, J.-L. Sans, et D. Sciti, « Ultra-refractory ceramics for high-temperature solar absorbers », *Scripta Materialia*, vol. 65, n° 9, p. 775-778, nov. 2011.

- [91] D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri, et F. Monteverde, « Sintering and Densification Mechanisms of Ultra-High Temperature Ceramics », in *Ultra-High Temperature Ceramics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, p. 112-143.
- [92] C. Piriou, « Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié », Thèse de doctorat, Limoges, 2018.
- [93] A. J. M. de Oca-Valero, « Elaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure », Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002.
- [94] P. Duwez et F. Odell, « Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 97, n° 10, p. 299-304, 1950.
- [95] L. Stone et H. Margolin, « Titanium-Rich Regions of the Ti-CN, Ti-CO, and Ti-NO Phase Diagrams », *TRANSACTIONS OF THE AMERICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGICAL ENGINEERS*, vol. 197, n° 11, p. 1498-1502, 1953.
- [96] V. Ivanchenko, « Carbon-Nitrogen-Titanium ».
- [97] F. Teyssandier, M. Ducarroir, et C. Bernard, « Thermodynamic study of the titanium-carbon-nitrogen phase diagram at high temperature », *Calphad*, vol. 8, n° 3, p. 233-242, 1984.
- [98] D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi, et B. Johansson, « First-principles based calculation of binary and multicomponent phase diagrams for titanium carbonitride », *Calphad*, vol. 32, n° 3, p. 543-565, sept. 2008.
- [99] G. Fournet, « Étude de la loi de Vegard », *Journal de Physique et le Radium*, vol. 14, n° 6, p. 374-380, 1953.
- [100] H. Pastor, « Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 105-106, p. 401-409, déc. 1988.
- [101] J.-L. Huang, H.-L. Chiu, et M.-T. Lee, « Microstructure and Chemical Reaction in a Si₃N₄-TiC Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, n° 3, p. 705-710, 1994.
- [102] A. Bellosi, R. Calzavarini, M. G. Faga, F. Monteverde, C. Zancolò, et G. E. D'Errico, « Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143, p. 527-532, 2003.
- [103] S. Zhang, « Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 163, n° 1, p. 141-148, 1993.
- [104] S. Shimada et K. Mochidsuki, « The oxidation of TiC in dry oxygen, wet oxygen, and water vapor », *Journal of Materials Science*, vol. 39, n° 2, p. 581-586, janv. 2004.
- [105] A. D. Mazzoni et M. S. Conconi, « Synthesis of Group IVB Metals Oxycarbides by Carboreduction Reactions », *Materials Research*, vol. 5, n° 4, p. 459-466, oct. 2002.
- [106] F. Réjasse, « Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale : Application à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti, Zr, Hf) », Thèse de doctorat, Limoges.
- [107] A. Onuma, H. Kiyono, S. Shimada, et M. Desmaison, « High temperature oxidation of sintered TiC in an H₂O-containing atmosphere », *Solid State Ionics*, vol. 172, n° 1-4, p. 417-419, 2004.

- [108] J. Sempere, R. Nomen, E. Serra, B. Sempere, et D. Guglielmi, « Thermal behavior of oxidation of TiN and TiC nanoparticles », *J Therm Anal Calorim*, vol. 105, n° 2, p. 719-726, août 2011.
- [109] P. K. Ajikumar, M. Kamruddin, T. R. Ravindran, S. Kalavathi, et A. K. Tyagi, « Oxidation behavior of TiC_xN_{1-x} coatings as a function of C/N ratio », *Ceramics International*, vol. 40, n° 7, Part B, p. 10523-10529, août 2014.
- [110] H. Aréna *et al.*, « SiC-TiC nanocomposite for bulk solar absorbers applications: Effect of density and surface roughness on the optical properties », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, p. 199-208, mars 2019.
- [111] G. Fritz et B. Raabe, « Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von Si(CH₃)₄ und Si(C₂H₅)₄ », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 286, n° 3-4, p. 149-167, 1956.
- [112] F. W. Ainger et J. M. Herbert, « The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids », *Special Ceramics*, p. 168-182, 1960.
- [113] P. G. Chantrell et P. Popper, « Inorganic polymers and ceramics », *Special Ceramics*, vol. 67, 1965.
- [114] W. Verbeek, « Materials Derived from Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Silicon Nitrides and Methods for Their Production, Ger », *Pat*, vol. 2218960, 1973.
- [115] S. Yajima, J. Hayashi, et M. Omori, « Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength », *Chemistry Letters*, vol. 4, n° 9, p. 931-934, 1975.
- [116] H.-H. Moretto, M. Schulze, et G. Wagner, « Silicones », *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.
- [117] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, et R. Riedel, « Silazane derived ceramics and related materials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 26, n° 4, p. 97-199, avr. 2000.
- [118] M. Weinmann, A. Zern, et F. Aldinger, « Stoichiometric Silicon Nitride/Silicon Carbide Composites from Polymeric Precursors », *Advanced Materials*, vol. 13, n° 22, p. 1704-1708, 2001.
- [119] A. Viard *et al.*, « Polymer Derived Si-B-C-N Ceramics: 30 Years of Research », *Advanced Engineering Materials*, juill. 2018.
- [120] M. Birot, J.-P. Pillot, et J. Dunogues, « Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics », *Chemical reviews*, vol. 95, n° 5, p. 1443-1477, 1995.
- [121] G. Mera, A. Navrotsky, S. Sen, H.-J. Kleebe, et R. Riedel, « Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics – structure and energetics at the nanoscale », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 12, p. 3826-3836, févr. 2013.
- [122] A. Lale, « Synthesis and characterization of silicon and boron -based nitride nanocomposites as catalytic mesoporous supports for energy applications », Thèse de doctorat, Montpellier, 2017.
- [123] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, et G. D. Soraru, « Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 7, p. 1805-1837, 2010.
- [124] C. Liu, K. Li, H. Li, S. Zhang, Y. Zhang, et X. Hou, « Synthesis, characterization, and ceramization of a SiC-ZrC-C preceramic polymer precursor », *Journal of materials science*, vol. 50, n° 7, p. 2824-2831, 2015.

- [125] M. C. Bechelany *et al.*, « Nanocomposites through the Chemistry of Single-Source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-Type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 4, p. 832-845, 2017.
- [126] P. Greil, « Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n° 4, p. 835–848, 1995.
- [127] P. Miele, S. Bernard, D. Cornu, et B. Toury, « Recent developments in Polymer-Derived ceramic fibers (PDCFs): Preparation, properties and applications–A review », *Soft Materials*, vol. 4, n° 2-4, p. 249–286, 2007.
- [128] C. Konetschny, D. Galusek, S. Reschke, C. Fasel, et R. Riedel, « Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 16, p. 2789-2796, déc. 1999.
- [129] R. Riedel et W. Dressler, « Chemical formation of ceramics », *Ceramics International*, vol. 22, n° 3, p. 233-239, janv. 1996.
- [130] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, et K. Okamura, « Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength », *Nature*, vol. 261, n° 5562, p. 683, juin 1976.
- [131] A. Tazi Hemida, R. Pailler, et R. Naslain, « Continuous SiC-based model monofilaments with a low free carbon content: Part I: From the pyrolysis of a polycarbosilane precursor under an atmosphere of hydrogen », *Journal of Materials Science*, vol. 32, n° 9, p. 2359-2366, mai 1997.
- [132] C. K. Whitmarsh et L. V. Interrante, « Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane », *Organometallics*, vol. 10, n° 5, p. 1336–1344, 1991.
- [133] H. J. Wu et L. V. Interrante, « Preparation of poly (dichlorosilaethylene) and poly (silaethylene) via ring-opening polymerization », *Macromolecules*, vol. 25, n° 6, p. 1840–1841, 1992.
- [134] Starfire® Systems, Inc., « StarPCS SMP-10 ». .
- [135] M. Schmidt *et al.*, « Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures », *Chemistry – A European Journal*, déc. 2017.
- [136] P. Schützenberger et H. Colsen, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, n° 1508, 1885.
- [137] R. C. Osthoff et S. W. Kantor, « Hexamethylcyclotrisilazane and Octamethylcyclotetrasilazane », *Inorganic Syntheses*, vol. 5, p. 61, 1957.
- [138] S. D. Brewer et C. P. Haber, « Alkylsilazanes¹ and Some Related Compounds », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 70, n° 11, p. 3888–3891, 1948.
- [139] E. G. Rochow, « Polymeric methylsilazanes », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 13, n° 1-2, p. 247–262, 1966.
- [140] W. Fink, « Silicium-stickstoff-heterocyclen », *Angewandte Chemie*, vol. 78, n° 17, p. 803–819, 1966.
- [141] P. G. Chantrell et E. P. Popper, *in: E.P. Popper (Ed.), Special Ceramics, Academic Press, New York*, p. 87, 1964.
- [142] B.J. Aylett, *in: E.P. Popper (Ed.), Special Ceramics, Academic Press, New York*, p. 105, 1964.
- [143] O. Glemser, K. Beltz, et P. Naumann, « Zur kenntnis des systems silicium-stickstoff », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 291, n° 1-4, p. 51–66, 1957.

- [144] B. J. Aylett, G. M. Burnett, L. K. Peterson, et N. Ross, « Thermal Degradation of Polymers », *SCI Monogr*, vol. 13, p. 5–11, 1961.
- [145] W. Verbeek, « Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride », déc-1974.
- [146] G. Winter, W. Verbeek, et M. Mansmann, « Production of shaped articles of silicon carbide and silicon nitride », juill-1975.
- [147] C. R. Krüger et E. G. Rochow, « Polyorganosilazanes », *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 2, n° 7, p. 3179–3189, 1964.
- [148] M. Hörz *et al.*, « Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without “free” carbon », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, n° 2, p. 99–110, janv. 2005.
- [149] A. Viard *et al.*, « Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors », *Chemistry–A European Journal*, vol. 23, n° 38, p. 9076–9090, 2017.
- [150] A. Lale, A. Wasan, R. Kumar, P. Miele, U. B. Demirci, et S. Bernard, « Organosilicon polymer-derived mesoporous 3D silicon carbide, carbonitride and nitride structures as platinum supports for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 34, p. 15477–15488, sept. 2016.
- [151] M. Biesuz *et al.*, « First synthesis of silicon nanocrystals in amorphous silicon nitride from a preceramic polymer », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 25, p. 255601, 2019.
- [152] D. Fonblanc *et al.*, « Crosslinking chemistry of poly (vinylmethyl-co-methyl) silazanes toward low-temperature formable preceramic polymers as precursors of functional aluminium-modified Si–C–N ceramics », *Dalton transactions*, vol. 47, n° 41, p. 14580–14593, 2018.
- [153] V. Proust, M. C. Bechelany, R. Ghisleni, M.-F. Beaufort, P. Miele, et S. Bernard, « Polymer-derived Si-C-Ti systems: From titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-phase components with high hardness », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 15, p. 3671–3679, 2016.
- [154] D. W. Hoffman, R. ROY, et S. Komarneni, « Diphasic xerogels, A new class of materials: phases in the system Al₂O₃-SiO₂ », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, n° 7, p. 468–471, 1984.
- [155] R. A. Roy et R. Roy, « Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites », *Materials Research Bulletin*, vol. 19, n° 2, p. 169–177, 1984.
- [156] R. Roy, *Materials Research Society Annual Meeting Abstracts, Boston MA*, p. 370, 1982.
- [157] S. Komarneni, « Nanocomposites », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 2, n° 12, p. 1219–1230, 1992.
- [158] R. Roy, S. Komarneni, et D. M. Roy, « Multi-Phasic Ceramic Composites made by Sol-Gel Technique », *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 32, 1984.
- [159] K. Niihara, « New design concept of structural ceramics », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, n° 1154, p. 974–982, 1991.
- [160] M. C. Bechelany, V. Proust, C. Gervais, R. Ghisleni, S. Bernard, et P. Miele, « In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 38, p. 6548–6553, 2014.
- [161] F. Bouzat, G. Darsy, S. Foucaud, et R. Lucas, « Group 4 Metal-containing polymers: An overview », *Polymer Reviews*, vol. 56, n° 2, p. 187–224, 2016.

- [162] P. Amoros, D. Beltran, C. Guillem, et J. Latorre, « Synthesis and characterization of SiC/MC/C ceramics (M= Ti, Zr, Hf) starting from totally non-oxidic precursors », *Chemistry of materials*, vol. 14, n° 4, p. 1585–1590, 2002.
- [163] Z. Yu *et al.*, « Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp2ZrCl2 hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 6, p. 1291–1298, juin 2012.
- [164] Z. Yu, H. Min, J. Zhan, et L. Yang, « Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics », *Ceramics International*, vol. 39, n° 4, p. 3999–4007, mai 2013.
- [165] J. Wang, C. Shao, et X. Long, « Synthesis of soluble and meltable pre-ceramic polymers for Zr-containing ceramic nanocomposites », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, n° 1, p. e3942, 2017.
- [166] V. Proust, « Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères », Thèse de doctorat, Montpellier, 2016.
- [167] A. Liu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, et R. Riedel, « High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: a hyperbranched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n° 2, p. 851–858, 2015.
- [168] Q. Wen, R. Riedel, et E. Ionescu, « Solid-Solution Effects on the High-Temperature Oxidation Behavior of Polymer-Derived (Hf, Ta) C/SiC and (Hf, Ti) C/SiC Ceramic Nanocomposites », *Advanced Engineering Materials*, p. 1800879, 2018.
- [169] Q. Wen *et al.*, « SiC/Hf y Ta 1- y C x N 1- x/C ceramic nanocomposites with Hf y Ta 1- y C x N 1- x-carbon core-shell nanostructure and the influence of the carbon-shell thickness on electrical properties », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n° 4, p. 855–864, 2018.
- [170] Q. Wen *et al.*, « Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC x N 1- x-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites », *Nanoscale*, vol. 6, n° 22, p. 13678–13689, 2014.
- [171] Q. Wen, R. Riedel, et E. Ionescu, « Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta », *Corrosion Science*, vol. 145, p. 191–198, 2018.
- [172] M. C. Bechelany *et al.*, « Nanocomposites through the Chemistry of Single-Source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-Type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 4, p. 832–845, 2017.
- [173] A. Lale, V. Proust, M. C. Bechelany, A. Viard, S. Malo, et S. Bernard, « A comprehensive study on the influence of the polyorganosilazane chemistry and material shape on the high temperature behavior of titanium nitride/silicon nitride nanocomposites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 16, p. 5167–5175, déc. 2017.
- [174] S. Kaur, R. Riedel, et E. Ionescu, « Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, n° 15, p. 3571–3578, 2014.
- [175] S. Ishihara, H. Gu, J. Bill, F. Aldinger, et F. Wakai, « Densification of precursor-derived Si-C-N ceramics by high-pressure hot isostatic pressing », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 7, p. 1706–1712, 2002.
- [176] T. Plachký *et al.*, « Processing and mechanical properties of Si3N4 composites employing polymer-derived SiAlOC as sintering aid », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 3, p. 759–767, févr. 2010.

- [177] H.-J. Kleebe, H. Schmidt, W. Lehner, et G. Ziegler, « Organometallic precursors, an alternative route for the doping of silicon nitride powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 6, p. 955-961, juin 2002.
- [178] W. Dreßler, A. Greiner, M. Seher, et R. Riedel, « Fabrication of nanostructured ceramics by hybrid processing », *Nanostructured Materials*, vol. 6, n° 1, p. 481-484, janv. 1995.
- [179] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, et D. V. Szabó, « Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, n° 8, p. 703-715, janv. 1995.
- [180] M. C. Bechelany *et al.*, « Preparation of polymer-derived Si–B–C–N monoliths by spark plasma sintering technique », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n° 5, p. 1361-1374, mai 2015.
- [181] O. Majoulet *et al.*, « Silicon–boron–carbon–nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 36, p. 10991-11000, août 2013.
- [182] M. J. Gasch, J. Wan, et A. K. Mukherjee, « Preparation of a Si₃N₄/SiC nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders », *Scripta Materialia*, vol. 45, n° 9, p. 1063-1068, nov. 2001.
- [183] S. Ishihara, H. Gu, J. Bill, F. Aldinger, et F. Wakai, « Densification of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics by High-Pressure Hot Isostatic Pressing », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 7, p. 1706-1712, 2002.
- [184] J. Yuan *et al.*, « Preparation of dense SiHf(B)CN-based ceramic nanocomposites via rapid spark plasma sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 16, p. 5157-5165, déc. 2017.

CHAPITRE II

Chapitre II. Matériaux et méthodes.....	81
I. Introduction.....	81
II. Matériel.....	82
II.1. L’AHPCS.....	82
II.2. L’HTT1800.....	83
II.3. Le TDMATi.....	83
II.4. Le BDMS.....	84
II.5. Les solvants.....	85
III. Protocoles de synthèse.....	85
III.1. Équipements spécifiques.....	85
III.2. Modification chimique des polymères par le TDMATi.....	86
III.3. Modification chimique des polymères par le BDMS.....	88
IV. Procédé de mise en forme.....	90
V. Traitements thermiques.....	91
V.1. Pyrolyse.....	91
V.2. Traitements hautes températures.....	92
V.3. Frittage sous charge.....	93
VI. Techniques de caractérisation.....	93
VI.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	93
VI.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	94
VI.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)-spectrométrie de masse.....	94
VI.4. Analyses élémentaires N, O, H & C.....	94
VI.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	95
VI.6. Analyse par spectroscopie RAMAN.....	95
VI.7. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Analyse Dispersive en Énergie (EDX).....	95
VI.8. Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	96
VI.9. Pycnométrie hélium.....	96
VI.10. Pesée hydrostatique.....	96
VI.11. Échographie ultrasonore.....	97
VI.12. Mesures de dureté par indentation.....	97
VI.13. Mesures de réflectance spectrale.....	97
Références.....	99

Chapitre II. Matériaux et méthodes

I. Introduction

Ce chapitre 2 est consacré à la présentation et la description des matériaux utilisés et synthétisés, des procédés de synthèses de polymères et d'élaboration de matériaux mis en œuvre qui incluent la modification de polymères précéramiques commerciaux, les procédés de mises en forme et l'ensemble des traitements thermiques appliqués et enfin des moyens et techniques de caractérisation utilisés dans les chapitres qui font suite à ce chapitre, les chapitres III à V.

Ce chapitre s'organise ainsi :

La **première partie** est dédiée à la **présentation des polymères commerciaux et des réactifs** utilisés pour les modifier chimiquement et introduire le titane à l'échelle moléculaire.

Les **procédés et techniques de synthèse** mis en place pour cette modification chimique seront décrits dans une **deuxième partie**.

Les **troisième et quatrième parties** seront consacrées respectivement à la description du **procédé de mise en forme** des pièces polymères par pressage à chaud, et de l'ensemble des **traitements thermiques** appliqués aux différents matériaux (allant de la pyrolyse des polymères, aux différents traitements de recuits visant à étudier la cristallisation des différentes phases en présence) et des techniques de frittage sous charge développées dans le chapitre 5.

Enfin, les **techniques et outils de caractérisation** mis en œuvre sur les matériaux aux différentes étapes de leur élaboration seront détaillés dans la **cinquième partie**.

II. Matériel

II.1. L'AHPCS

AHPCS est l'abréviation utilisée dans cette thèse pour l'AllylHydridoPolyCarboSilane, le polymère utilisé comme précurseur du carbure de silicium (SiC). Il s'agit d'un précurseur commercial produit aux États-Unis par la société Starfire® Systems, Inc.⁴ sous l'appellation SMP-10. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux jaune dont les principales propriétés sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Propriétés de l'AHPCS [1]

Propriétés	Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS)
Masse volumique	0,998 g.cm ⁻³
Apparence	Claire, liquide jaune
Viscosité	80 à 100 mPa.s à 20°C
Solubilité	Hexane, THF, acétone, toluène, insoluble dans l'eau
Absorption de l'humidité	<0,1% en 24h à température ambiante
Point éclair	89°C
Température de réticulation	250 à 400°C

Sa méthode de synthèse à l'échelle industrielle est basée sur celle proposée par Interrante et Whitmarsh à l'échelle du laboratoire [2]. Sa formule théorique simplifiée (Figure II-1a) comporte 10% molaire de fonctions allyles mais sa structure réelle est beaucoup plus complexe puisqu'il s'agit d'un polymère hyperbranché comme le montre la Figure II-1b en tenant compte des résultats de RMN solide couplés à la spectroscopie infrarouge (IRTF).

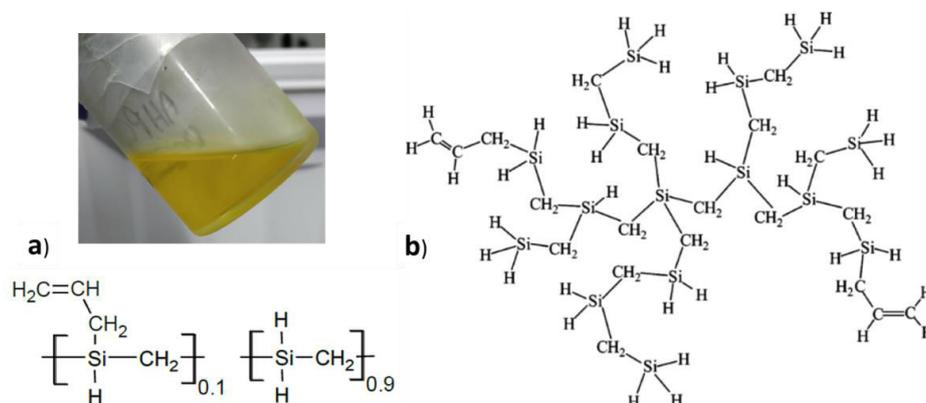


Figure II-1: a) Formule simplifiée de l'AHPCS et b) Représentation de la structure réelle de l'AHPCS [3]

⁴ <https://www.starfiresystems.com>

II.2. L'HTT1800

L'HTT1800 désigne, dans cette thèse, le poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane, un copolymère avec 20% molaires de fonctions vinyliques, contenant du silicium, du carbone, de l'hydrogène mais aussi de l'azote (Figure II-2).

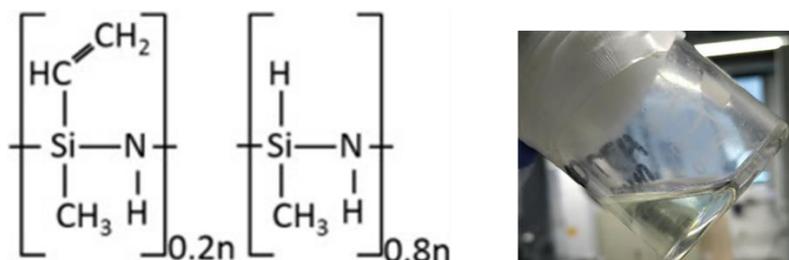


Figure II-2 : Formule simplifiée de l'HTT1800

Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux transparent très légèrement jaunâtre dont les principales propriétés sont résumées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Propriétés de l'HTT1800 [4]

Propriétés	Poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane (HTT1800)
Masse volumique	1,00 g.cm ⁻³
Apparence	Transparent, légèrement jaunâtre
Viscosité	20-50 mPa.s à 20°C
Solubilité	Hexane, THF, acétone, toluène, insoluble dans l'eau
Point éclair	16,5°C
Température de réticulation	175-200°C

Ce polymère est actuellement commercialisé uniquement par la société allemande Merck sous le nom commercial de Durazane[®]-1800⁵.

II.3. Le TDMATi

Le tétrakis(diméthylamino) titane ou *tetrakis(dimethylamido) titanium IV (TDMATi) en anglais* est un complexe métallique utilisé classiquement comme précurseur CVD de la phase TiN [5].

⁵ <https://www.merckgroup.com/en/brands/pm/durazane.html>

Il peut être décrit par un centre métallique, un cation Ti^{4+} , lié à quatre ligands identiques, des groupements diméthylamino (Figure II-3).

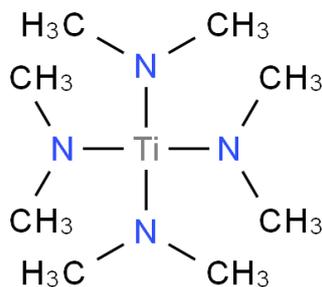


Figure II-3 : Formule chimique du TDMATi

Il s'agit d'un liquide corrosif jaune orangé hautement volatil fourni par la société Acros Organics^{TM6} dont certaines propriétés sont présentées dans le Tableau II-3. Il s'agit d'un composé fortement sensible à l'oxydation [6].

Tableau II-3 : Propriétés du TDMATi

Propriétés	Tetrakis(diméthylamido)titanium IV (TDMATi)
Masse volumique	0,947 g.cm ⁻³
Masse molaire	224,19 g.mol ⁻¹
Pureté	99,999%
Apparence	Liquide jaune-orange
Solubilité	Toluène, violemment réactif avec l'eau
Point d'ébullition	50°C

II.4. Le BDMS

Le diméthylsulfure de borane ou *Borane DiMethylSulfide (BDMS) en anglais* (Figure II-4) est un agent d'hydroboration non-régiosélectif. Il est fourni par la société Acros Organics^{TM7} à 2 mol.L⁻¹ dilué dans le toluène.

⁶ <https://www.fishersci.fr/shop/products/tetrakis-dimethylamino-titanium-99-99-trace-metal-basis-acros-organics-2/10642223>

⁷ <https://www.fishersci.ca/shop/products/borane-methyl-sulfide-complex-acros-organics-3/ac186968000>

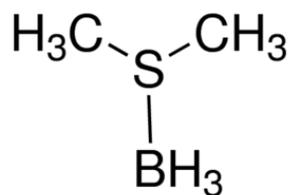


Figure II-4: Formule chimique du BDMS

Certaines de ses propriétés sont présentées dans le Tableau II-4 .

Tableau II-4 : Propriétés du BDMS

Propriétés	Diméthylsulfure de borane (BDMS)
Masse volumique	0,856 g.cm ⁻³
Masse molaire	75,97 g.mol ⁻¹
Concentration	2,0 M dans le toluène
Solubilité	Toluène, THF, violemment réactif avec l'eau

II.5. Les solvants

L'unique solvant, commun à tous les réactifs, utilisé pour toutes les différentes synthèses effectuées pendant ce travail de thèse est le toluène. Il est fourni sur tamis moléculaire et sous atmosphère inerte par la société Accros Organics avec une pureté de 99,85%.

III. Protocoles de synthèse

III.1. Équipements spécifiques

L'ensemble des réactifs utilisés au cours de ces travaux de thèse est sensible à l'air et à l'humidité. Les réactifs décrits ci-dessus sont donc systématiquement conservés et manipulés sous atmosphère inerte (Argon, ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50)) en boîte à gants (Jacomex, type Campus; [O₂] et [H₂O] ≤ 0,1 ppm et ≤ 0,8 ppm, respectivement) et au moyen d'une rampe mixte vide-argon. Cette dernière intègre une colonne de pentoxyde de phosphore en amont dans laquelle circule l'argon et qui est connectée à un piège à solvant placé dans l'azote liquide en amont duquel est reliée une pompe à vide (Figure II-5).

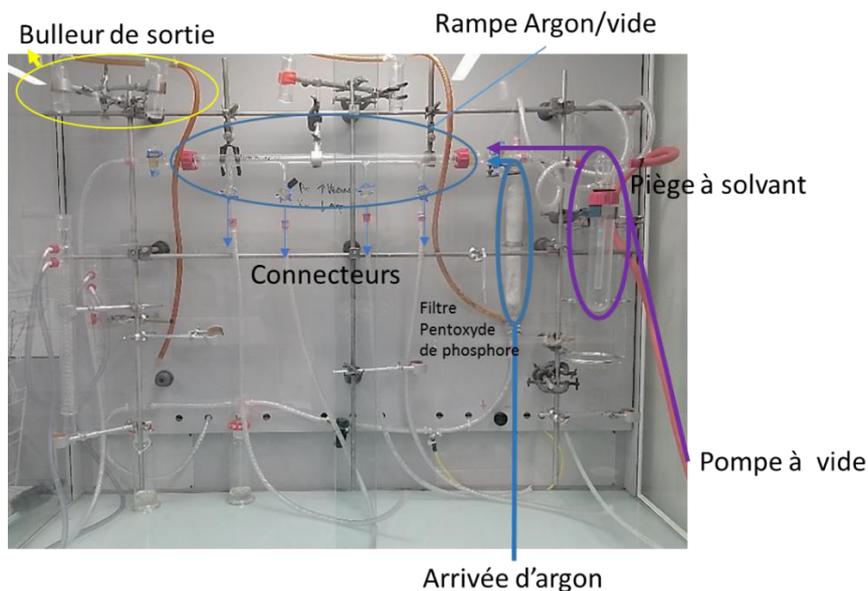


Figure II-5 : Photo d'une paillasse équipée d'une rampe vide/argon

La verrerie utilisée est de type Schlenk, elle est étuvée à 95°C pendant 24 h avant son utilisation.

III.2. Modification chimique des polymères par le TDMATi

Un même protocole de synthèse est utilisé pour modifier l'AHPCS et l'HTT-1800 par TDMATi et former les polymères dérivés de type polytitanocarbosilane à partir de AHPCS et polytitanosilazane à partir de HTT-1800.

Un volume précis, dont la masse est préalablement mesurée, de TDMATi est ajouté directement à la seringue, sous contre-courant d'argon, à 4g d'AHPCS (ou HTT-1800) préalablement pesée, dilué dans 100ml de toluène et introduit dans un ballon tricol sous agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant refroidi par eau et d'une sortie vers un bulleur (Figure II-6).

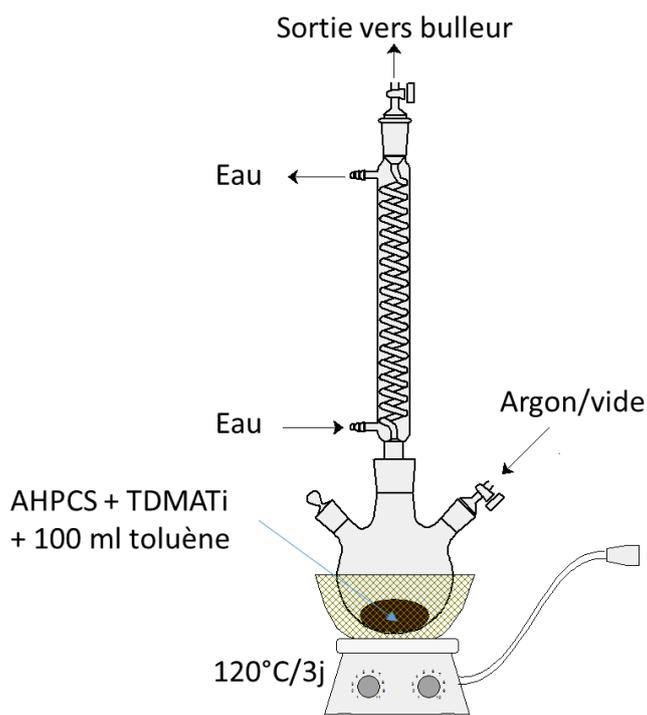


Figure II-6: Schéma du montage d'addition du TDMATi

Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3h à température ambiante puis chauffé ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) à reflux de toluène et maintenu à reflux pendant 3 jours. Différents rapports molaires X entre les deux réactifs ($X = n(\text{polymère})/n(\text{TDMATi})$) peuvent être fixés afin de varier la teneur en titane dans le matériau final. De ce rapport dépend la nomenclature du polymère modifié : le suffixe Ti- X est ajouté au nom du polymère de base (AHPCS ou HTT (pour HTT-1800)), où X désigne les rapports molaires fixés (2,5 ; 5 ou 10). Par exemple, l'AHPCS modifié par TDMATi selon un rapport molaire fixé à 5 conduit au polymère dénommé AHPCSTi-5. Tenant compte des formules chimiques respectives de chaque réactif, il est aussi équivalent au rapport atomique Si/Ti. Le Tableau II-5 donne les quantités de chaque réactif pour la synthèse des polymères dérivés.

Tableau II-5 : Récapitulatif des réactifs de synthèse de modification de polymères par TDMATi

X= Si/Ti	2,5		5		10
AHPCS (g; mol)	4,00; 0,083		4,00; 0,083		4,00; 0,083
HTT-1800 (g; mol)		4,00; 0,062		4,00; 0,062	
TDMATi (g ; mol)	7,47; 0,033	5,57; 0,024	3,74; 0,016	2,78; 0,012	1,87; 0,008

Polymères obtenus (état physique)	Liquide visqueux noir	Liquide visqueux marron-noir	Liquide visqueux noir	Solide marron-noir	Solide noir
Nom polymères	AHPCSTi2.5	HTTTi2.5	AHPCSTi5	HTTTi5	AHPCSTi10

Le chauffage est stoppé au troisième jour et l'ensemble est refroidi sous argon. Une étape d'extraction du solvant est alors réalisée. Pour cela, le ballon contenant le milieu réactionnel est déconnecté sous argon du réfrigérant et immédiatement connecté à un pont relié à un Schlenk long de récupération de solvant qui était préalablement mis sous vide. Ce ballon de récupération du solvant est placé dans l'azote liquide pendant la mise sous vide dynamique de l'ensemble (Figure II-7). L'ensemble est alors progressivement chauffé à 100°C pendant 45 minutes, en maintenant le vide dynamique pour extraire totalement le toluène.

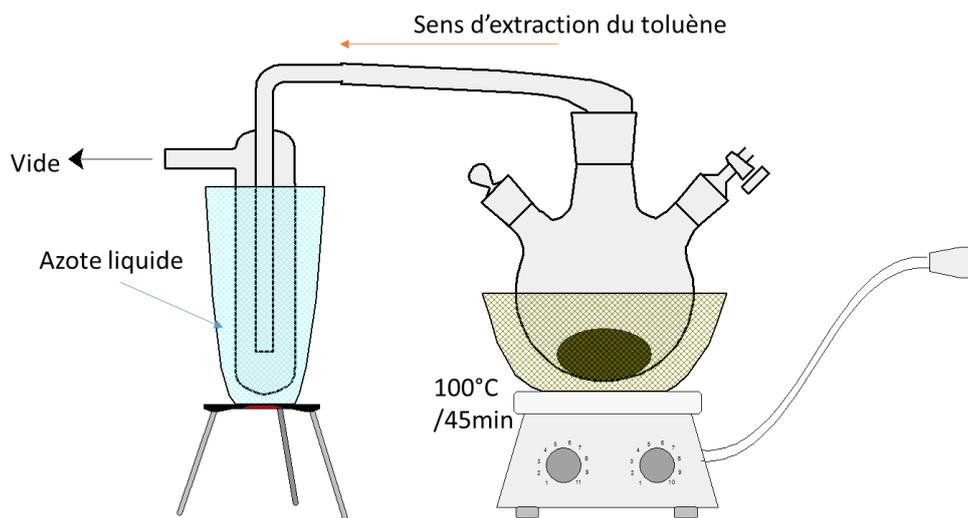


Figure II-7 : Schéma d'extraction du solvant

Après refroidissement, l'ensemble est mis sous argon, les polymères obtenus qui se présentent sous la forme de liquides très visqueux (= pâtes) ou solides selon le rapport Si/Ti, sont de couleur noire voire marron-noire et sont transférés en boîte à gant.

III.3. Modification chimique des polymères par le BDMS

Certains des polymères précédemment décrits ne sont pas solides (propriété nécessaire pour un pressage du polymère). C'est particulièrement le cas des polymères issus de l'AHPCS (Tableau II-5). Afin de « solidifier » ces polymères, nous procédons à une réticulation chimique au moyen du diméthylsulfure de borane (BDMS) avant la modification avec TDMATi.

L’AHPCS contient dans sa structure 10% de groupements allyles susceptibles de réagir avec le BDMS [7]. Il faut noter également qu’une seule mole de BDMS établit chimiquement trois liaisons B-C dans 1 mole d’AHPCS [8]. Il faut ainsi fixer un rapport molaire entre l’AHPCS (qui contient 0.1 mole de groupements allyles) et BDMS (et donc un rapport atomique Si/B) de 30 pour que l’ensemble des groupements allyles réagisse avec le BDMS. De fait, l’**AHPCSB30** désigne le polymère dont l’intégralité des groupements allyles a ‘théoriquement’ réagi. La réaction étant exothermique, l’addition du BDMS sur l’AHPCS s’effectue au goutte à goutte à 0°C à l’aide d’une ampoule d’addition sous atmosphère neutre (Figure II-8). Comme les synthèses précédentes, l’ensemble des dispositifs expérimentaux avaient été chauffés sous vide et mis sous argon pour s’affranchir de la présence d’air et d’humidité.

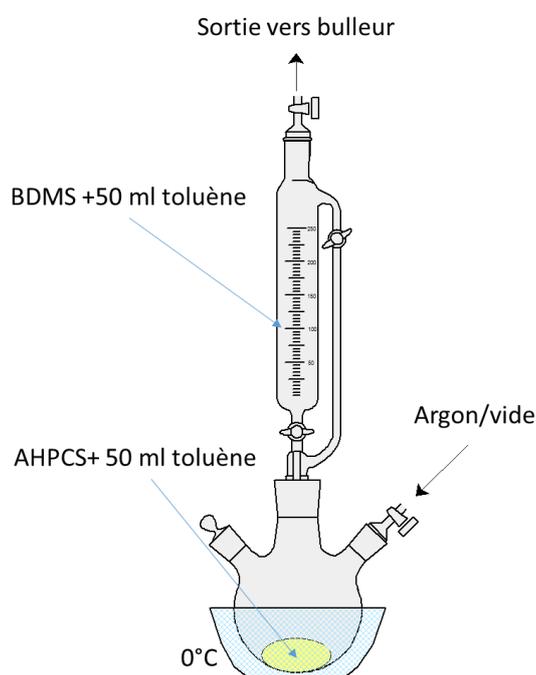


Figure II-8 : Schéma du montage d’hydroboration

Classiquement, 4g d’AHPCS sont dilués dans 50 ml de toluène dans le ballon refroidi à 0°C et 1.4ml d’une solution de BDMS à 2mol.l⁻¹ sont placés dans l’ampoule d’addition avec 50 ml supplémentaires de toluène. Une fois l’addition au goutte-à-goutte terminée, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 jours. Le solvant est alors extrait selon le protocole expérimental détaillé précédemment (45min sous vide à 100°C, avec un piège à azote liquide) pour former le polymère **AHPCSB30**. Dans le cas d’une modification par le TDMATi, le polymère **AHPCSB30** est conservé dans son solvant pour ensuite subir la réaction avec le TDMATi et former le polymère **AHPCSB30Ti5**. Le Tableau II-6 donne les quantités de chaque réactif pour la synthèse des polymères dérivés.

Tableau II-6 : Récapitulatif des réactifs de synthèse de modification de polymères par TDMATi et BDMS

Si/Ti	5	-
Si/B	30	30
AHPCS (g; mol)	4,00; 0,083	4,00; 0,083
BDMS (g; mol)	0,21; 0,002	0,21; 0,002
TDMATi (g ; mol)	3,74; 0,016	-
Polymères obtenus (état physique)	Solide noir	Solide jaune
Nom polymères	AHPCSB30Ti5	AHPCSB30

IV. Procédé de mise en forme

Les polymères suffisamment réticulés sont mis en forme par pressage uniaxial à chaud. L'étape préliminaire au pressage est le broyage de ces polymères. Un protocole unique de broyage a été appliqué pour l'ensemble des polymères étudiés. Le broyeur planétaire utilisé est un modèle *Pulverisette 5/2* de la marque Fritsch. Les polymères sont broyés mécaniquement à 200 tr.min^{-1} pendant 40 min avec une pause intermédiaire de 10 min. La jarre avec les billes en inox utilisée est préalablement scellée avec le polymère sous atmosphère inerte en boîte à gants. Les polymères broyés sont ensuite placés puis scellés entre deux pastilles de téflon, en boîte à gant, dans un moule chauffant (Figure II-9) de $\varnothing = 25\text{mm}$ (*Eurolabo* modèle AINT-25-H) pour être ensuite pressés. Les pastilles obtenues pèsent 1g et mesurent entre 1 mm à 2 mm d'épaisseur.



Figure II-9 : Moule chauffant de pressage et son contrôleur de température

La presse utilisée (Figure II-10) est une presse uniaxiale *Atlas Autotouch Press-40T* de la marque Specac.



Figure II-10 : Presse uniaxiale utilisée entre 4T et 40T

Les paramètres optimaux de pressage dépendent du polymère pressé et de ses propriétés de fusibilité. Ces paramètres seront discutés et optimisés dans les chapitres suivants. Néanmoins, les températures de pressage sont toujours comprises entre 80°C et 130°C pour des pressions allant de 80 MPa à 100 MPa (respectivement 4T et 5 T appliquées sur $\varnothing=25\text{mm}$). La pression est appliquée immédiatement. Les rampes de chauffage sont estimées à 5°C/min avec un palier intermédiaire de 4 minutes à 60°C suivi d'un second palier à la température maximale pendant 30 minutes. Les pièces en polymère obtenues sont ensuite extraites du moule et stockées en boîte à gants avant d'être traitées thermiquement.

V. Traitements thermiques

V.1. Pyrolyse

La conversion thermo-chimique des polymères en céramiques s'effectue par un traitement thermique jusqu'à 800 (pour les poudres destinées au frittage) ou 1000°C (pour les poudres destinées au frittage ou les poudres et pièces subissant un traitement ultérieur à plus haute température) sous argon. Le four de pyrolyse utilisé est un four à tube en silice horizontal *Carbolite* GHA 12/45. Les nacelles utilisées sont en alumine. Les échantillons, préparés en boîte à gants et placés dans des tubes étanches pour être transportés à l'abri de l'air jusqu'au four de pyrolyse, sont introduits dans le four à contre-courant d'argon (ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50)) pour éviter une éventuelle oxydation. Le four est alors mis sous vide dynamique pendant 30 minutes avant d'être placé sous argon en flux dynamique jusqu'à la pression atmosphérique. L'argon est évacué en sortie de four au moyen d'un bulleur à huile et le flux est contrôlé au moyen de débitmètres à bille. Les cycles de traitements thermiques appliqués sous argon aux polymères sans mise en forme comprennent une rampe de 5°C/min

jusqu'à 800 ou 1000°C, un palier de 2 heures et une rampe de 5°C/min jusqu'à température ambiante. Pour les polymères mis en forme par pressage, les rampes sont réduites à 1°C/min afin de faciliter l'évacuation des gaz et d'éviter la déformation des pièces. Les échantillons sont dénommés : **nom polymère_Y** (Y étant le premier ($T < 1000^\circ\text{C}$) ou les deux premiers chiffres de la température ($T \geq 1000^\circ\text{C}$)). A titre d'exemple, l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** est la céramique obtenue par pyrolyse à 1000°C du polymère **AHPCSB30Ti5**. Les noms des céramiques mises en forme par pressage à chaud sont suivis du terme WP. Il faut préciser que les fours sont « passivés », c'est-à-dire traités sous vide à 600°C (2h de palier) préalablement aux traitements thermiques et maintenus sous vide statiques, afin d'éliminer toutes pollutions. Les nacelles sont conservées en boîte à gants.



Figure II-11 : Four de pyrolyse

V.2. Traitements hautes températures

Après pyrolyse à 1000°C, les céramiques sont amorphes. Des traitements thermiques à hautes températures sont effectués pour cristalliser les céramiques et pour étudier l'effet de l'évolution structurale des matériaux sur leurs propriétés mécaniques et optiques notamment. Ces traitements thermiques sont également effectués sous flux d'argon (ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50) avec des rampes de 5°C/min, et un pallier de 2h dans une gamme de température comprise entre 1400°C et 1800°C. Le four utilisé est un modèle VHT-GR (*Nabertherm*) (Figure II-12) avec des résistors en graphite. Les creusets utilisés sont en carbone vitreux.



Figure II-12 : Four graphite pour les traitements hautes températures

V.3. Frittage sous charge

Comme procédé de mise en forme alternatif au pressage à chaud des polymères solides, nous avons choisi d'utiliser une méthode non conventionnelle de frittage sous charge, à savoir le frittage flash sous charge des poudres céramiques obtenues par pyrolyse directe de certains de ces polymères solides (pour comparer les propriétés des pièces issues des deux procédés) mais également liquides (qui ne peuvent pas être mis en forme par pressage du polymère). Dans le cadre de ce travail, nous avons mis en œuvre deux procédés de frittage flash : le RHP (*Rapid Hot Pressing*) fonctionnant sans courant pulsé et mis en œuvre à l'institut de chimie inorganique de l'académie Slovaque des Sciences (Prof. Pavol Šajgalík, Dr. Zoltán Lenčéš) et SPS (*Spark Plasma Sintering*) avec courant pulsé. Le four SPS utilisé est un montage Dr. Sinter SPS 825 (*Fuji*, Japon). Ces deux techniques font parties des techniques de frittage assistées par courant électrique ou FAST (Field Assisted Sintering Technology).

VI. Techniques de caractérisation

VI.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission sur une plage spectrale de 4000 à 400cm^{-1} a permis d'identifier les liaisons chimiques présentes au sein des polymères. Les polymères solides sensibles à l'air sont mélangés à 5 wt.% avec du bromure de potassium KBr en boîte à gants pour être ensuite pressés sous 5T sous forme de pastilles

et analysées en mode transmission, alors que les polymères liquides sont analysés à l'aide de deux fenêtres commerciales de KBr en mode transmission. L'équipement utilisé est un spectromètre FTIR Nexus (*ThermoFisher*). Le logiciel OMNIC est utilisé pour l'acquisition et le traitement des spectres.

VI.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont permis d'identifier les environnements autour d'éléments spécifiques constituant les polymères, les intermédiaires réactionnels et les céramiques. Elles ont été mise en œuvre en phase liquide (^1H) avec un spectromètre Avance 300 Mhz (*BRUKER*) à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les analyses en phase solide ont été réalisées au Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) par le Prof. C. Gervais avec un équipement (*BRUKER*) Avance AV 300 Mhz. Les environnements des noyaux de bore (^{11}B), de silicium (^{29}Si) et de carbone (^{13}C) ont ainsi été analysés.

VI.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)-spectrométrie de masse

Des analyses thermogravimétriques (ATG) des polymères ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance STA 449 F3 (*Netzsch*) munie d'un four en SiC. Les creusets utilisés sont en alumine et l'atmosphère de balayage est l'argon (ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50)). Le cycle thermique est fixé avec une vitesse de montée égale à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C . On en déduit un rendement céramique qui se définit selon la relation $100\% \times (m_f/m_0)$ où m_f et m_0 sont la masse finale mesurée à 1000°C et la masse de départ, respectivement. L'extraction de l'appareil est reliée un spectromètre de masse Omnistar (*Balzers Instruments*) pour identifier les produits volatilés au cours du traitement thermique. Les produits gazeux et leurs éventuels fragments sont ionisés et sont déviés par le quadripôle de l'appareil. Les valeurs obtenues (m/z) correspondent à la masse (m) de l'espèce ionisée détectée divisée par sa charge (z) en fonction du temps et donc de la température associée pendant le cycle thermique.

Des analyses thermogravimétriques des céramiques obtenues à 1000°C (ATG-Haute Température (ATG-HT)) ont été menés à l'aide d'un modèle Setsys (Sétaram) dédié, équipé d'un four graphite et de creusets en tungstène. La température maximale atteinte est de 1800°C avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ également sous argon (ALPHAGAZ™ 1, pur à 99,995 % (N50)).

VI.4. Analyses élémentaires N, O, H & C

Des analyses élémentaires quantitatives ont été réalisées sur les échantillons pulvérulents par deux analyseurs de gaz. Le premier modèle Ema-321V (*Horiba*) permet de mettre en évidence

la présence de carbone, et éventuellement de soufre. Le second modèle EMGA-830 (*Horiba*) permet la détection de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces données sont complétées pour celles du titane et du silicium par des mesures ICP OES Optima 8300 (*PerkinElmer, Inc*)

VI.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode consiste à soumettre un échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le diagramme de diffraction qu'il émet. Chaque composé cristallisé présente donc un diagramme de diffraction caractéristique à partir duquel il est possible d'identifier les phases en présence. Les poudres utilisées sont préalablement broyées au mortier en agate et les massifs sont analysés directement après polissage.

Le montage utilisé est un montage D8 Advance (*BRUKER*) en configuration θ - 2θ de type Bragg-Brentano avec une anticathode en cuivre et un monochromateur avant en germanium. La source de rayonnement X utilise la radiation $K\alpha$ du cuivre dont la longueur d'onde vaut $\lambda_{CuK\alpha1} = 1,540598 \text{ \AA}$. Le temps de pose de l'analyse DRX proprement dit a été fixé à 56 minutes sur la gamme angulaire 20° - 90° avec un pas de $0,015^\circ$. Le logiciel EVA permet d'indexer les pics de diffraction relatifs aux différentes phases en présence.

VI.6. Analyse par spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle permettant de déterminer les constituants d'un matériau au travers de l'interaction lumière-matière. Bien que possible sur tout type de matériau, elle est particulièrement adaptée pour les systèmes peu cristallins, notamment pour la détection du graphite (et ses modes de symétries) et donc du carbone libre résiduel présent dans les échantillons issus de polymères précéramiques. L'équipement utilisé est un modèle InViaReflex (*Renishaw*) équipé de deux lasers solides de longueur d'onde 532 nm et 785 nm. Le traitement des résultats a été effectué à l'aide du logiciel Wire (*Renishaw*).

VI.7. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Analyse Dispersive en Énergie (EDX)

Les différents types d'interactions électrons-matières sont à la base des technologies de microscopies électroniques. Ainsi, un faisceau d'électrons projeté sur un échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques, permet d'obtenir de multiples informations selon l'élément détecté ensuite.

Le microscope électronique à balayage IT 300 (*JEOL*) a permis d'observer les poudres et les massifs au cours de cette thèse. En complément, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou analyse dispersive en énergie (EDX, *Oxford*) a permis l'identification et l'analyse semi-quantitative des éléments chimiques dans les échantillons.

VI.8. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Les observations faites au microscope électronique en transmission ont été réalisées avec un microscope JEM 2100F (*JEOL*). Il s'agit d'observations sur poudres préalablement dispersés dans une goutte d'eau qui est ensuite déposée sur le porte-échantillon, constitué d'une grille de cuivre couverte d'un film en carbone. L'observation s'effectue après évaporation du solvant. Les données cristallographiques ont pu être obtenues par la méthode de diffraction des électrons en sélection d'aire.

VI.9. Pycnométrie hélium

Des mesures de masse volumique par pycnométrie à hélium des poudres céramiques ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre AccuPyc II 1340 (*Micromeritics*). Le principe de cette mesure consiste à injecter de l'hélium à une pression donnée dans un volume de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure de 0,1 cm³ contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression d'équilibre du gaz dans cette enceinte.

VI.10. Pesée hydrostatique

Des mesures de masse volumique des pièces massives issues de frittage sous charge ou de pyrolyse de polymères mis en forme par pressage à chaud sont effectués par poussée d'Archimède (ou pesée hydrostatique) Cette méthode permet de déterminer la masse volumique apparente ρ_{app} (Equation 1), c'est-à-dire celle du solide et de la porosité totale, la masse volumique solide apparente ρ_{sol} (Equation 2), c'est-à-dire celle uniquement du solide, enfin le taux de porosité ouverte Π_0 (Equation 3) à l'aide de trois pesées successives : m_1 la masse sèche (après étuvage) de l'échantillon, m_2 la masse de l'échantillon immergé dans un liquide (ici de l'éthanol à 96%, $\rho_{eth} = 0,81 \text{ g.cm}^{-3}$) et m_3 la masse de l'échantillon imprégné de liquide.

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 + m_2} * \rho_{ethanol} \quad (1)$$

$$\rho_{sol} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} * \rho_{ethanol} \quad (2)$$

$$\Pi_0 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100 \quad (3)$$

Idéalement, il est possible également de déterminer le taux de porosité fermée et la densité relative par cette méthode mais cela nécessite de connaître la masse volumique théorique de l'échantillon ou au moins sa composition exacte dans le cadre d'un composite. Cela est complexe avec des matériaux issus de pyrolyse ou de frittage réactif.

VI.11. Échographie ultrasonore

Le module de Young des objets massifs a été mesuré par échographie ultrasonore en mode milieu infini en transmission avec des transducteurs basse fréquence (0,5 MHz). Les vitesses longitudinale et transversale ainsi que la masse volumique permettent d'en déduire la valeur du module d'Young par une technique non destructive.

VI.12. Mesures de dureté par indentation

Des mesures de micro-dureté ont été effectuées sur les échantillons massifs à l'aide d'un indenteur Vickers. La dureté du matériau testé est déterminée par mesure des diagonales de l'empreinte résiduelle après application de la charge. La dureté Vickers (HV) est mesurée directement à l'aide d'un indenteur pyramidal à base carrée (Figure II-13).

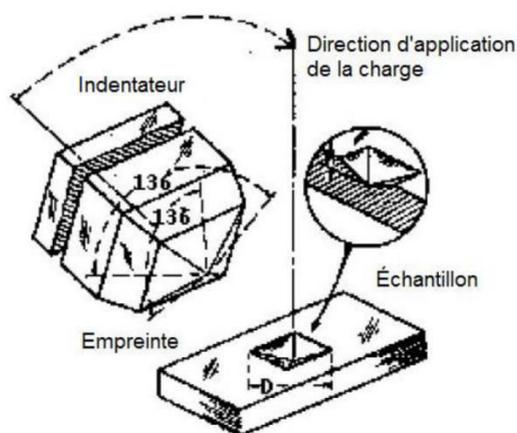


Figure II-13 : Schéma de géométrie de l'indenteur Vickers

L'équipement utilisé pour les mesures de duretés Vickers et Knoop est un modèle Wilson UH4250 (BUEHLER).

VI.13. Mesures de réflectance spectrale

Afin d'étudier le potentiel des matériaux élaborés comme absorbeurs solaires, des mesures de réflectance spectrale sur une large gamme (entre 0,2 et 25 μm) ont été réalisées en collaboration avec deux laboratoires partenaires.

Les mesures effectuées en partenariat avec Alban Jonchère, Hélène Arena, et Xavier Deschanel à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) sont réalisées avec un spectromètre UV-VIS-NIR UV-3600 (Shimadzu) équipé d'une sphère d'intégration de 60mm de diamètre avec un revêtement interne en sulfate de baryum (BaSO_4) pour les mesures entre 0,2 et 2,5 μm . Concernant les mesures dans la gamme infrarouge (entre 2,5 et 18 μm), il s'agit d'un spectromètre IR Spectrum 100 (Perkin Elmer) également équipé d'une sphère d'intégration de 150mm de diamètre avec un revêtement interne en or.

Les mesures effectuées en partenariat avec Jose Osorio et Audrey Soum-Glaude au laboratoire PROMES de Font-Romeu Odeillo sont réalisées avec un spectromètre Lambda 950 (*Perkin Elmer*) équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm de diamètre avec un revêtement interne en Spectralon pour les mesures entre 0,25 et 2,5 μm . Concernant les mesures dans la gamme infrarouge (entre 1,25 et 25 μm), il s'agit d'un réflectomètre SOC-100 HDR (*Surface Optics Corporation*) couplée à un spectromètre FT-IR 6700 (*Nicolet*).

Dans ces deux cas, la mesure s'effectue à incidence 8° et à température ambiante. Les données finales complètes entre 0,2 et 25 μm sont extrapolés à l'aide d'un logiciel Mathematica.

Références

- [1] Starfire® Systems, Inc., « StarPCS SMP-10 ». .
- [2] C. K. Whitmarsh et L. V. Interrante, « Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane », *Organometallics*, vol. 10, no 5, p. 1336–1344, 1991.
- [3] L. V. Interrante, K. Moraes, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, et L. G. Sneddon, « Silicon-based ceramics from polymer precursors », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, no 11, p. 2111–2117, 2002.
- [4] M. Schmidt, « Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes », Université de Montpellier, 2017.
- [5] A. Katz et al., « Properties of titanium nitride thin films deposited by rapid-thermal-low-pressure-metalorganic-chemical-vapor-deposition technique using tetrakis (dimethylamido) titanium precursor », *Journal of applied physics*, vol. 70, no 7, p. 3666–3677, 1991.
- [6] V. Proust, « Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères », thesis, Montpellier, 2016.
- [7] C. Durif, « Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée », thesis, Montpellier, 2017.
- [8] M. Schmidt et al., « Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures », *Chemistry – A European Journal*, déc. 2017.

CHAPITRE III

Chapitre III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C par modifications chimiques d'un polycarbosilane.....	105
I. Introduction.....	105
II. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C.....	106
II.1. Synthèse et caractérisation de polycarbosilanes modifiés par du titane.....	106
II.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$).....	111
II.3. Vers des nanocomposites TiC/SiC ($1000^\circ C \rightarrow 1800^\circ C$).....	123
II.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C..	138
III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C.....	139
III.1. Synthèse et caractérisation des polymères	141
III.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$).....	145
III.3. Comportement haute température des matériaux ($1000 \rightarrow 1800^\circ C$)	146
III.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C	151
IV. Conclusion.....	152
Références	154

Chapitre III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C par modifications chimiques d'un polycarbosilane

I. Introduction

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre a identifié les problématiques de développement actuelles des absorbeurs solaires et a montré les potentialités des matériaux à base de carbure métallique (groupe IV). Dans ce contexte, ce troisième chapitre vise à étudier l'incorporation de titane (éventuellement complétée d'une addition de bore) dans un polycarbosilane à l'échelle moléculaire et à caractériser les intermédiaires réactionnels et les céramiques dérivées de ce polymère. Cette étude est divisée en deux parties : la première partie concerne la préparation et la caractérisation de nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C et la seconde partie s'intéresse à l'ajout de bore à l'échelle moléculaire à ce système (nano)composite pour former des composés TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C. L'ensemble du travail présenté dans ce chapitre est réalisé sur poudres. Les résultats de mise en forme de tous ces systèmes sont présentés dans le chapitre 5.

II. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C

II.1. Synthèse et caractérisation de polycarbosilanes modifiés par du titane

Le polymère précéramique utilisé comme précurseur de la phase SiC est un polycarbosilane commerciale (AHPCS, ou *SMP-10*, Starfire® Systems). Le réactif en présence, précurseur de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$), est un complexe métallique (TDMATi) formé d'un cation Ti^{4+} complexé par quatre ligands diméthylamino. Ils sont décrits dans le chapitre 2.

Deux études antérieures sur les nanocomposites HfC/SiC [1] et TiN/Si₃N₄ [2] permettent de proposer une représentation simple de cette réaction entre ces deux réactifs (Figure III-1) dont le protocole expérimental complet est décrit dans le chapitre 2.

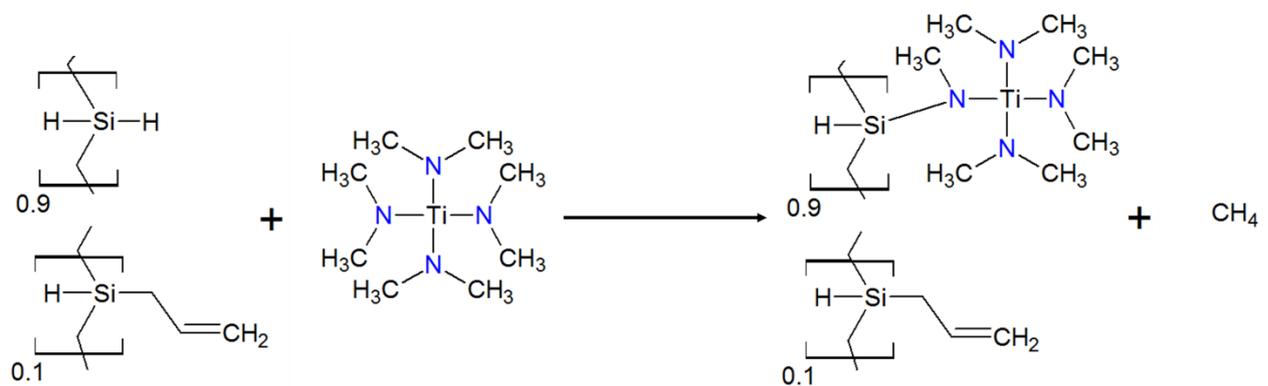


Figure III-1 : Représentation schématique de la réaction envisagée entre AHPCS et TDMATi

Afin de valider le mécanisme qui gouverne cette réaction et d'étudier précisément cette réaction, des analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisés sur les réactifs et leurs produits de synthèse. Trois échantillons, pour lesquels le rapport moléculaire AHPCS/TDMATi (et donc le rapport atomique Si/Ti) varie entre 10 et 2,5, ont été synthétisés : **AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**. Il faut préciser que la réaction entre AHPCS et TDMATi conduit à des produits dont la viscosité (visuelle) a sensiblement augmenté par rapport à l'AHPCS. L'**AHPCSTi10** et **AHPCSTi5** sont des gels très visqueux. L'**AHPCSTi2.5** est un liquide visqueux, et il semble qu'une partie du TDMATi n'ait pas réagi puisqu'il se retrouve dans le Schlenk de récupération du solvant lors de l'extraction de celui-ci (voir chapitre 2 pour la partie expérimentale).

II.1.1. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été mise en œuvre en mode transmission pour chaque réactifs (AHPCS, TDMATi) et produits (**AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**) (Figure III-2).

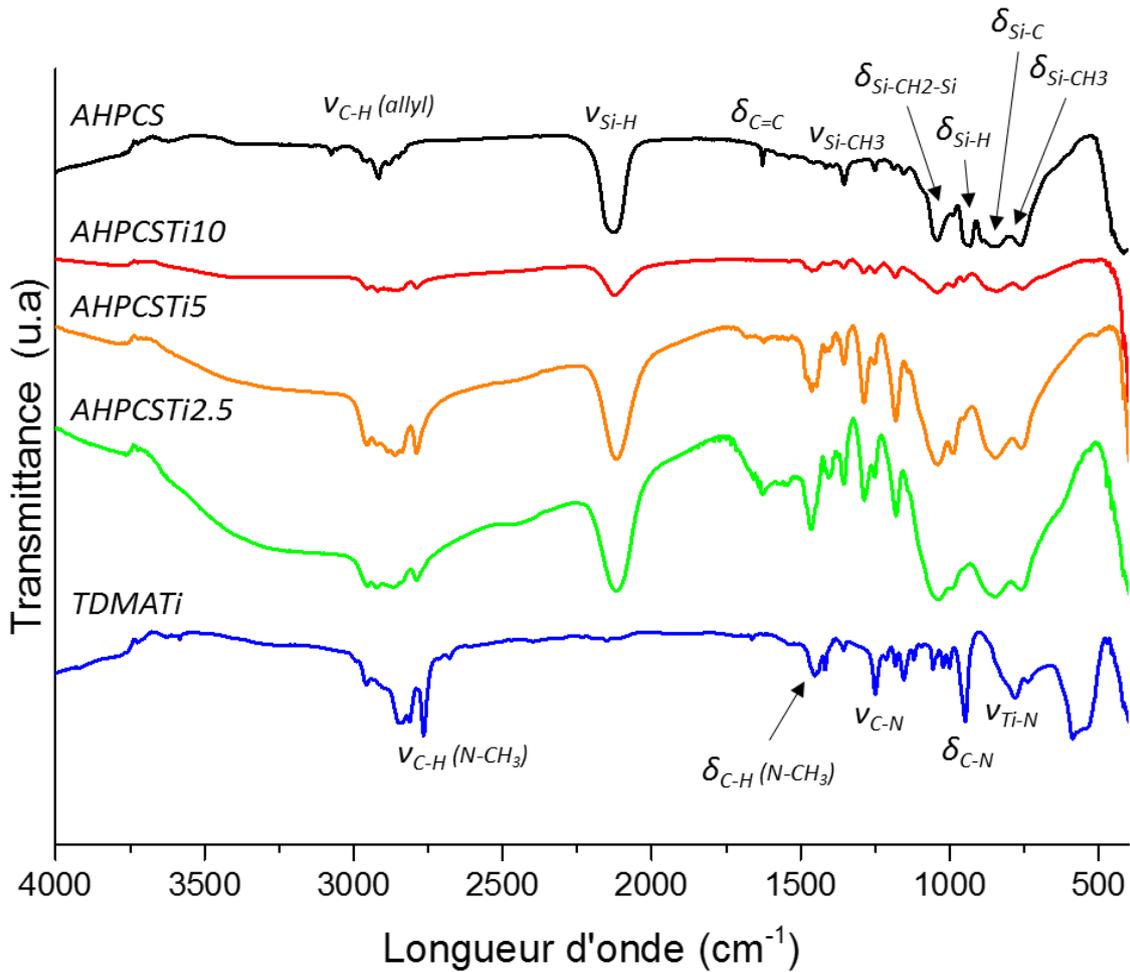


Figure III-2 : Spectres IRTF de l'AHPCS, du TDMATi et des polymères AHPCSTiX ($X = 2,5, 5, 10$)

Le spectre IRTF de l'AHPCS présente une importante bande à 2100 cm^{-1} attribuée à l'élongation des liaisons Si-H ($\nu_{\text{Si-H}}$) [3]. Une seconde bande caractéristique se situe vers 1630 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation de la double liaison C=C ($\nu_{\text{C=C}}$) du groupement allyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). La présence de ce groupement est d'ailleurs confirmée par la bande d'intensité faible à 3080 cm^{-1} liée à l'élongation de la liaison C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) dans ces groupements. Les autres bandes du spectre dans le domaine des nombres d'onde $770-1049 \text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux déformations des groupements SiCH₃ (770 cm^{-1}), des liaisons Si-C ($854,3 \text{ cm}^{-1}$), Si-H ($941,1 \text{ cm}^{-1}$) et unités Si-CH₂-Si (1049 cm^{-1}). Les vibrations Si-O-Si sont possibles dans cette plage de nombres d'onde. Les deux bandes à 1358 cm^{-1} et 2919 cm^{-1} correspondent à l'étirement des liaisons C-H dans Si-CH₂. A noter également, la présence à 1250 cm^{-1} de la bande caractéristique des groupements Si-CH₃. Ces derniers, potentiellement terminaux, sont pourtant supposés être absents de la formule théorique de l'AHPCS (Figure III-1).

Le spectre IRTF du TDMATi est lui quasiment identique à celui de la diméthylamine [4], c'est à dire principalement composé de bandes caractéristiques d'amines secondaires à 2950 cm^{-1}

et 2750 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , et 780 cm^{-1} . La bande caractéristique d'une liaison Ti-N (entre 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1}) [5] n'est pas clairement identifiable sur le spectre.

Deux informations majeures sont issues des spectres IRTF des polymères modifiés (**AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**). Premièrement, la présence des bandes caractéristiques des amines, en particulier celles à 2950 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} , indique l'incorporation de groupements à base d'amine dans la structure du polymère et donc potentiellement celle du titane. Par contre, la bande caractéristique de la liaison Si-N attendue (environ 800 cm^{-1}) puisqu'elle se forme si on se réfère au schéma réactionnel de la Figure III-1 [6] n'est pas discriminable des contribution des bandes associées aux liaisons dans l'unité SiH_2-CH_2 .

La seconde information manifeste est l'amenuisement des bandes associées à la double liaison du groupement allyle de l'AHPCS (1630 cm^{-1} et 3080 cm^{-1}) alors qu'elle n'est pas censée intervenir dans la réaction. Cela pourrait indiquer que le TDMATi catalyse la réaction d'hydrosilylation ($-Si-CH_2-CH=CH_2 + -Si-H \rightarrow -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) comme déjà rapporté dans la littérature pour les catalyseurs à base de titane [7]. Il s'agit d'un phénomène qui a également été observé avec le TDMAHf [1,8]. Bien qu'étant un gel visqueux, des analyses par RMN à l'état solide ont été mise en œuvre sur l'échantillon **AHPCSTi5** pour sonder l'environnement local autour des éléments C et Si et compléter ainsi notre discussion sur les mécanismes qui gouvernent la synthèse de ces produits.

II.1.2. RMN solide

Des analyses par RMN solide du ^{13}C et ^{29}Si ont pu être réalisées sur le polymère **AHPCSTi5** qui présente un rapport atomique Si/Ti intermédiaire (Figure III-3).

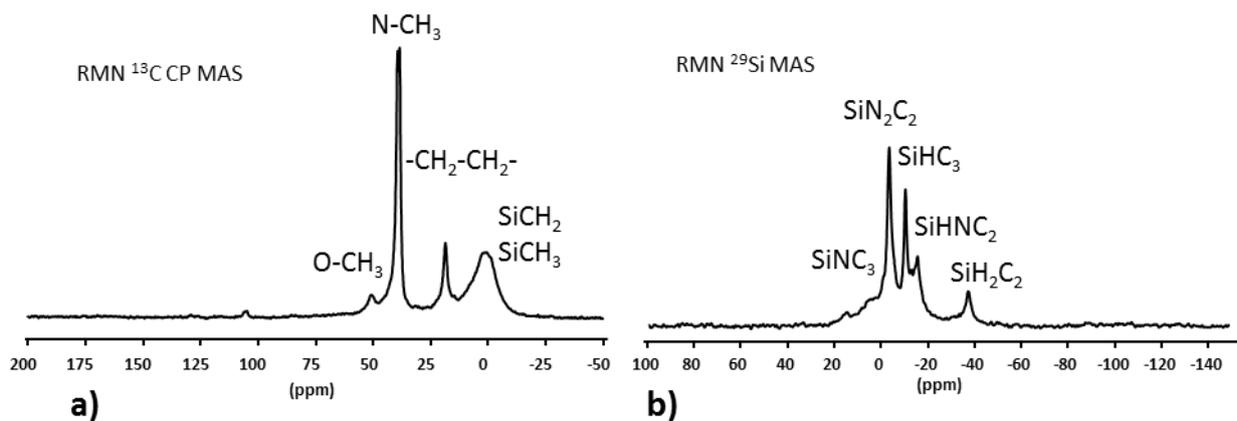


Figure III-3 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone (a) et silicium (b) (^{13}C et ^{29}Si) du polymère **AHPCSTi5**

Cette analyse permet de confirmer nos deux précédentes observations. Tout d'abord, les atomes de carbone dans un environnement allyle qui apparaissent à travers une série de

signaux entre 115 et 135 ppm dans l'AHPCS ne sont plus présents dans le spectre ^{13}C (Figure III-3a) ce qui tend à confirmer le rôle de catalyseur du TDMATi pour les réactions d'hydrosilylation. C'est d'autant plus vrai que l'on voit apparaître dans ce même spectre les signaux relatifs des atomes de carbones dans des environnements $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ entre 15 ppm et 25 ppm composants les produits issus de cette hydrosilylation [9–10]. Le signal large entre -10 ppm et 10 ppm rend compte de la présence d'environnements SiCH_2 et SiCH_3 [11] alors que le signal peu intense à 50 ppm indique la présence d'environnement OCH_3 déjà présents dans l'AHPCS [3, 12]. Enfin, on constate la présence d'environnement NCH_3 à travers le signal intense à 45 ppm [13] comme déjà observé par spectroscopie IRTF et aussi dans les polysilazanes modifiés par TDMATi. Ce signal était attribué aux unités $\text{N}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$ résultant de la réaction entre les unités SiH (du polymère) et les groupes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ du TDMATi avec élimination du méthane comme le propose la Figure III-1. On peut donc confirmer la réaction entre ces groupements dans notre cas pour former des unités $\text{SiR}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$ et/ou $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}(\text{Si-})\text{-CH}_3$).

Le spectre RMN ^{29}Si (Figure III-3b) est assez différent de celui enregistré pour l'AHPCS (Figure III-4).

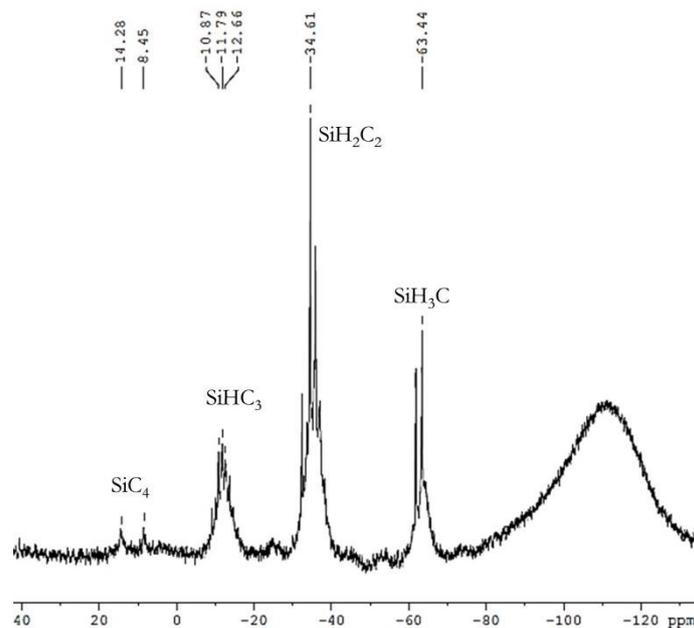


Figure III-4 : Spectres RMN autour du noyau silicium (^{29}Si) de l'AHPCS

Dans ce dernier, les environnements SiH_3C , SiH_2C_2 , SiHC_3 et SiC_4 apparaissent à -62, à -34, à -10 et à + 2-18 ppm, respectivement. Dans le spectre de l'échantillon **AHPCSTi5** (Figure III-3b), seuls les environnements SiHC_3 et SiH_2C_2 sont conservés. On voit par contre apparaître des environnements azotés autour du silicium que nous avons tenté d'attribuer à SiNC_3 (5 ppm), SiN_2C_2 (-5 ppm) et SiHNC_2 (15 ppm) en se basant sur nos études réalisées

sur les polymères précéramiques dérivés de polysilazanes [2,13,14]. Ces réactions rendent compte de la réaction des unités $-TiN(CH_3)_2$ du précurseur métallique avec les groupements SiH du polycarbosilane pour former les unités $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si)-CH_3$) mentionnées ci-dessus.

Tenant compte des résultats de spectroscopie, nous pouvons proposer la présence de quatre nouveaux motifs structuraux et d'un nouveau groupement de fin de chaîne au sein de la structure du polymère **AHPCSTi5** par rapport à l'AHPCS qui contient déjà les motifs SiH_2C_2 , $SiHC_3$ et $-SiCH_3$ (non indiqués sur la Figure III-5 ci-dessous): les motifs SiN_2C_2 , $HSiNC_2$ et $SiNC_3$ et $-Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si)-CH_3$ identifiés par RMN solide ^{29}Si et ^{13}C et les groupements $-Ti(N(CH_3)_2)_3$ identifiés par RMN solide ^{13}C . La proportion de ces motifs variera avec le rapport Si/Ti fixé au cours de la synthèse des polymères (Figure III-5).

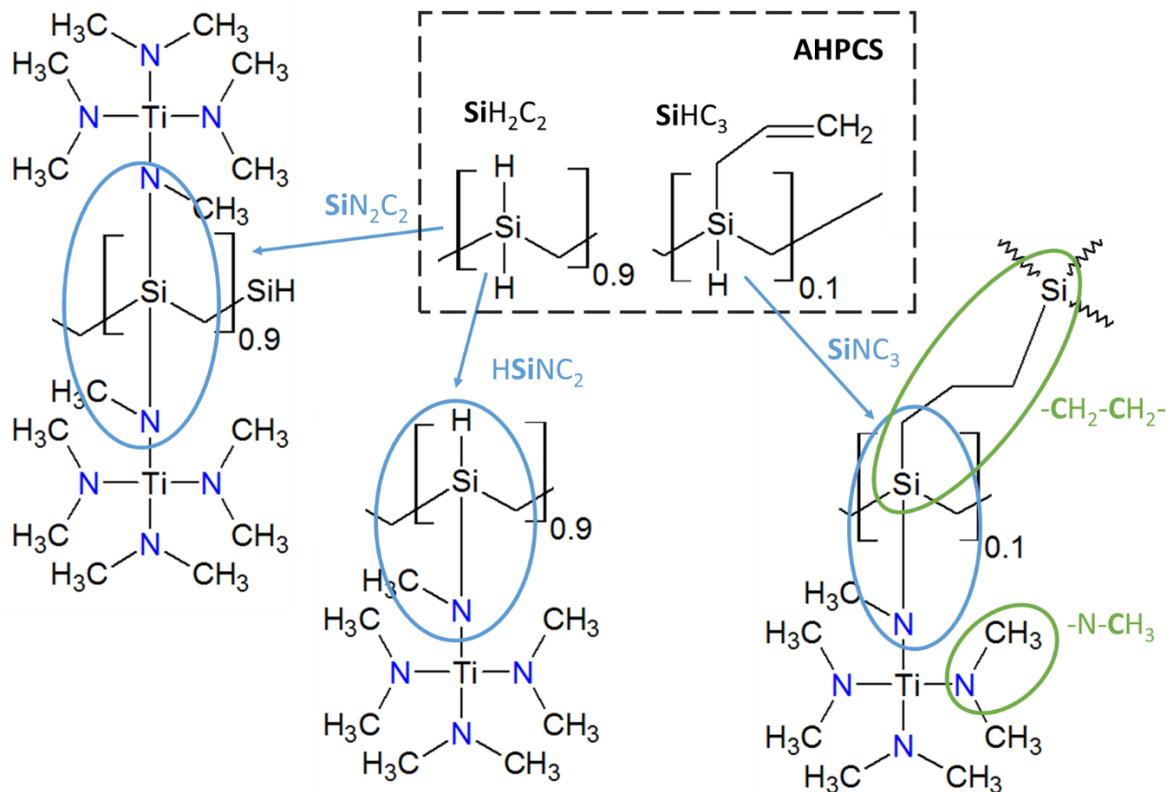


Figure III-5 : Représentation des unités structurales majeures et identifiées dans les polymères **AHPCSTiX** ($X = 2, 5, 10$)

Bien que les analyses élémentaires de ces polymères soient en cours d'investigation (la composition chimique de l'AHPCS est $Si_{1.0}C_{1.5}H_{4.2}O_{0.1}$ ce qui correspond à 54,77 m% Si ; 34,97 m% C ; 8,31% H et 1,95 m% O) mais difficile à réaliser en raison de la sensibilité de ces polymères à l'air et à l'humidité, nous pouvons conclure que le titane a bien été intégré dans la structure de l'AHPCS. Celui-ci est lié à des groupements azotés qui sont sous forme de liaisons pontées avec le silicium ($SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-$

CH(Si-)-CH₃) et/ou sous forme de groupement de fin de chaîne (-Ti(N(CH₃)₂)₃). Dans la suite de l'étude, nous allons étudier l'effet de l'incorporation du titane dans l'AHPCS sur son comportement en température en vue de sa transformation en céramique.

II.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$)

Comme précédemment mentionné, les polymères synthétisés dans la première partie de ce chapitre sont sensibles à l'air et à l'humidité. Cette sensibilité est même accentuée avec l'incorporation de titane. Il faut donc veiller à les manipuler en atmosphère inerte afin d'éviter d'incorporer de l'oxygène qui se retrouvera logiquement dans la céramique finale après traitement thermique des polymères sous argon et altèrera par conséquent ses propriétés.

Le traitement thermique des polymères précéramiques induit leur conversion en céramiques à travers un processus complexe fait de réactions multiples qui induisent un départ de produits gazeux entraînant une perte de masse du polymère au cours de sa transformation. Le rendement céramique, représenté par $(m_{céramique}/m_{précurseur}) \times 100\%$, est un sujet d'importance majeure car il détermine l'« applicabilité » générale des polymères précéramiques en tant que précurseurs de céramique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode courante pour suivre l'évolution de la perte de masse des polymères précéramiques au cours de leur pyrolyse et pour déterminer le rendement en céramique. Ici, nous discutons tout d'abord des études ATG menées entre la température ambiante (T_{amb}) et $1000^\circ C$ sous flux d'argon. Une température de $1000^\circ C$ est en général la température minimale d'obtention des céramiques à partir de polymères précéramiques. Ces ATG sont couplées à une analyse de gaz par spectrométrie de masse. Pour obtenir une meilleure vision des variations de masses en fonction de la température, les vitesses de décomposition (données thermogravimétriques différentielles ou TGD) des mêmes échantillons enregistrés au cours des expériences ATG ont été rapportées. Les résultats sont comparés aux données ATG/TGD similaires enregistrées à partir de l'AHPCS. Ensuite, nous caractériserons des intermédiaires réactionnels isolés au cours de la transformation des polymères en céramiques par spectroscopie IRTF et RMN solide. Les matériaux obtenus à $1000^\circ C$ seront ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et analyse élémentaire. L'objectif est d'appréhender le comportement thermique des polymères et d'identifier les mécanismes qui conduisent à l'obtention d'une céramique à $1000^\circ C$.

II.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG couplées à une analyse des gaz par spectrométrie de masse)

La Figure III-6 reporte les courbes d'ATG enregistrées lors des décompositions des polymères sous argon jusqu'à $1000^\circ C$ avec une rampe de $5^\circ C/min$.

Tout d'abord, l'AHPCS présente deux pertes de masse successives au cours de la pyrolyse pour aboutir à une perte de masse totale de 29% enregistrée à 1000°C. Cela conduit à un rendement en céramique de 71,0% en accord avec les données rapportées dans la littérature [3,15–17].

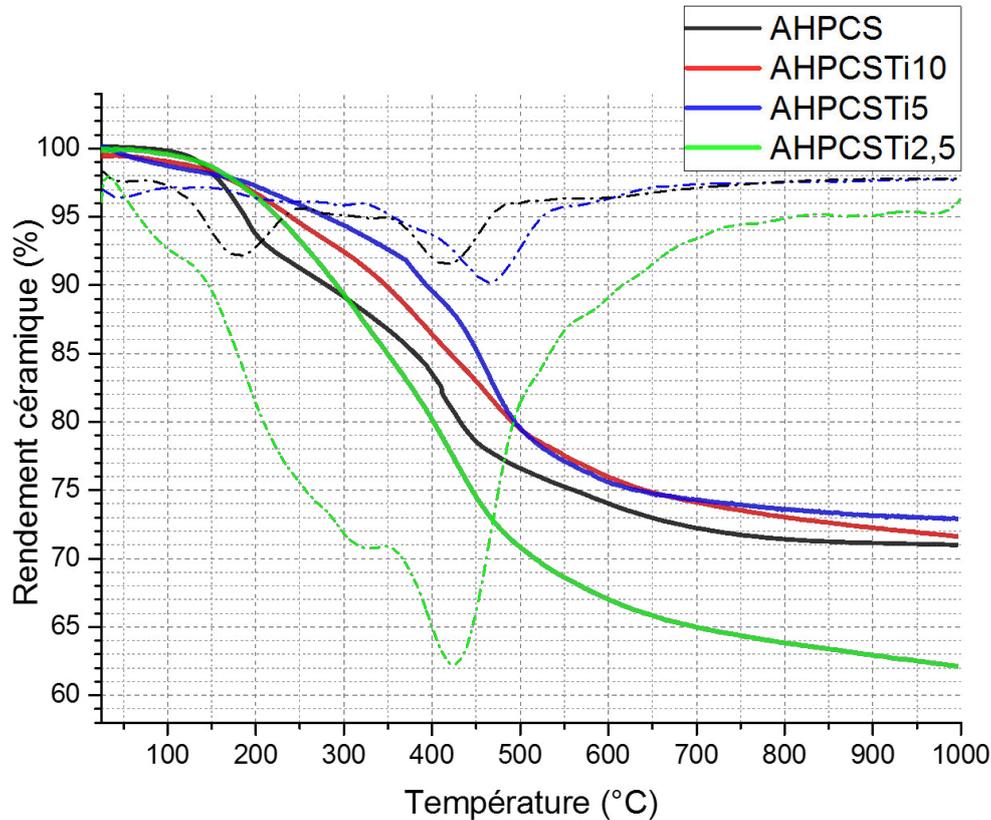


Figure III-6 : Courbes ATG (et TGD en pointillés) de l'AHPCS et des polymères **AHPCSTiX** ($X = 2,5, 5, 10$)

Une faible incorporation de titane dans l'AHPCS, $Si/Ti = 10$ et 5 , conduit à une légère diminution de la perte de masse finale de l'AHPCS (de 29% (AHPCS) à 28% (**AHPCSTi10**) et 27% (**AHPCSTi5**)) et à la quasi-disparition de la première perte de masse, visible quand on analyse les courbes TGD de l'AHPCS (maximum à 180°C). Par exemple, la perte de masse mesurée à 200°C diminue de 7% pour l'AHPCS à 2.5% pour les polymères **AHPCSTi10** et **AHPCSTi5**. La première perte de masse de l'AHPCS est souvent associée à une perte d'oligomère du polymère en raison d'un degré de réticulation limité. On identifie particulièrement ce phénomène lorsque l'on traite thermiquement l'AHPCS sous argon et que l'on observe des dépôts jaunâtres se former dans les parties froides du four de traitement thermique. On peut donc suggérer que le degré de réticulation des polymères **AHPCSTi10** et **AHPCSTi5** est plus important et qu'il limite la perte d'oligomère à basse température. Ce degré de réticulation plus important est à relier à la formation de liaisons pontées entre Si et Ti dans les polymères $(SiR_2-N(CH_3)-TiN_3)$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) comme suggéré en RMN solide mais également aux réactions d'hydrosilylation ($-Si-CH_2-$

$CH=CH_2 + -Si-H \rightarrow -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$ catalysées par le TDMATi. Il est cependant difficile de dire quelle réaction a le plus d'influence sur le degré de réticulation. Cependant, cette augmentation (supposée) du degré de réticulation des polymères modifiés par Ti n'augmente que très peu les rendements céramiques mesurés à $1000^\circ C$ alors qu'il est rapporté que l'augmentation du degré de réticulation des polymères précéramiques induit en générale une augmentation assez forte des rendements céramiques [14]. On peut plutôt suggérer que c'est la présence de groupements de fin de chaîne (N-Ti(N(CH₃)₂)₃) identifiés par RMN solide, qui limite l'augmentation du rendement céramique. C'est confirmé lorsque l'incorporation de titane devient (théoriquement) plus importante (Si/Ti = 2,5). En effet, la perte de masse du polymère **AHPCSTi2.5** augmente et son rendement céramique devient nettement inférieur (63%) à celui de l'AHPCS. Par ailleurs, il semble que la perte de masse continue au-dessus de $1000^\circ C$. Par conséquent, on peut suggérer que l'incorporation de Ti dans la structure de l'AHPCS augmente le degré de réticulation de ce dernier (réduit la mobilité de la chaîne polymère) et réduit assez sensiblement la perte d'oligomère à basse température. Par contre, à un certain rapport Si/Ti (<5), le degré de réticulation des polymères modifiés par du titane n'évolue plus mais on incorpore plus de groupements de fin de chaîne (N-Ti(N(CH₃)₂)₃) qui se décomposent au cours de l'élévation de la température (probablement autour de $300^\circ C$ comme l'identifient les analyses TGD qui montre un signal (à gauche du signal principal) qui tend à augmenter en intensité avec la diminution du rapport Si/Ti) et font diminuer le rendement céramique.

Afin d'identifier les espèces gazeuses qui sont éliminées au cours de la décomposition des polymères, les ATG ont été couplées à une analyse des gaz par spectroscopie de masse (SM). A travers cette technique, chaque molécule se décompose par ionisation en plusieurs ions avec des rapports masse/charge (m/z) caractéristiques. La détection de ces rapports de masse est, ici, limitée à $m/z=50$. La Figure III-7 reporte les rapports m/z des principales molécules chargées identifiées au cours des expériences ATG. Tout d'abord, le couplage ATG-SM a permis d'identifier un maximum de dégagement de gaz entre 400 et $500^\circ C$ en accord avec le maximum de vitesse de perte de masse identifié sur les courbes TGD. Ensuite, le couplage a permis de détecter principalement six molécules chargées avec des rapports $m/z = 2, 15, 16, 17, 27$ et 44 . Ainsi, nous avons proposé le dihydrogène ($m/z=2$), des composés aliphatiques (méthane ($m/z=15$ et 16) et éthylène ($m/z=27$), bien que ce rapport m/z peut aussi être attribué à l'éthane), ainsi que des amines (ammoniac ($m/z=17$), bien que la détection peut être altérée par la présence de CO₂ voire des traces d'humidité, et diméthylamine ($m/z=44$, non présent pour l'AHPCS)). Toutefois, on peut aussi attribuer certains de ces rapports m/z au propylène ($m/z = 44$) voire à des méthylsilanes ($m/z = 44$) [1,18,19] ce qui démontre la difficulté d'interpréter les courbes obtenues. Bien que ces mesures couplées avec les courbes

de perte de masse permettent de séquencer la pyrolyse en plusieurs étapes, on voit que les réarrangements structuraux impliquant une libération importante de molécules des polymères ont lieu à températures intermédiaires entre 200 et 700°C. Ces réarrangements sont dus aux nombreuses réactions de condensation (ex. $Ti-N(CH_3)-CH_3 + H-Si \rightarrow Ti-N(CH_3)-Si + CH_4$) et radicalaires (ex. $Si-H \rightarrow Si^\cdot + H^\cdot$ et $Si-CH_2CH_2CH_3 \rightarrow Si-CH_2CH_2^\cdot + \cdot CH_3$; $\cdot CH_3 + H^\cdot \rightarrow CH_4$) qui se produisent au sein du polymère [3]. Alors que peu de molécules sont identifiables en-dessous de 200°C (rendant compte d'une perte de masse limitée comme confirmé par ATG), seul le dihydrogène ($m/z=2$) est identifié au-dessus de 700°C. Les dernières recombinaisons, et notamment la rupture des dernières liaisons Si-H, semblent être l'origine de ce dégagement gazeux ($Si-H + Si-H \rightarrow Si-Si + H_2$) [19].

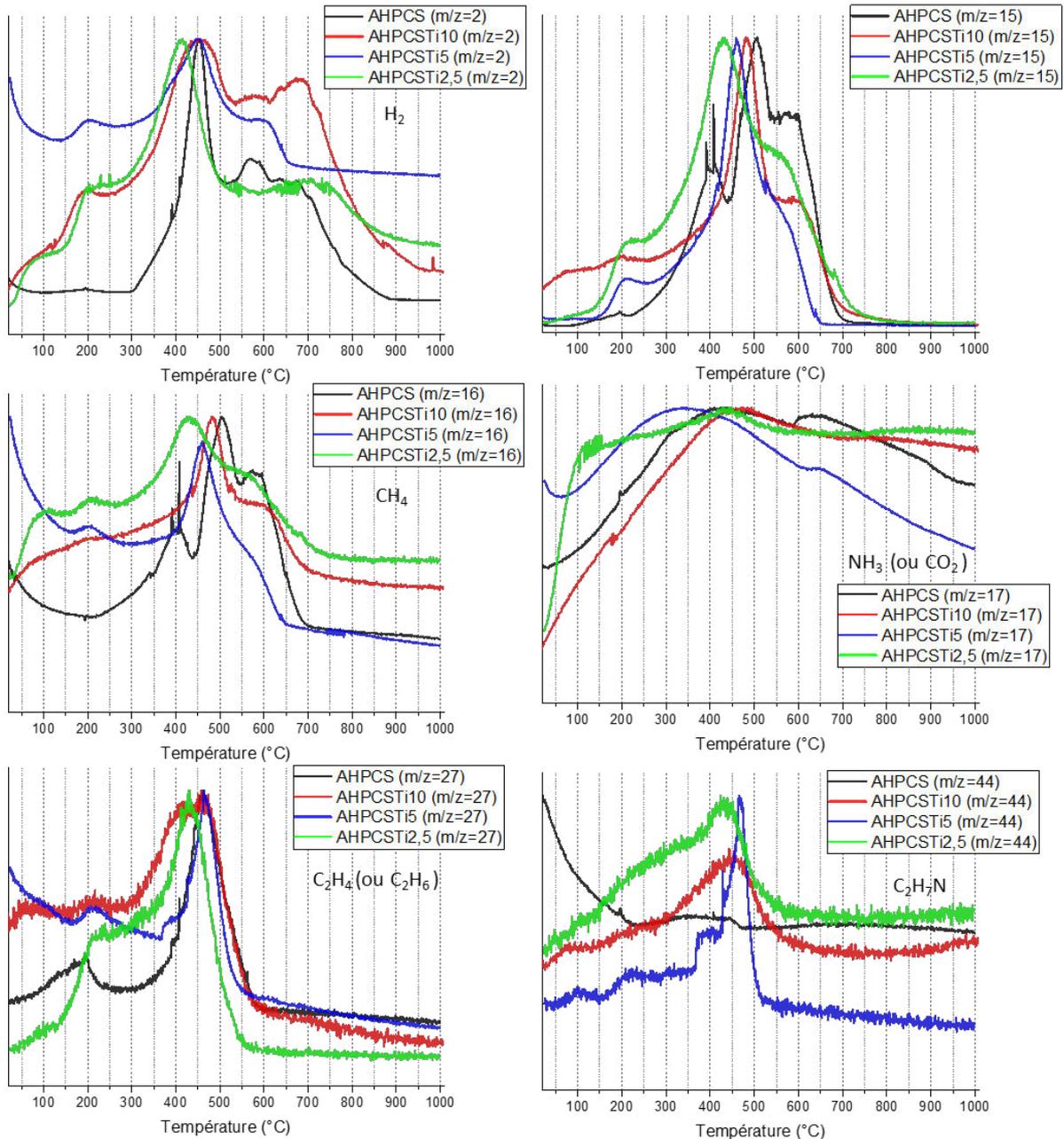


Figure III-7 : Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG des polymères AHPCS et des polymères AHCSTIX ($X = 2,5, 5, 10$)

Les expériences précédentes permettent d'avoir une bonne vue d'ensemble des différences de comportement thermique entre les échantillons. En outre, cela confirme le rôle du titane dans la réduction de la mobilité de la chaîne de l'AHCSTi jusqu'à un certain rapport atomique Si/Ti = 5 en-dessous duquel le degré de réticulation n'évolue plus alors que la proportion de groupements de fin de chaîne à base de Ti augmente. Cependant, seules des spéculations peuvent être faites à ce stade sur les mécanismes régissant la conversion du polymère en céramique. Dans ce contexte, des analyses spectroscopiques dites *ex-situ* (IRTF et RMN à l'état solide) d'intermédiaires isolés au cours de la pyrolyse ont été réalisées pour en savoir

plus sur la chimie impliquée derrière chaque étape liée à la conversion polymère-céramique et pour définir les paramètres de procédure de pyrolyse. Ceci est discuté en détails ci-dessous.

II.2.2. Spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide des intermédiaires de pyrolyse

Des traitements thermiques de l'**AHPCSTi5** ont été réalisées à 200°C (**AHPCSTi5_2**), 450°C (**AHPCSTi5_4**), 700°C (**AHPCSTi5_7**) et 1000°C (**AHPCSTi5_10**) sous argon avec un palier de 2h à chaque température afin d'analyser les produits issus de ces pyrolyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) (Figure III-8) et RMN à l'état solide (Figure III-9 Figure III-10). Les intermédiaires de pyrolyse sont dénotés **AHPCSTi5_T** (T étant le premier chiffre de la température à laquelle l'échantillon a été exposé : T = 2 pour 200°C et 10 pour 1000°C).

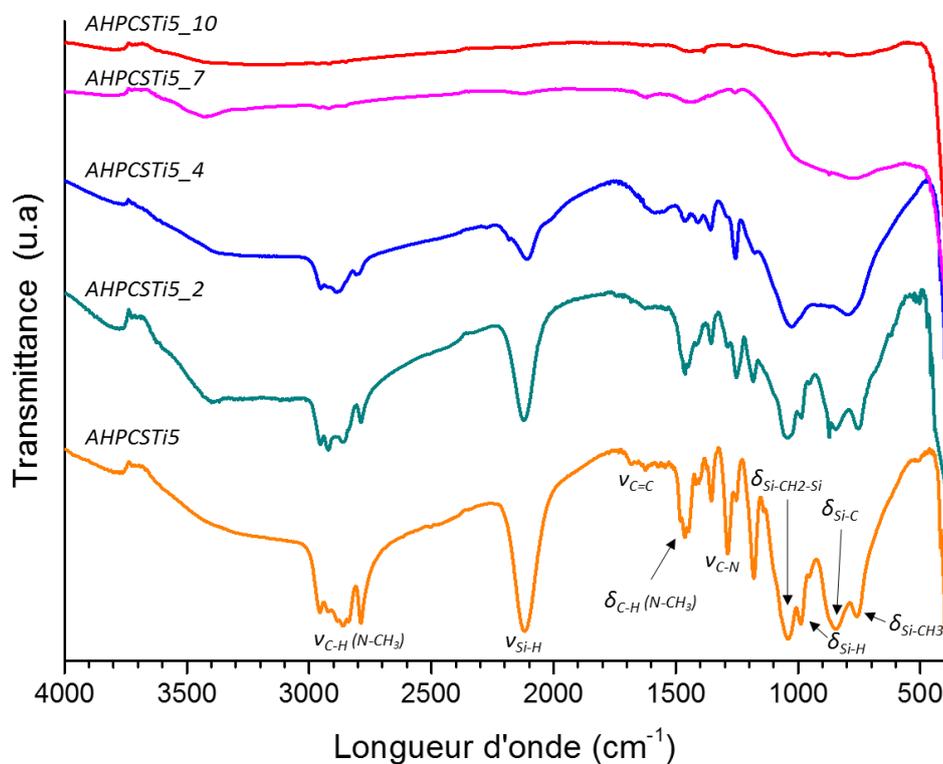


Figure III-8 : Spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l'**AHPCSTi5** et isolés entre 200 et 1000°C

Comme attendu, il est observé une disparition progressive de l'ensemble des bandes impliquant une liaison avec l'hydrogène avec l'élévation de la température de pyrolyse comme les bandes relatives aux liaisons C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 et NCH_3 (δ_{C-H} entre 2700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}), et $-CH_3$ ($\delta_{N-CH_3} = 1475\text{ cm}^{-1}$) et $Si-H$ ($\nu_{Si-H} = 2100\text{ cm}^{-1}$). Ces observations convergent avec celles faites sur l'évolution des gaz par spectrométrie de masse puisque cette disparition est à relier avec le dégagement d'hydrogène, d'alcane et d'amines des polymères. Peu de variations structurales sont observées en dessous de 200°C (**AHPCSTi5_2**) et au-dessus de 700°C (**AHPCSTi5_7**) ce qui confirme la bonne stabilité des polymères à basse température et la formation d'un réseau céramique (probablement entouré

d'hydrogène) à 700°C . Dans les spectres des composés **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10**, les signaux deviennent très larges dans la région des nombres d'onde $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, indiquant la formation d'un réseau de céramique amorphe. Les spectres ne présentent que des bandes de vibration typiques du SiC à environ 790 cm^{-1} .

La spectroscopie RMN multinucléaire à l'état solide est un autre outil extrêmement utile pour étudier les réarrangements structuraux des intermédiaires de pyrolyse à l'échelle atomique lors de la transformation du polymère en céramique, en sondant l'environnement local des différents noyaux actifs en RMN. Pour compléter cette étude, nous proposons donc une description détaillée des modifications structurales intervenant dans les échantillons **AHPCSTi5_2**, **AHPCSTi5_4**, **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10** par RMN à l'état solide autour des noyaux ^{13}C et ^{29}Si (Figure III-9). Les spectres ^{13}C ont été enregistrés en utilisant la technique CP (polarisation croisée) pour améliorer le rapport signal sur bruit des spectres. Cependant, le manque de protons dans les échantillons traités thermiquement au-delà de 700°C a empêché l'utilisation de cette technologie.

La RMN à l'état solide confirme la faible évolution structurale du polymère **AHPCSTi5** en-dessous de 200°C (**AHPCSTi5_2**) puisque les signaux relatifs aux environnements autour du carbone et du silicium sont identiques. En particulier, les spectres RMN MAS ^{29}Si montrent deux signaux principaux à environ -4 ppm et -10 ppm attribués aux environnements SiN_2C_2 et SiHC_3 , respectivement. Ils sont entourés de trois autres contributions (SiNC_3 , SiHNC_2 et SiH_2C_2). Comme l'a suggéré la spectrométrie de masse, l'évolution structurale associée à une libération de gaz de pyrolyse est significative à température intermédiaire entre 200 et 700°C . Le spectre RMN ^{13}C de l'échantillon **AHPCSTi5_4** montre une forte disparition des environnements $-\text{NCH}_3$ et la formation d'unités $-\text{C}-\text{C}-$ alors que le spectre RMN ^{29}Si de ce même échantillon montre un enrichissement en azote du silicium et tend vers des environnements azotés de type SiNC_3 et SiN_2C_2 associés à une diminution notable des signaux relatifs aux environnements contenant de l'hydrogène. Ceci confirme la formation de liaison $-\text{Si}-\text{N}-$ dans le matériau qui évolue d'un polymère vers une céramique. Ces observations sont confirmées dans les spectres des échantillons **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10** : alors qu'il apparaît clairement un signal attribué à la formation de carbone sp^2 dans le matériau (Figure III-9a), les traitements thermiques à 700°C (**AHPCSTi5_7**) et 1000°C (**AHPCSTi5_10**) modifient les spectres RMN ^{29}Si puisqu'on identifie un signal très large indiquant le caractère amorphe de la céramique constituées d'environnements $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 4$).

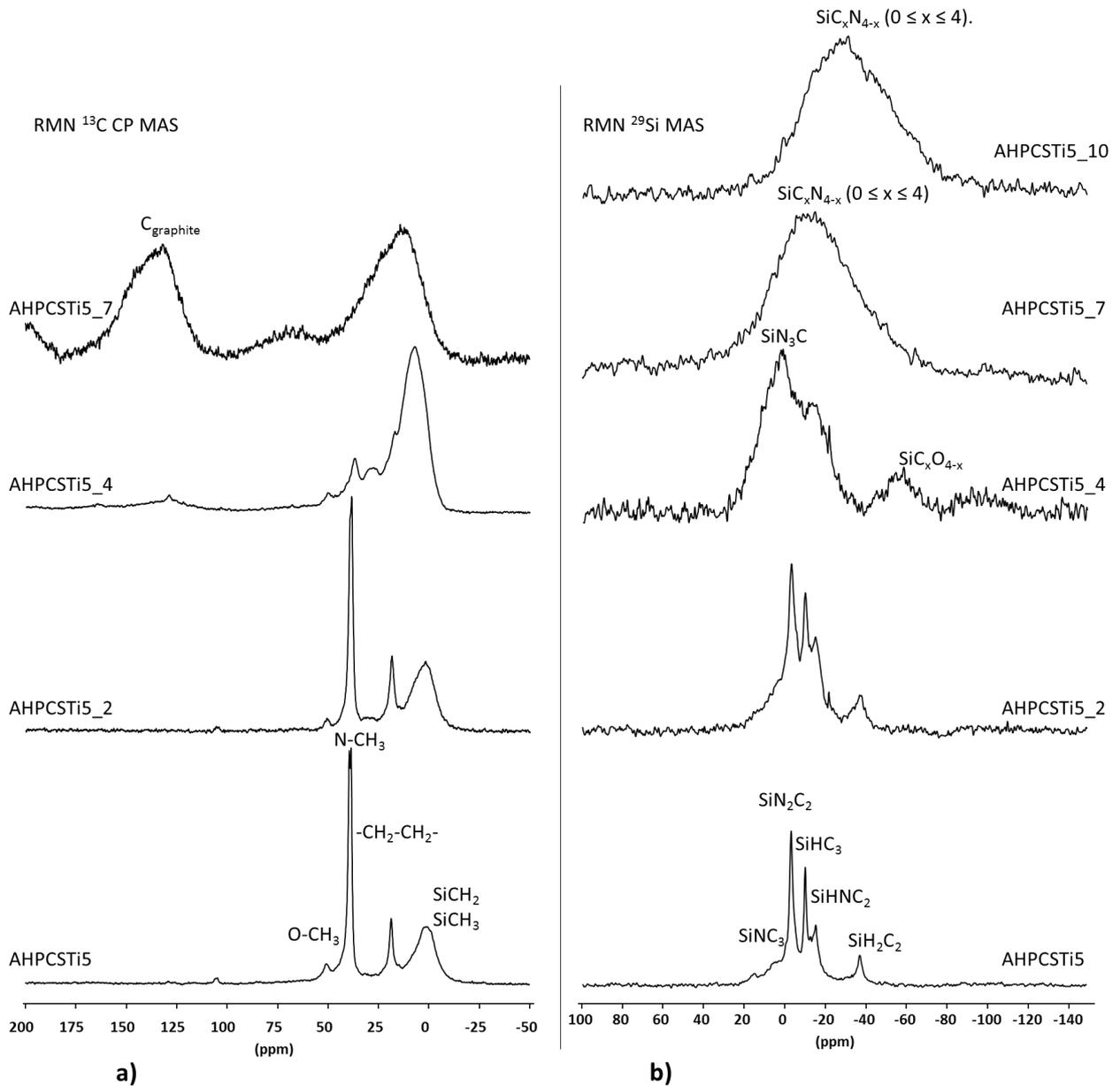


Figure III-9 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone ^{13}C (a) et silicium ^{29}Si (b) des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l'**AHPcSTi5** et isolés entre 200 et 1000°C

Si on analyse l'effet du rapport atomique Si/Ti sur les spectres RMN ^{29}Si (Figure III-10) de tous les échantillons préparés à 1000°C, on voit clairement que les proportions initiales de réactifs chimiques, TDMATi et AHPcS, influent directement sur l'environnement proche du silicium après pyrolyse à 1000°C : on passe d'un environnement SiC_4 dans l'**AHPcSTi10_10** à un environnement SiN_4 dans l'**AHPcSTi2.5_10**. Cette observation confirme les réarrangements structuraux précédemment identifiés : alors que l'AHPcS est un précurseur de SiC , il semble qu'il y ait majoritairement des réactions radicalaires qui provoquent la rupture des liaisons Si-C pour former des liaisons Si-N à faible rapport atomique Si/Ti. Il est ainsi possible de contrôler

l'environnement autour du silicium, et probablement la teneur en azote et carbone des matériaux, en fixant le rapport atomique Si/Ti en amont au niveau du polymère.

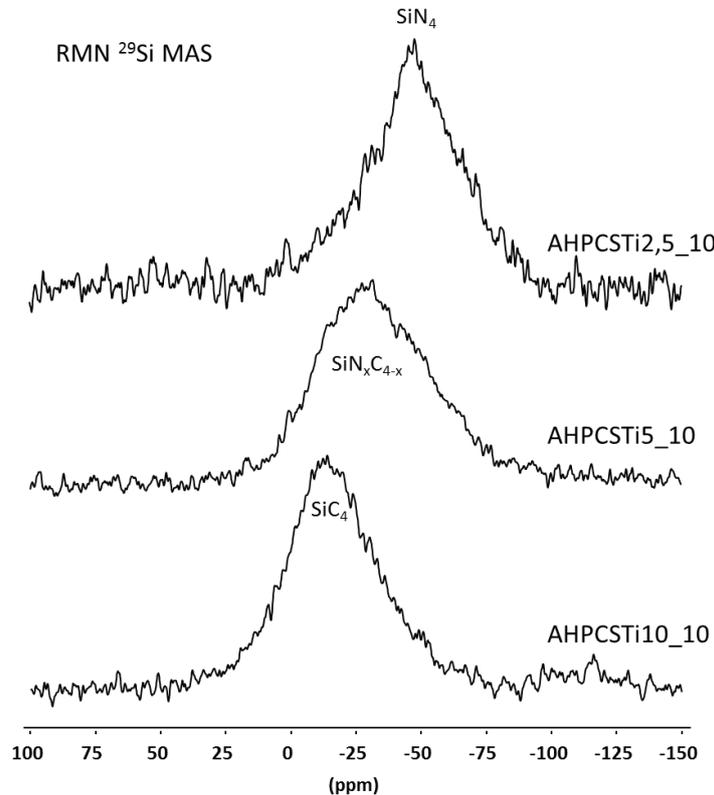


Figure III-10 : Spectres RMN solide autour du noyau silicium (^{29}Si) des céramiques dérivées d'**AHPCSTiX** ($X = 2,5, 5, 10$) après pyrolyse à $1000^\circ C$ sous argon

Tenant compte des résultats de spectroscopie, on peut donc affirmer qu'une céramique amorphe base SiC_xN_{4-x} ($0 \leq x \leq 4$) se forme après pyrolyse à $1000^\circ C$ des polymères et que celle-ci s'enrichit en azote (x diminue) avec la diminution du rapport Si/Ti. Il faut préciser que nous avons réalisé de la RMN autour du titane. Il s'agit d'un noyau assez compliqué car on enregistre systématiquement deux isotopes en même temps, le Ti-47 et le Ti-49 puisqu'ils ont des fréquences de résonance très proches. De plus, ce sont des noyaux quadripolaires donc il y a un élargissement de signal non négligeable. Enfin, il y a souvent des couplages avec les électrons (les matériaux étant conducteurs) qui sont aussi une source d'élargissement. Les spectres sont par conséquent très larges ce qui ne nous a pas permis de les enregistrer dans des bonnes conditions pour le manuscrit. Toutefois, cela indique que nous sommes aussi en présence d'une phase à base de titane avec un environnement azote et carbone dans les matériaux préparés à $1000^\circ C$.

La composition de ces céramiques est contrôlée par le rapport atomique Si/Ti fixé dans le polymère. Les teneurs en azote et carbone des matériaux préparés à $1000^\circ C$ ont été mesurées. Cette étude est complétée par une caractérisation structurale par diffraction des

rayons X, spectroscopie Raman et mesure des masses volumiques dans la suite de cette partie.

II.2.3. Caractérisation des céramiques obtenues après pyrolyse à 1000°C

Afin de déterminer la composition des céramiques préparées à 1000°C, une analyse élémentaire de ces poudres céramiques a été effectuée-en première approximation par Microscopie Électronique à Balayage et Analyse Dispersive en Énergie (MEB-EDX). Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau III-1). La céramique issue de la pyrolyse de l'AHPCS à 1000°C est nommée AHPCS_10.

Tableau III-1 : Analyse élémentaire par MEB-EDX des céramiques dérivées des polymères AHPCS et **AHPCSTiX** ($X = 2,5, 5, 10$) après pyrolyse à 1000°C sous argon

Échantillons	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Si/Ti
AHPCS_10	0	56	40	0	4	
AHPCSTi10_10	9	44	35	6	6	8,3
AHPCSTi5_10	16	37	27	12	7	3,9
AHPCSTi2.5_10	24	31	25	15	5	2,2

Les analyses EDX confirment bien la présence d'azote dans les polymères modifiés par du titane et mettent en évidence une teneur en titane qui augmente logiquement avec la diminution du rapport atomique Si/Ti. Concernant ce dernier, Il diminue logiquement entre **AHPCSTi10_10** et **AHPCSTi2.5_10** et il existe même un faible écart entre le rapport Si/Ti fixé dans les polymères et celui calculé dans les céramiques. Cela démontre que l'évaporation de silanes est très limitée durant la pyrolyse (alors qu'elle s'observe régulièrement avec l'AHPCS) confirmant ainsi l'augmentation du degré de réticulation des polymères avec l'introduction de titane. La teneur en carbone diminue (et la teneur en azote augmente) avec la diminution du rapport atomique Si/Ti ce qui tend à former des environnements SiN_4 comme identifié par RMN. Toutefois, l'EDX reste une technique peu fiable sur les éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène. Nous avons donc procédé à des mesures des teneurs en azote, oxygène, hydrogène et carbone des céramiques à l'aide d'un analyseur de gaz de combustion (Tableau III-2) alors que les teneurs en Si et Ti ont été réalisées par ICP-OES sur l'échantillon **AHPCSTi5_10**.

Les valeurs tirées de ces analyses complémentaires suivent la tendance générale observée avec l'EDX : Le taux de carbone diminue quand celui d'azote augmente avec la diminution du rapport atomique Si/Ti bien que l'on note une différence nette dans le dosage du carbone par rapport à l'EDX qui ne varie que très peu d'un échantillon à l'autre. La teneur en oxygène est

plus faible en général et n'augmente que très peu par rapport à la teneur en oxygène de la céramique dérivée de l'AHPCS. Cet oxygène vient par conséquent du précurseur AHPCS et montre le bon contrôle de la synthèse des polymères. On note enfin la présence d'hydrogène résiduel ce qui tend à montrer que la conversion des polymères en céramiques n'est pas achevée à 1000°C.

Tableau III-2 : Analyse élémentaire par analyseur NOH et ICP des céramiques dérivées des polymères AHPCS et **AHPCSTiX** (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	H (m%)	Si/Ti
AHPCS_10	0	56,1	34,8	0	3,4	0,9	
AHPCSTi5_10	15,0	33,8	32,9	14,0	3,5	0,4	3,9
AHPCSTi2.5_10	*	*	32,7	17,7	4,4	0,2	

*Valeurs non déterminées

Le rapport Si/Ti calculé pour l'échantillon **AHPCSTi5_10** de formule chimique $Si_{1,0}Ti_{0,3}C_{2,3}N_{0,8}H_{0,3}O_{0,2}$ est de 3,9 confirmant les données EDX et la discussion qui s'en suivait. A titre de comparaison, la formule chimique déterminée pour l'échantillon AHPCS_10 est $Si_{1,0}C_{1,5}H_{0,5}O_{0,1}$. Il semble que la teneur en carbone libre soit assez sensiblement augmentée dans les matériaux contenant du titane. On peut donc conclure que la céramique élaborée à 1000°C est composée de carbone libre type sp^2 , d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) et d'une phase de type SiC_yN_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$) dont la composition en carbone et azote et la fraction massique en TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) sont contrôlées par le rapport atomique Si/Ti fixé dans le polymère. Pour confirmer cela, la structure des poudres céramiques obtenues a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et par spectrométrie Raman (Figure III-11).

Les larges pics de diffraction confirment bien que les céramiques formées à 1000°C sont très peu cristallisées. Dans l'échantillon AHPCS_10 ($2\theta = 36^\circ, 61^\circ$ et 72°), ces pics correspondent à la phase 3C (β -SiC), (Fiche PDF : 00-029-1129) [3]. Les pics de diffraction apparaissent encore plus diffus sur les diffractogrammes des échantillons modifiés par du titane et semblent même se décaler vers de plus hauts degrés. La position de ces pics rend compte de la présence d'une phase à base de carbure de titane (TiC) et/ou nitrure de titane (TiN) et pourrait plus particulièrement témoigner de la formation d'une phase de carbonitrure de titane $TiC_{0,3}N_{0,7}$ (Fiche PDF : 00-042-1488) à $2\theta \sim 42^\circ$ (200) et à $2\theta \sim 75^\circ$ (311). Étant donné la difficulté d'attribuer précisément une phase à ces pics en raison de leur grande largeur, nous indiquerons TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) qui désigne la solution solide complète existante entre TiN (Fiche PDF 00-038-1420) et TiC (Fiche PDF : 00-032-1383) [20]. Il existe une infinité de

possibilité de composition de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) avec une interchangeabilité totale et continue des deux non-métaux.

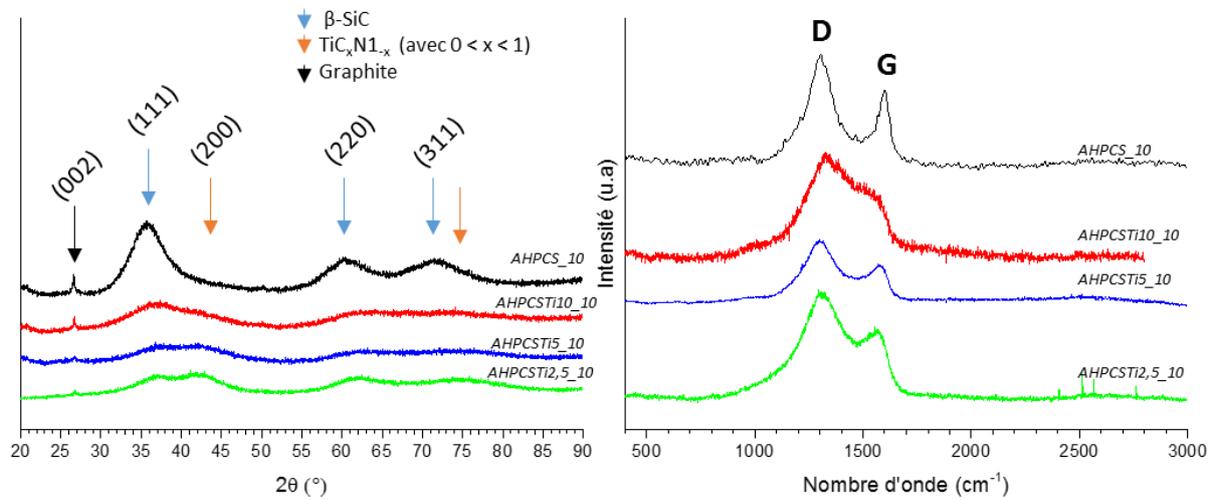


Figure III-11 : Diffractogrammes RX et spectres Raman des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

Le pic (002) à $2\theta \sim 26^\circ$ est caractéristique du carbone sp^2 . Sa position rend compte d'une distance inter-planaire importante et donc d'une phase turbostratique. Il tend à diminuer en intensité avec l'augmentation du rapport atomique Si/Ti. Ce carbone libre est confirmé par la présence des bandes D induites par les défauts (provenant du mode A_{1g}) et G (résultant du mode d'étirement E_{2g}) du carbone dans les spectres Raman de ces mêmes échantillons à 1355 et 1590 cm^{-1} , respectivement. La présence de carbone libre et la nature amorphe des céramiques sont confirmées de nouveau à travers les mesures de masse volumique par pycnométrie He effectuées sur ces matériaux (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Masse volumique des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

	Masse volumique (g/cm ³)
AHPCS_10	2,40
AHPCSTi10_10	2,26
AHPCSTi5_10	2,31
AHPCSTi2.5_10	2,38

Toutes les céramiques ont une masse volumique nettement inférieure au SiC ($3,21\text{ g/cm}^3$), à Si_3N_4 ($3,17\text{ g/cm}^3$), à TiN ($5,4\text{ g/cm}^3$) et à TiC ($4,93\text{ g/cm}^3$). Cette masse volumique augmente avec la diminution du rapport atomique Si/Ti ce qui confirme une augmentation de la teneur en TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans les céramiques. Par contre, elles restent systématiquement

inférieures à celle de l'échantillon AHPCS_10 ce qui tend à confirmer que les céramiques modifiées par du titane retiennent une plus forte quantité de carbone libre.

La partie suivante est consacrée à l'évolution de la nano/microstructure de ces céramiques amorphes lors de traitements thermiques à plus haute température (1000-1800°C). Les résultats issus de plusieurs techniques complémentaires, à savoir les ATG haute température (ATG-HT), la DRX, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission (MET) sont présentés et discutés. Nous avons également réalisé des mesures EDX et de dosage N et O.

II.3. Vers des nanocomposites TiC/SiC (1000°C→1800°C)

II.3.1. Stabilité thermique par ATG à haute température (ATG-HT)

Le comportement thermique des céramiques obtenues à 1000°C et étudiées précédemment a été suivi par ATG à haute température (ATG-HT) jusqu'à 1800°C sous argon (Figure III-12).

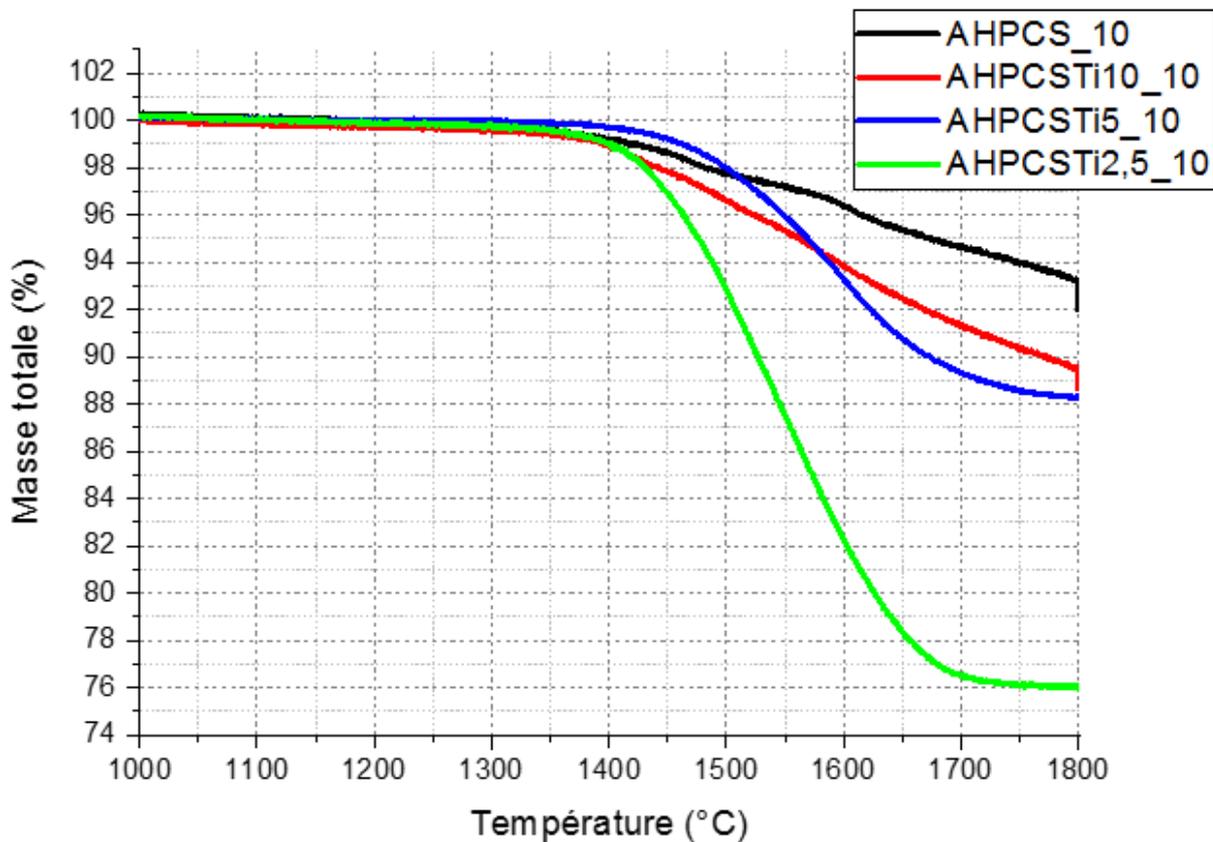


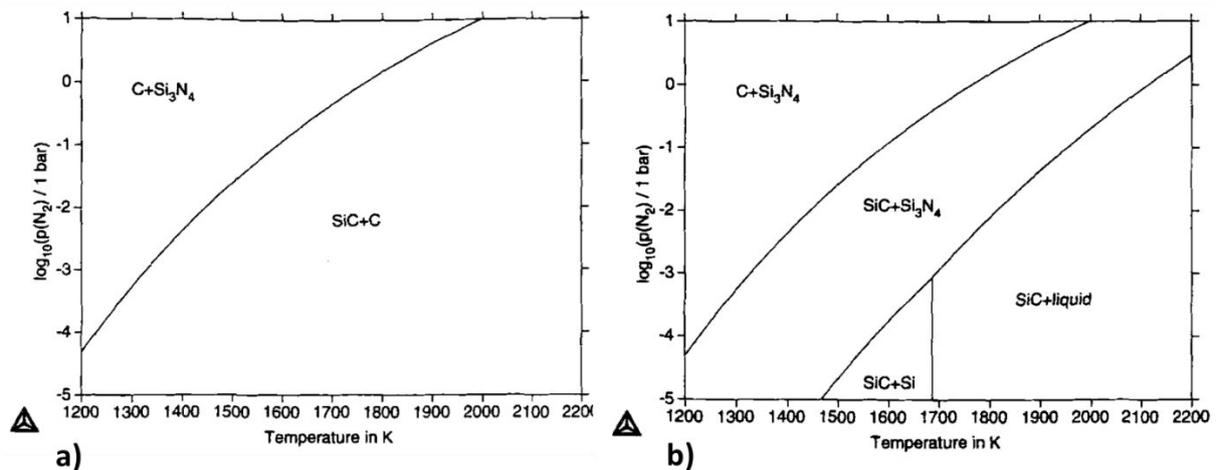
Figure III-12 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10 et AHCSTiX_10 (X = 2,5, 5, 10)

D'après les courbes ATG-HT enregistrées, on peut considérer que toutes les céramiques préparées à 1000°C sont stables jusqu'à 1400°C ; température à partir de laquelle une perte de masse en une étape et continue jusqu'à 1800°C est identifiée. Cette perte de masse

dépend du rapport Si/Ti fixé à l'échelle du polymère puisque la perte de masse mesurée à 1800°C augmente avec la quantité de titane incorporé dans la structure de la céramique.

La perte de masse observée sur l'AHPCS_10 peut être attribuée à l'évolution d'espèces gazeuses contenant de l'oxygène, telles que CO et SiO [16,21–22]. Ce dernier réagit facilement avec le carbone libre pour former du SiC stœchiométrique par des réactions de carbo-réduction à une température plus élevée, impliquant du CO. Étant donné une teneur proche en oxygène, ces réactions sont aussi à l'origine de la décomposition des céramiques modifiées par Ti au-dessus de 1400°C. Cependant, elles sont minoritaires. Pour ces céramiques, des phases nitrures ou carbonitrures ont été identifiées par RMN solide et DRX et elles contiennent une teneur en carbone libre assez importante comme discuté précédemment. La RMN solide ^{29}Si a même montré que l'environnement autour de Si était principalement composé d'azote pour le rapport atomique Si/Ti=2.5 dans les céramiques formées à 1000°C.

Seifert *et al.* ont étudié le système ternaire Si-C-N fait de 4 phases: SiC, Si_3N_4 , graphite et Si [23]. A partir de ce système, les auteurs ont défini des diagrammes de phase à deux dimensions selon le rapport C/Si (Figure III-13).



Étant donné que nous travaillons sous argon et que nous sommes plutôt dans les conditions du diagramme a) ($C/Si > 1$), on peut voir que la phase Si_3N_4 , en présence de carbone, n'est pas stable dans le domaine de température auquel nous travaillons. On peut ainsi comprendre que la carboréduction de Si_3N_4 ($Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2$) est l'une des réactions de décomposition guidant le comportement haute température des céramiques modifiées par du titane. Comme la présence de carbone libre (C) et d'environnements ' SiN_4 ' augmentent avec la diminution du rapport Si/Ti, cette réaction induit un départ d'azote qui tend donc à augmenter avec la diminution du rapport Si/Ti. Par conséquent la perte de masse des céramiques testées

à haute température augmente de AHPCS_10 (pas d'environnements 'SiN₄') à **AHPCSTi2.5_10** (environnements 'SiN₄' majoritaire). Par ailleurs, on ne peut pas omettre la réaction de carbo-réduction des phases de nitrures voire carbonitrures de titane (ex. $2TiN + 2C \rightarrow 2TiC + N_2$) ainsi que la décomposition de Si₃N₄ en ses éléments ($Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2$) qui libèrent des produits gazeux tels que N₂. Ces réactions doivent donc conduire à la formation de SiC et TiC. Afin de confirmer la formation de ces phases, nous avons suivi l'évolution structurale ainsi que celle de l'environnement chimique autour de Si d'intermédiaires de pyrolyse isolés entre 1000 et 1800°C. Les résultats sont présentés et discutés ci-dessous.

II.3.2. Caractérisation microstructurale des matériaux isolés entre 1000 et 1800°C

L'évolution de la structure proche autour du silicium par RMN solide ²⁹Si des intermédiaires de pyrolyse isolés à 1400 et 1800°C et dérivés de l'échantillon **AHPCSTi5_10** est présentée sur la Figure III-14.

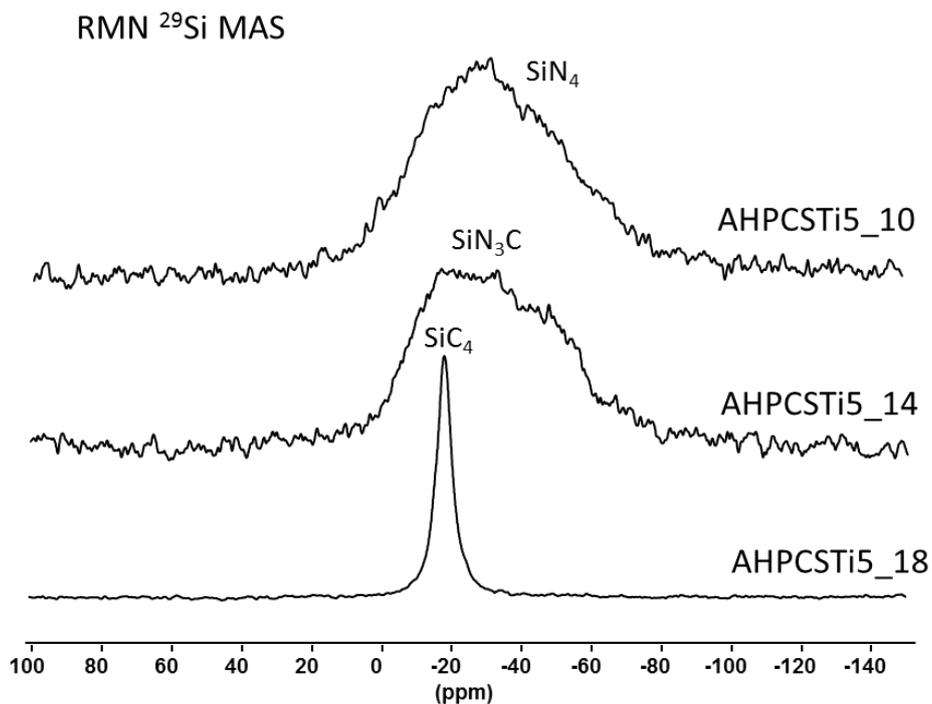


Figure III-14 : Spectres RMN solide du ²⁹Si des échantillons **AHPCSTi5_T** (T = 10, 14, 18)

La RMN solide ²⁹Si confirme les données ATG-HT et les discussions des résultats : l'environnement autour du Si de l'échantillon **AHPCSTi5_10** n'évolue pas (ou très peu) après traitement thermique à 1400°C (**AHPCSTi5_14**) confirmant la stabilité des céramiques jusqu'à 1400°C sous argon. Au-dessus de cette température, l'environnement autour du Si se détérioré et les unités **SiC₄** sont les seules identifiées après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSTi5_18**) en raison des réactions de carbo-réduction de la phase Si₃N₄ ($Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2$) [14] proposées pour expliquer la perte de masse des échantillons identifiée en

ATG-HT. Pour compléter cette étude, des intermédiaires isolés tous les 100°C entre 1400 et 1800°C ont été caractérisés par DRX (Figure III-15, Figure III-16, Figure III-17 & Figure III-18) et spectroscopie Raman (Figure III-19).

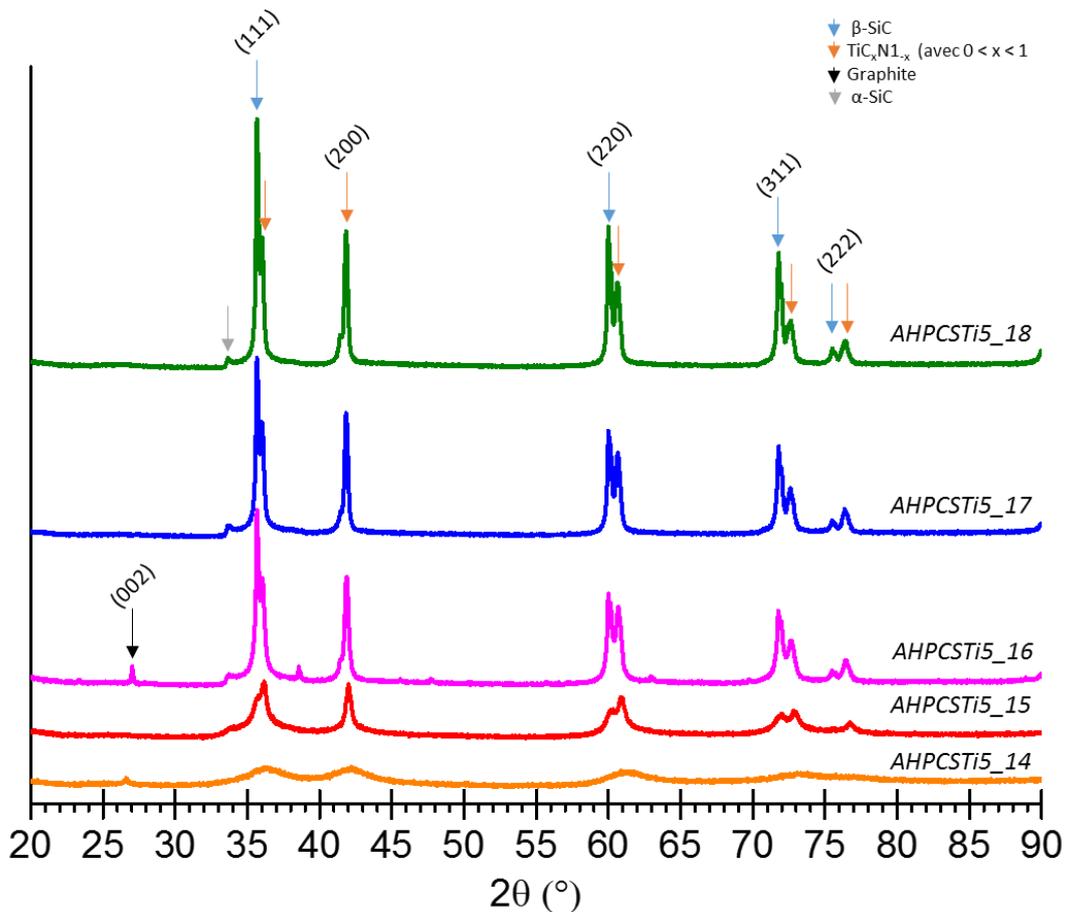


Figure III-15 : Diffractogrammes RX des échantillons **AHCSTi5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$)

L'augmentation de la température à 1400°C (**AHCSTi5_14**) permet de distinguer un peu plus précisément les pics de diffraction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) mais il faut atteindre une température de pyrolyse de 1500°C (**AHCSTi5_15**) pour révéler les pics de diffraction des phases β -SiC à $2\theta = 35,7^\circ$ (111), $60,1^\circ$ (220), et $71,9^\circ$ (311) et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) à $2\theta = 36,0^\circ$ (111), $41,9^\circ$ (200) $60,9^\circ$ (220), $73,0^\circ$ (311) et $76,8^\circ$ (222). Comme la RMN ^{29}Si identifiait des environnements azotés autour de Si dans l'échantillon **AHCSTi5_14**, on pourrait attribuer certains des pics de diffraction à $2\theta = 36^\circ$ (210) et 41° (201) à la phase β - Si_3N_4 (Fiche PDF : 00-033-1160) bien que sa décomposition soit sans doute bien avancée à 1500°C. A 1600°C (**AHCSTi5_16**) et 1700°C (**AHCSTi5_17**), deux phases supplémentaires sont également visibles : le pic à $2\theta \sim 26^\circ$ attribué aux plans (002) du carbone sp^2 et le pic à $2\theta = 34^\circ$ (101) et $2\theta = 38^\circ$ (103) de la phase α -SiC (ici 4H, Fiche PDF : 00-022-1317). Il s'agit de l'un des polytypes hexagonaux du SiC, formé uniquement à hautes températures. Après traitement thermique à 1800°C (**AHCSTi5_18**), deux phases cristallines

majoritaires sont observées: β -SiC (3C) et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$). Ces phases possèdent le même système cristallin cubique. Les positions de leurs pics caractéristiques des mêmes plans cristallins sont donc proches et mêmes parfois confondues aux basses valeurs d'angles. Afin de se rendre compte de la difficulté de définir précisément la nature de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$), nous avons zoomé la zone 2θ située entre $41,2$ et $42,6^\circ$ et définissant le pic (200) de cette phase (Figure III-16). On peut ainsi suivre l'évolution de la position du pic (200) en fonction de la température de traitements thermiques. Les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN (Fiche PDF : 00-038-1420) et TiC (Fiche PDF : 00-032-1383) sont indiquées.

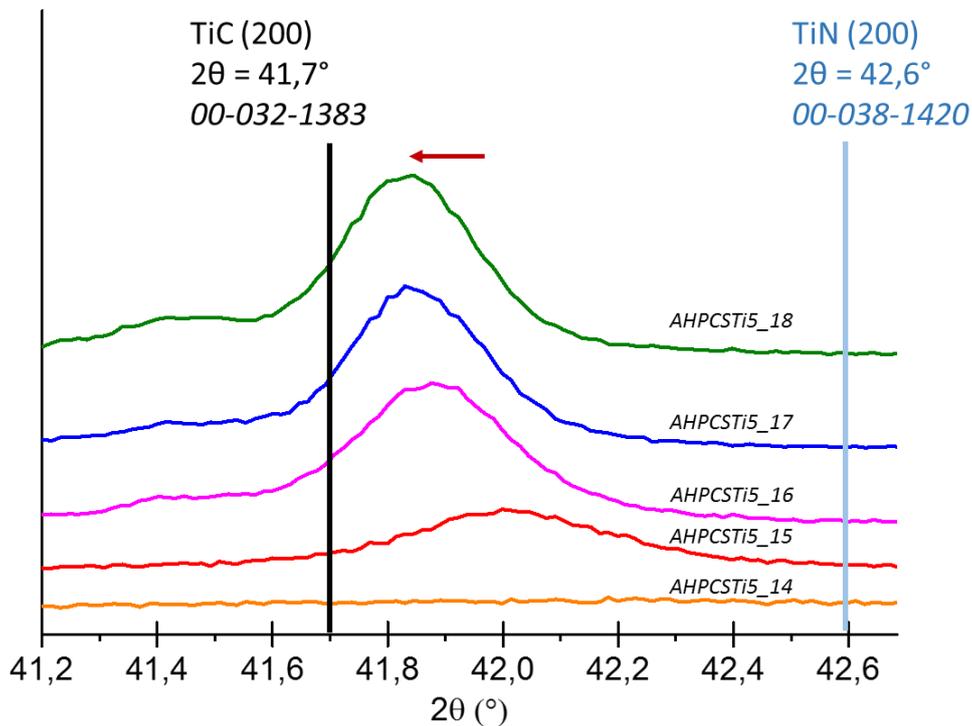


Figure III-16 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons $AHCSTi5_T$ ($T = 14, 15, 16, 17, 18$)

L'évolution du paramètre de maille a est linéaire et est régit par la loi de Vegard [24] de type $a(TiC_xN_{1-x}) = (1-x)a_{TiN} + xa_{TiC}$. La position du pic (200) est caractéristique de cette variation (Figure III-16). Quantitativement, d'après la loi de Vegard, une solution solide $TiC_{0,67}N_{0,33}$ est obtenue à $1500^\circ C$ (**AHCSTi5_15**) et celle-ci évolue vers une solution solide $TiC_{0,87}N_{0,13}$ à $1800^\circ C$ (**AHCSTi5_18**) avec par conséquent un départ de diazote (N_2) dû à des réactions de carbo-réduction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) qui contribuent donc également (en plus du départ de diazote lié à la carbo-réduction de Si_3N_4) à l'importante perte de masse observée en ATG-HT pour ces matériaux. On peut donc affirmer que nous obtenons un composite composé d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) riche en azote distribuée dans une matrice

amorphe SiC_yN_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$) qu'on nommera Si(N)C (dont l'environnement en azote augmente avec la diminution du rapport Si/Ti) après pyrolyse à 1400°C. Celle-ci évolue progressivement vers un composite à matrice β -SiC dans laquelle la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) se délitte en azote pour tendre vers un composite TiC/SiC avec une faible teneur en azote (liée à Ti) d'après la DRX.

Nous avons ensuite comparé les diffractogrammes RX des échantillons obtenus à 1800°C en fonction du rapport atomique Si/Ti (Figure III-17). On note que les phases en présence après traitement thermique à 1800°C sont identiques pour l'ensemble des trois échantillons, à savoir un composite TiC (avec une faible teneur en azote)/SiC. Quand on compare les trois clichés de diffraction, on constate la diminution du rapport des intensités intégrales (= surface nette des pics) des pics relatifs au SiC par rapport aux pics de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) - visible principalement sur les deux pics à $2\theta \sim 60^\circ$ - avec la diminution du rapport Si/Ti ce qui rend bien compte d'une augmentation de la proportion de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans le matériau.

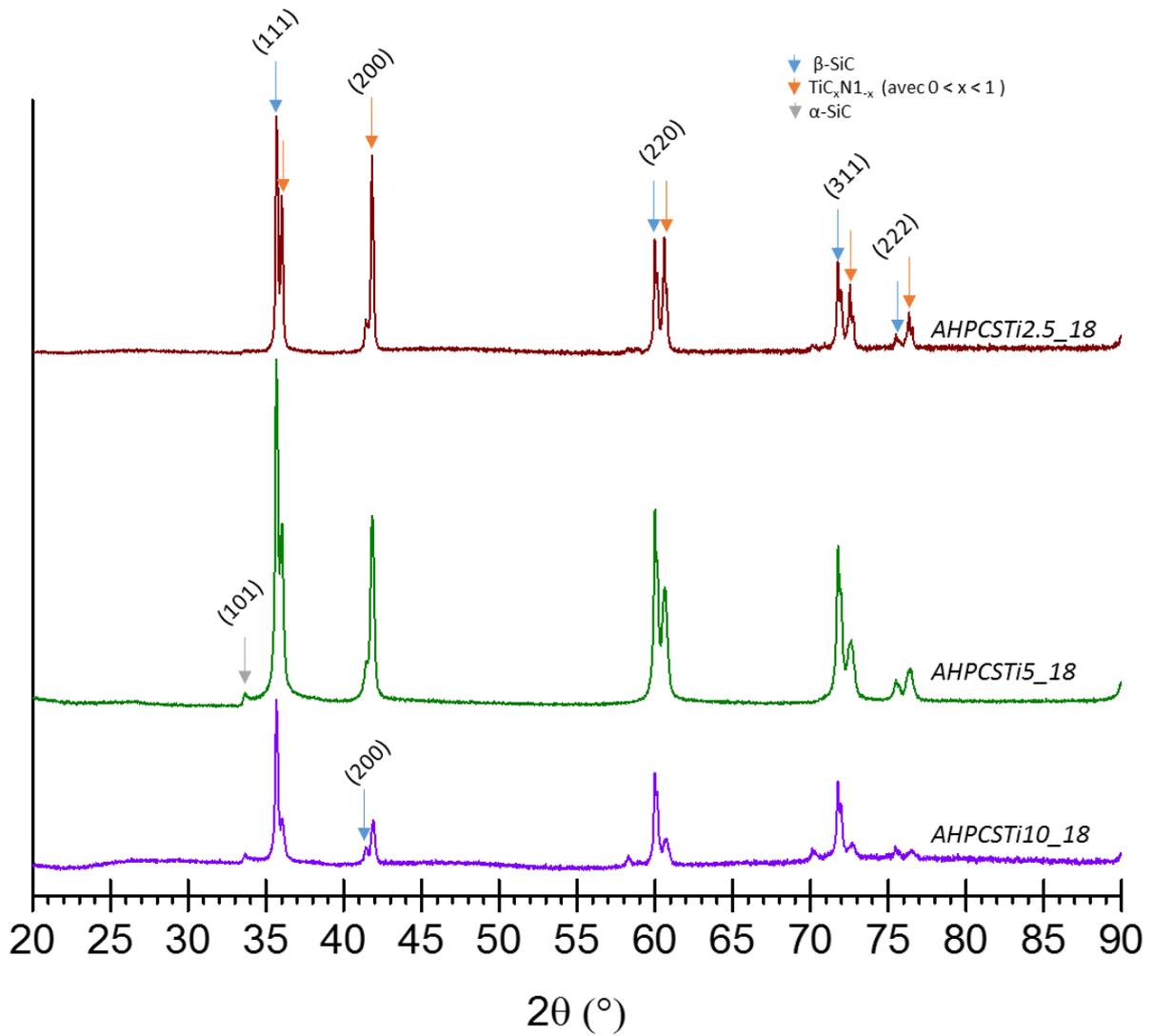


Figure III-17 : Diffractogrammes RX des céramiques AHPCSTi_X_18 (X = 2.5, 5 et 10)

Nous avons représenté sur la Figure III-18, l'évolution de la position du pic (200) de la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 < x < 1$) en fonction du rapport Si/Ti en indiquant les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN et TiC.

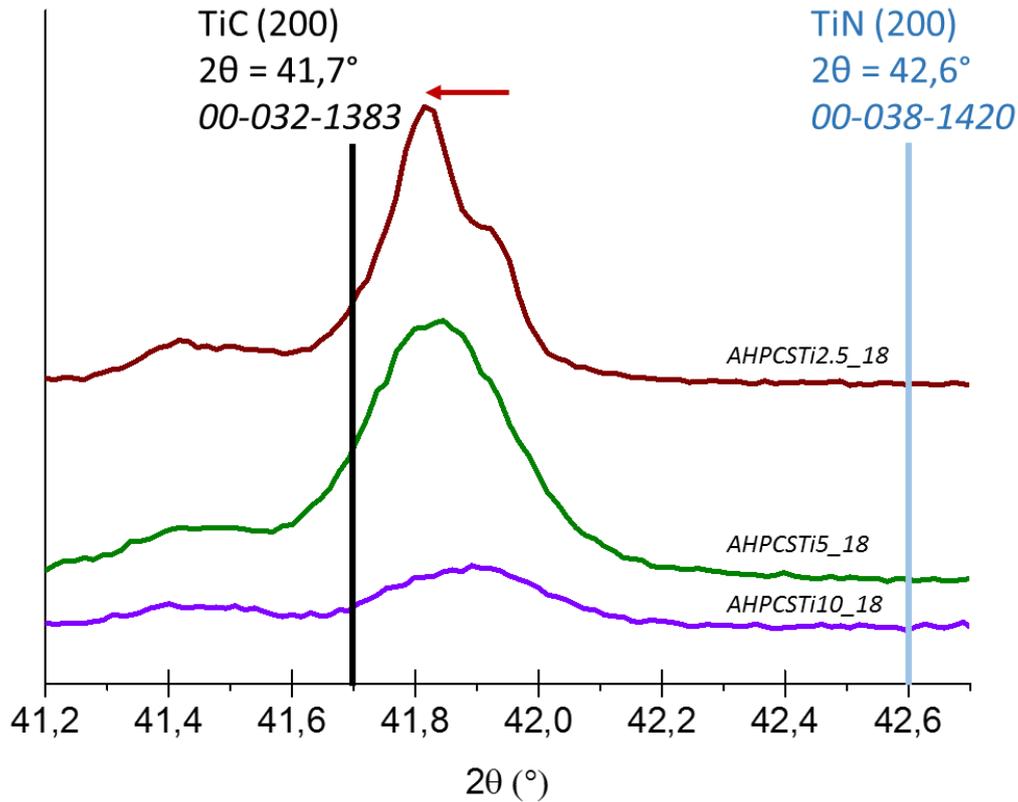


Figure III-18 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons **AHCSTi5-X_18** ($X = 2.5, 5$ et 10)

Il apparaît que les proportions de quantités de réactifs à l'étape de synthèse, ont un impact jusqu'à la composition de la phase cristalline TiC_xN_{1-x} (avec $0 < x < 1$) à 1800°C. L'incorporation croissante de titane, et donc d'azote, dans la structure du polymère précurseur favorise la carboréduction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$). Par ailleurs, il semble que l'augmentation de la teneur en titane favorise la cristallisation des deux phases, β -SiC et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Tailles de cristallites SiC et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans les échantillons **AHCSTi5-X_18** ($X = 2.5, 5$ et 10)

	Taille de cristallites (β -SiC ; (220)) (nm)	Taille de cristallites (TiC_xN_{1-x} ; (220)) (nm)
AHCSTi2.5_18	33,2	33,1
AHCSTi5_18	29,2	20,3
AHCSTi10_18	28,9	18,5

La spectrométrie Raman identifie la présence de carbone libre dans les échantillons **AHCSTi5_T** (avec $T = 10, 14, 15, 16, 17$ et 18) quelle que soit la température de traitement thermique (Figure III-19a).

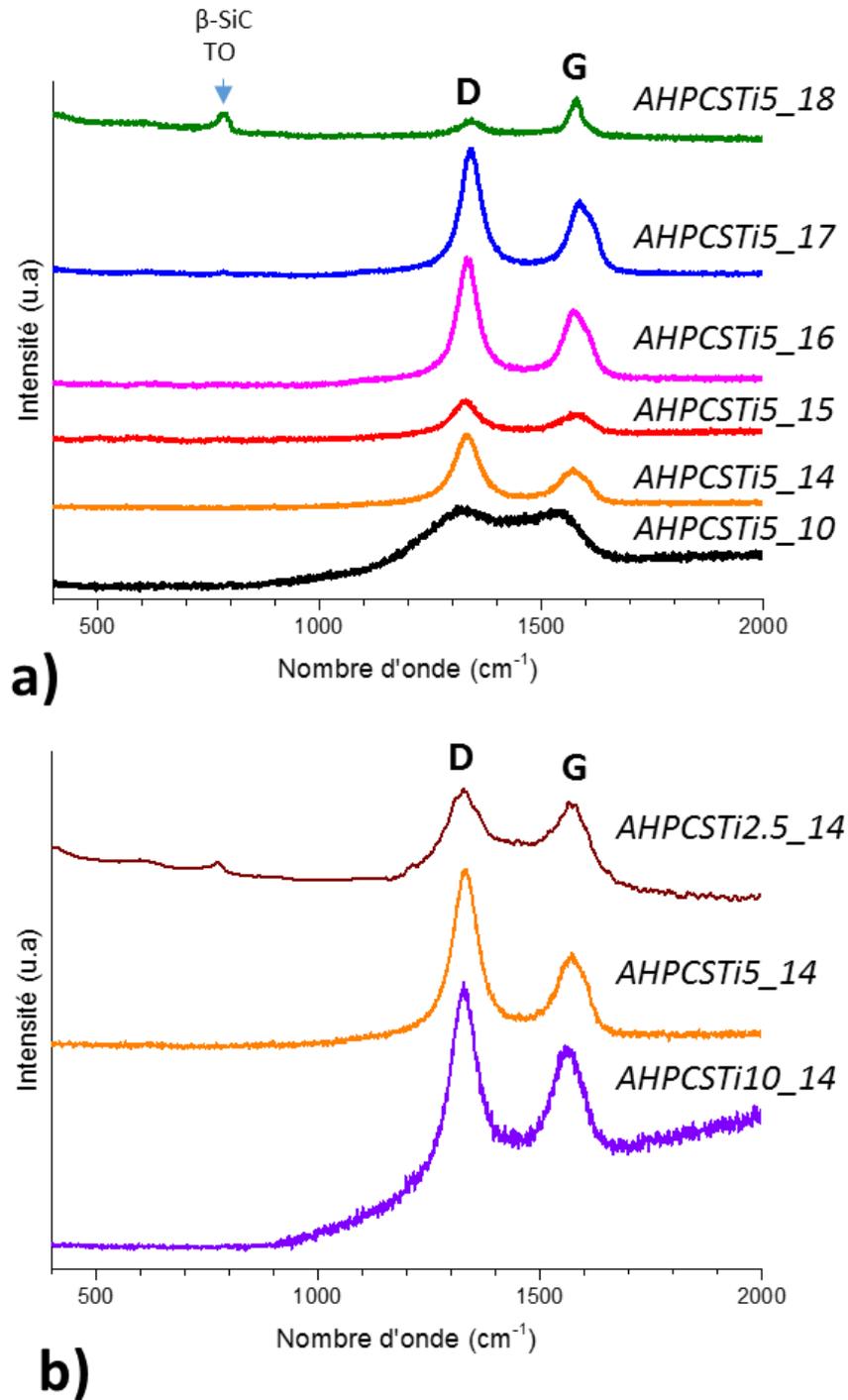


Figure III-19 : Spectres Raman des échantillons $AHPCSTi5_T$ ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$) (a) et des échantillons $AHPCSTiX_{14}$ ($X = 2.5, 5$ et 10) (b)

Les spectres des échantillons reportent les bandes D et G à 1355 et 1590 cm^{-1} , respectivement. Le mode D est causé par une structure désordonnée dans les systèmes carbonés hybrides sp^2 . Par conséquent, les échantillons plus désordonnés devraient présenter des intensités de bande D plus élevées. Considérant que la bande G est caractéristique du carbone hautement ordonné (= graphite), le rapport de l'intensité intégrée de la bande D à

celle de la bande G ($I(D)/I(G)$) est un bon indicateur de la cristallinité de l'échantillon. On voit clairement sur la Figure III-19a que ce rapport diminue avec l'augmentation de la température confirmant que le carbone s'organise dans le matériau avec l'augmentation de la température. Après pyrolyse à $1800^\circ C$, on observe l'apparition d'une (β -SiC ; TO 792 cm^{-1}) des deux (β -SiC ; TO 792 cm^{-1} et LO : 970 cm^{-1}) bandes caractéristiques du SiC [25]. Lorsqu'on trace les spectres Raman pour les échantillons **AHPCSTi10_14** et **AHPCSTi2.5_14**, cette bande apparaît déjà dans le spectre Raman de l'échantillon **AHPCSTi2.5_14** ce qui tend à confirmer que l'augmentation de la fraction volumique de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) favorise la cristallisation de la phase β -SiC. Par ailleurs, le rapport de l'intensité intégrée de la bande D par rapport à celle de la bande G ($I(D)/I(G)$) tend à diminuer avec la diminution du rapport Si/Ti ce qui montre que le carbone libre présent dans le matériau est de plus en plus ordonné avec la diminution du rapport Si/Ti. Les bandes caractéristiques des phases TiN (TO = 450 cm^{-1}) et TiC (TO = 585 cm^{-1}) [26] ont des intensités trop faibles en comparaison de bandes D et G du carbone libre et sont donc difficilement observables ici.

Cette étude structurale a mis en évidence l'évolution structurale des céramiques amorphes formées à $1000^\circ C$ vers un système composite à matrice amorphe puis cristallisée au sein duquel la composition des phases évolue de façon significative pour tendre vers des composites carbures. Cela nous a conduits à réaliser des analyses élémentaires des matériaux afin de notamment suivre l'évolution des teneurs en azote et carbone des matériaux au cours de l'élévation de la température de traitement thermique entre 1000 et $1800^\circ C$.

II.3.3. Évolution de la composition chimique des matériaux entre 1000 et $1800^\circ C$

Comme précédemment, l'analyse élémentaire de ces poudres céramiques est effectuée en première approximation par EDX. Les valeurs obtenues en fonction de la température pour les céramiques uniquement issues de l'échantillon **AHPCSTi5**, sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau III-5). Tout d'abord, ces mesures confirment nos observations basées sur les données d'ATG-HT, de RMN solides, et de DRX. L'azote disparaît progressivement des matériaux avec l'élévation de la température entre $1400^\circ C$ et $1800^\circ C$. Il apparaît même que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) que nous avons défini précédemment s'assimile plutôt à une phase TiC après pyrolyse à $1800^\circ C$ puisque la teneur en azote de l'échantillon **AHPCSTi5_18** est nulle. On a donc obtention d'un composite TiC/SiC d'après les mesures EDX même si ces dernières semblent sous-évaluer la teneur en carbone puisqu'une composition chimique $Si_{1.0}Ti_{0.4}C_{1.1}$ est calculée.

Tableau III-5 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **AHPCSTi5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

Échantillons	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Si/Ti
AHPCSTi5_10	16	37	27	12	7	3,9
AHPCSTi5_14	16	38	31	11	4	4,1
AHPCSTi5_15	22	44	29	3	3	3,4
AHPCSTi5_16	33	46	20	0	1	2,4
AHPCSTi5_18	36	44	20	0	1	2,0

Des mesures des teneurs en azote et en oxygène de ces matériaux ont été réalisées à l'aide d'un analyseur N, O et H (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Analyses élémentaires par analyseur NOH des échantillons **AHPCSTi5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

Échantillons	N (m%)	O (m%)
AHPCSTi5_10	14,0	3,6
AHPCSTi5_14	14,4	2,8
AHPCSTi5_15	9,4	2,0
AHPCSTi5_16	1,3	0,7
AHPCSTi5_17	0,9	0,4
AHPCSTi5_18	0,6	0,1

Bien que des différences plus ou moins importantes existent dans le dosage de l'azote, on observe une stabilité de la teneur en azote des matériaux jusqu'à 1400°C ce qui confirme les données d'ATG-HT et de RMN à l'état solide. Au-dessus de 1400°C (**AHPCSTi5_14**), un appauvrissement brutal en azote est alors observé quand les composites sont soumis à une température de 1600°C (**AHPCSTi5_16**) conformément aux prédictions faites précédemment. On peut donc affirmer que l'on forme des nanocomposites TiC/SiC avec une très faible teneur en azote après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSTi5_18**). Bien que le dosage du carbone n'ait pas été réalisé, ces matériaux contiennent du carbone libre. Ce changement compositionnel au-dessus de 1400°C influe sur la masse volumique des matériaux obtenus à 1600 (**AHPCSTi5_16**) et 1800°C (**AHPCSTi5_18**) comme le montre le Tableau III-7. En raison de la présence de carbone libre, nous n'avons pas déterminé la fraction volumique de TiC dans la matrice SiC.

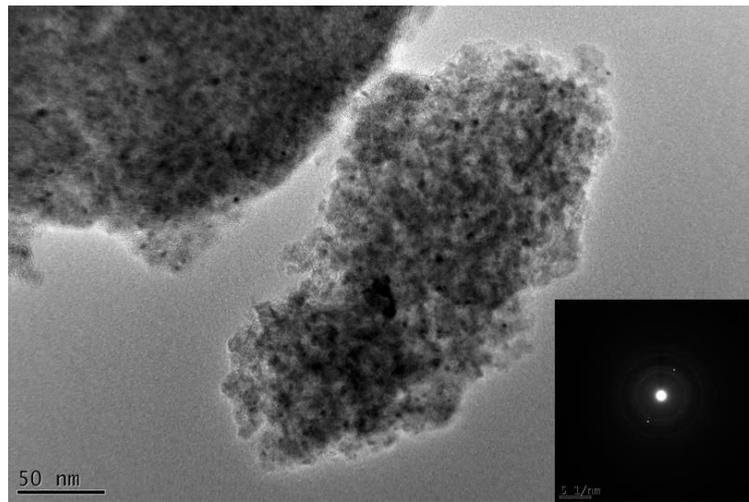
Tableau III-7 : Évolution des masses volumiques des échantillons **AHPCSTi5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$)

Échantillons	Masse volumique (g/cm ³)
AHPCSTi5_10	2,31
AHPCSTi5_14	2,54
AHPCSTi5_16	3,24
AHPCSTi5_18	3,35

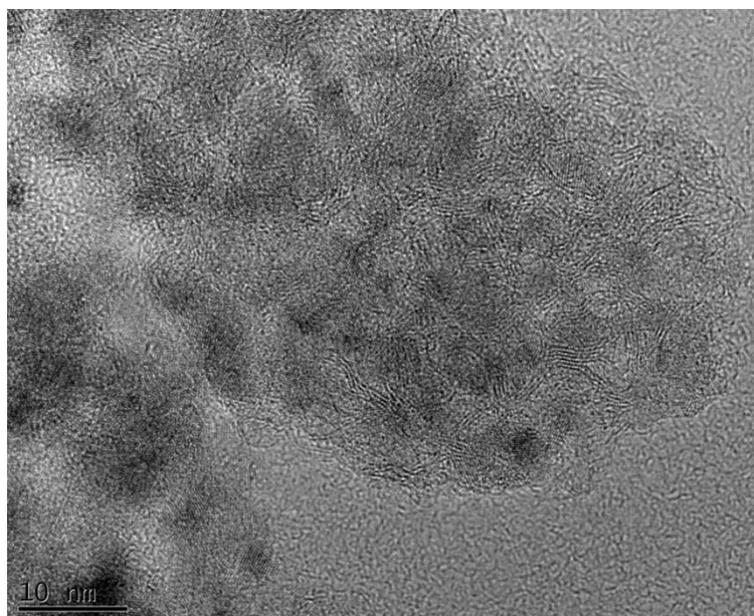
II.3.4. Observation locale de la structure des matériaux par microscopie électronique en transmission (MET)

Nous avons vu précédemment que des changements structuraux et compositionnels importants s'opéraient au-dessus de 1400°C. Nous avons donc réalisé des observations des échantillons **AHPCSTi5_14** (Figure III-20), **AHPCSTi5_15** (Figure III-21) et **AHPCSTi5_18** (Figure III-22) par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'obtenir des informations structurales à l'échelle de quelques nanomètres et d'accéder à des informations sur les défauts, déformations, limites des grains, inclusions, précipités et germes de nouvelles phases.

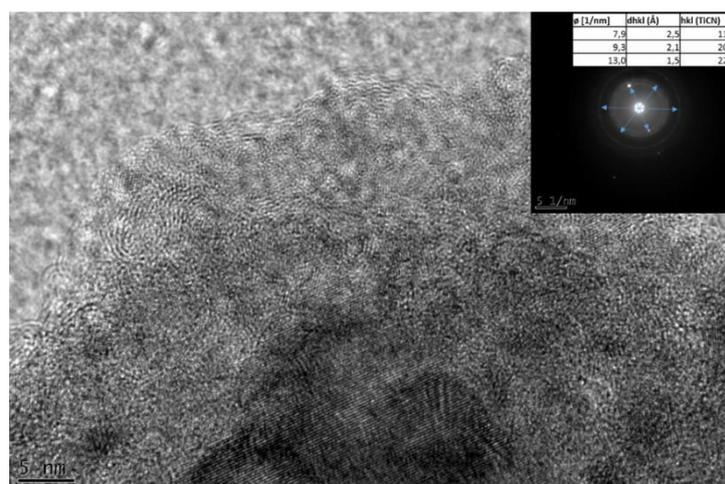
L'échantillon **AHPCSTi5_14** présente une structure très contrastée constituée d'inclusions nanométriques distribuées de façon assez homogène dans une matrice sans organisation particulière (Figure III-20a). L'analyse structurale par diffraction des électrons en aire sélectionnée (DEAS) de la zone sélectionnée présente majoritairement des anneaux diffus caractéristiques d'une structure peu cristallisée. Cette structure est caractéristique d'une structure nanocomposite. L'analyse structurale à plus fort grossissement (Figure III-20 b et c) montre la coexistence de nanocristaux et d'empilement de couches généralement appelées unités structurales de base (USB) dans les matériaux carbonés et qui sont par conséquent caractéristiques de carbone sp^2 turbostratique avec une distance interfrange (002) de 3,4 Å. Ces nanocristaux et USB sont distribués dans une matrice amorphe. L'analyse structurale par DEAS de la zone sélectionnée sur la Figure III-20c met en évidence principalement des anneaux diffus confirmant le faible degré de cristallinité des nanocristaux bien qu'il permette tout de même d'indexer les plans (111), (200) et (220) d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$).



(a)



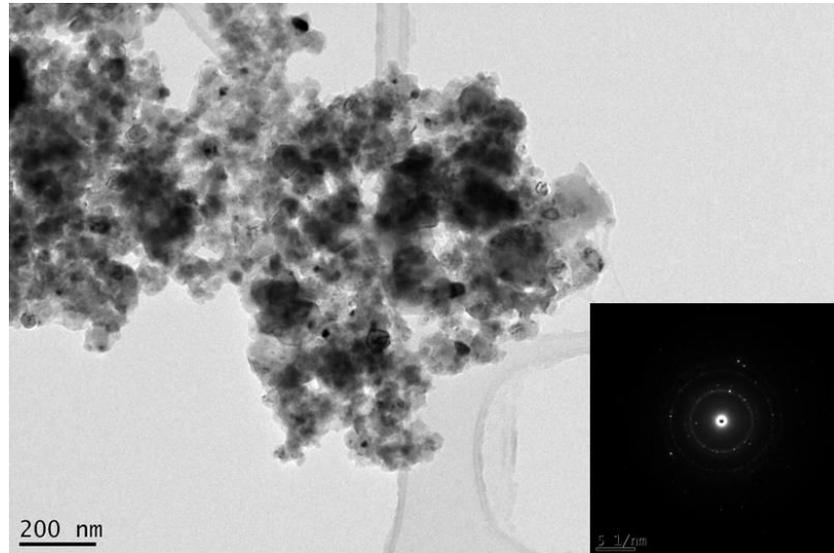
(b)



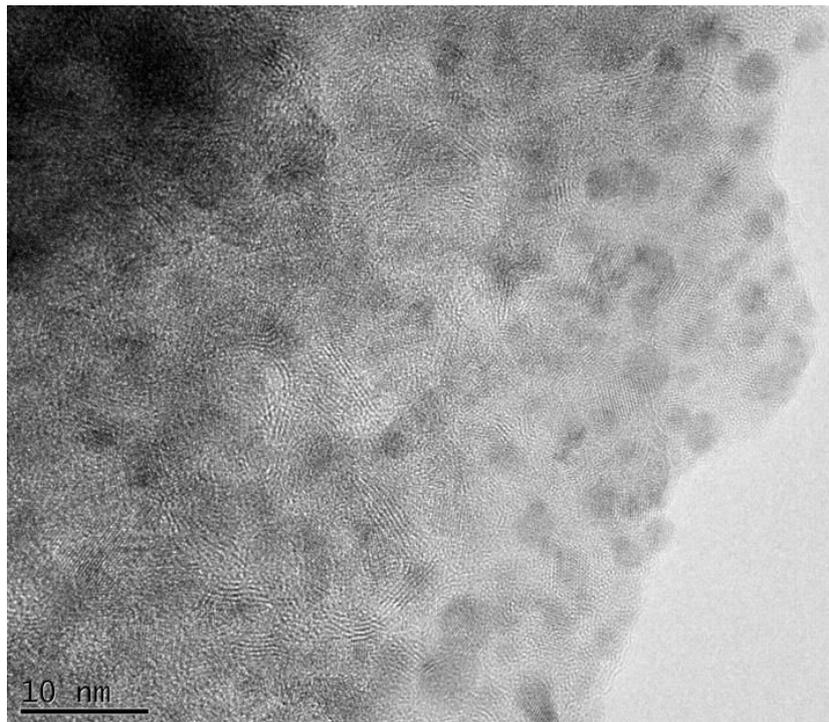
(c)

Figure III-20 : Images MET de la céramique dérivée de l'**AHPCSTi5** pyrolysé à 1400°C sous argon et clichés de diffraction électronique associés de la zone étudiée dans les figures (a) et (b)

Après un traitement thermique à 1500°C (**AHPCSTi5_15**), l'image MET à faible grossissement (Figure III-21a) montre une structure assez similaire à celle identifiée dans l'échantillon **AHPCSTi5_14** mais le cliché de diffraction électronique associé met en évidence une cristallinité plus prononcée de l'échantillon comme démontré par DRX.



(a)



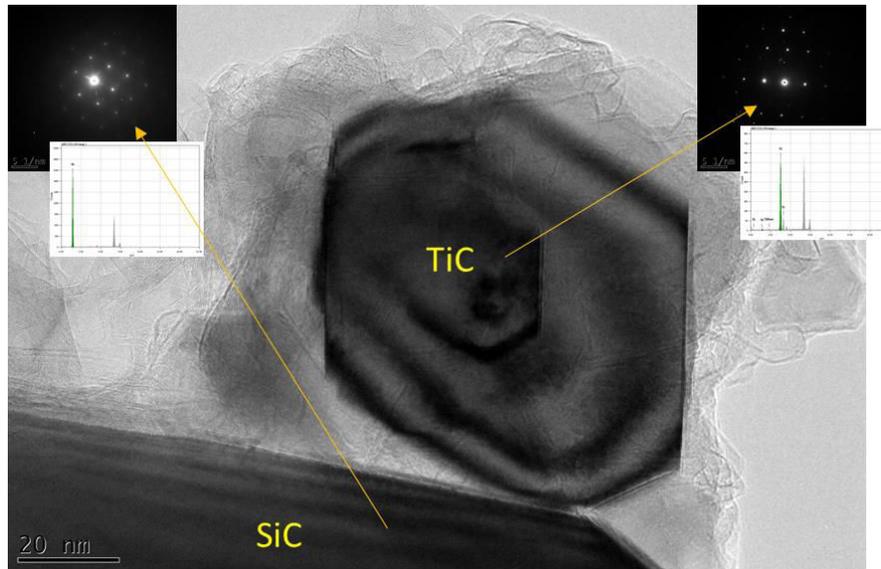
(b)

Figure III-21 : Images MET de la céramique dérivée de l'**AHPCSTi5** pyrolysé à 1500°C sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)

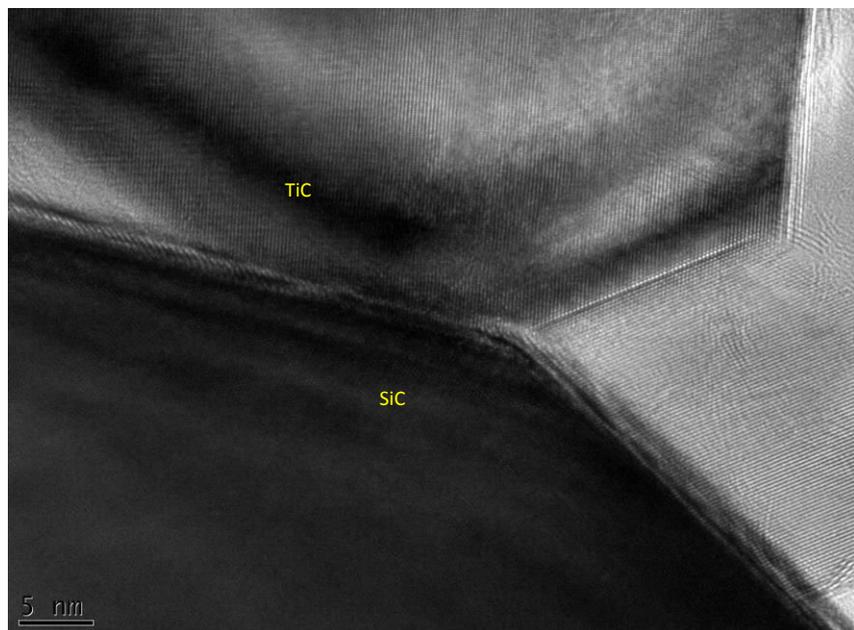
L'image à fort grossissement (Figure III-21b) montre des nanocristaux de taille moyenne de 5-8 nm et des USB qui semblent plus continues et contenir plus de plans (002) empilés. Ces

nanocristaux sont toujours répartis de façon homogène dans une matrice qui est localement amorphe contrairement à ce qu'indiquait la DRX.

Confirmant les changements observés à l'aide des techniques de caractérisation précédentes à partir d'un traitement thermique à $1600^\circ C$, l'analyse MET de l'échantillon **AHPCSTi5_18** met en lumière la cristallinité prononcée du matériau (Figure III-22)



(a)



(b)

Figure III-22 : Image MET de la céramique dérivée de l'AHPCSTi5 pyrolysé à $1800^\circ C$ sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)

Les clichés de diffraction électronique (Figure III-22a) mettent en évidence la présence de 'spots' très distincts et la co-existence de nanocristaux de TiC d'un diamètre moyen de 80 nm et de cristaux de SiC qui peuvent atteindre localement 200 nm. On est donc toujours en

présence d'une structure type nanocomposite, mais cette fois fait d'une nanophase et d'une matrice cristallisés, dans laquelle des nanocristaux de TiC sont entourés de cristaux de SiC. La présence de rubans de carbone est observée.

II.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C

La modification d'un polycarbosilane commercial (AHPCS) par le TDMATi a été étudiée en vue d'élaborer des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C en suivant la stratégie de synthèse mise en œuvre lors de nos travaux conduits sur les nanocomposites TiN/Si₃N₄ par modification de polysilazane par ce même TDMATi [2,27,28]. La réaction entre l'AHPCS et le TDMATi entraîne la formation de ponts $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) et d'unités $-Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$ qui tendent à augmenter le degré de réticulation des polymères obtenus jusqu'à un certain rapport atomique Si/Ti ($Si/Ti = 5$) à partir duquel la proportion de groupements de fin de chaîne $Ti(N(CH_3)_2)_x$ augmente dans la structure du polymère. L'étude de la pyrolyse des polymères synthétisés selon différents rapports atomiques Si/Ti et du comportement à haute température des céramiques dérivées de ces polymères a montré que ce rapport influençait le rendement céramique des polymères ainsi que la structure et la composition (environnement chimique autour de Si notamment) des composites jusqu'à 1400°C. A cette température, des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C (avec une faible présence d'oxygène) sont obtenus. L'élévation de la température au-dessus de 1400°C impose des changements compositionnels et structuraux en raison de réactions de carbo-réduction des phases oxydes (minoritaires) et nitrures/carbonitrures (majoritaires) présents dans les nanocomposites. Ces réactions conduisent à une décomposition thermique des nanocomposites par libération de différentes espèces gazeuses telles que le diazote pour conduire à des nanocomposites TiC/SiC contenant du carbone libre et une faible teneur en azote après pyrolyse à 1800°C.

Comme précisé dans l'introduction générale et en introduction de ce chapitre, l'objectif final de notre travail est de préparer ces nanocomposites sous forme d'objets massifs. Deux stratégies s'offrent à nous :

- 1) Pressage des polymères puis pyrolyse aux températures définies dans ce chapitre
- 2) Pyrolyse des polymères directement sous forme de poudres céramiques amorphes puis frittage

Les travaux mettant en œuvre ces deux stratégies sont décrits dans le chapitre 5. Cependant, nous devons préciser que la stratégie 1 n'a pu être appliquée sur les polymères présentés précédemment. En effet, le pressage de polymères impose que ceux-ci soient solides ce qui n'est pas le cas des échantillons **AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5** (bien que nous

ayons pu, pour certains d'entre-eux, entreprendre de la RMN à l'état solide). Ceci est dû à un degré de réticulation insuffisamment important et/ou la présence de groupements de fin de chaîne dans la structure des polymères qui jouent le rôle de plastifiants. Dans ce contexte, la seconde partie de ce chapitre étudie l'ajout de bore aux polymères synthétisés précédemment à l'aide d'un borane pour former des polymères au degré de réticulation adapté au procédé de pressage à chaud. Lors d'une étude précédente [3] nous avons en effet démontré que ce borane, par réaction avec les groupements allyles de l'AHPCS (= hydroboration), augmentait assez sensiblement le degré de réticulation de ce dernier par formation de liaisons pontées à base de carbone entre le silicium de l'AHPCS et le bore du borane. Ce choix a été dicté également par le fait que le bore soit un agent de frittage du SiC [29] que nous obtenons à haute température et qu'il devrait de surcroît améliorer la consolidation de nos matériaux par frittage.

III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C

L'incorporation de bore à l'échelle moléculaire dans des polycarbosilanes voire même des polysilazanes via leur réaction avec un complexe (acide-base) de Lewis tel que le diméthylsulfure de borane (BDMS) permet d'améliorer leurs degrés de réticulation à travers des réactions d'hydroboration. C'est ce que notre groupe a démontré récemment [3,14,30].

En général, l'hydroboration est une réaction chimique consistant à faire réagir un alcène avec du borane et est souvent suivie d'une oxydation afin de former un composé alcool anti-Markovnikov [31]. Le borane se trouve sous sa forme dimérique, le diborane, lui permettant ainsi de réduire son électrophilie. Cependant, le borane peut se trouver à l'état de complexe dans un solvant ; un doublet non liant est alors créé entre une espèce donneuse d'électron (oxygène, azote) et la lacune du bore. Même complexé, le borane reste un puissant acide de Lewis du fait de son orbitale p vacante. Ce type de complexe est généralement utilisé pour les synthèses chimiques avec les alcènes. Dans un premier temps s'effectue la dissociation du complexe borane/base de Lewis [32]. Le borane est capable de mettre en jeu toutes ses liaisons B-H et peut donc réagir trois fois. La sélectivité du borane lors de la première addition peut être faible, les additions suivantes sont en revanche plus fortes par l'encombrement stérique plus important. L'hydroboration de simples alcènes mène majoritairement à l'obtention de produits anti-Markovnikov. La création des liaisons C-H et B-C se produit sur la même face de l'alcène, en passant par un état de transition comme indiqué dans la Figure III-23 .

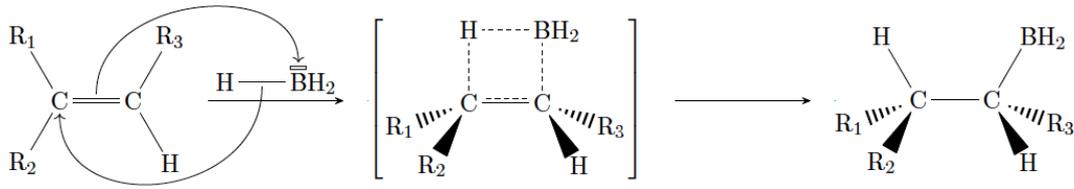


Figure III-23 : Réaction d'un alcène asymétrique avec du borane menant à la formation de liaisons C-H et B-C, le borane se fixant sur le carbone le moins substitué.

Dans l'état de transition, le bore présente une légère charge négative, tandis que le carbone supporte une légère charge positive. Cette charge positive partielle est mieux supportée par le carbone le plus substitué et le borane préfère se fixer sur le carbone le moins substitué, mais ceci n'est pas une règle absolue. En effet, les alcènes comportant des groupes accepteurs d'électrons peuvent mener à l'obtention d'une grande proportion de produits Markovnikov [33].

Dans le cas de la préparation de précurseurs de la phase Si-B-C-N, Riedel *et al.* se sont intéressés à cette réaction d'hydroboration sur le dichloro(méthyl)(vinyl)silane, en utilisant le BDMS dans le toluène [34]. Il apparaît que les deux premières additions se font sur le carbone en position α par rapport au silicium pour les raisons explicitées précédemment, mais que la troisième addition se fait préférentiellement sur le carbone en position β pour des raisons d'encombrements stériques autour du bore.

Dans la présente étude, deux séquences sont envisageables pour additionner le bore sur les polymères précédemment étudiés :

- 1) Additionner le BDMS sur l'AHPCS ayant déjà réagi avec TDMATi (polymères étudiés dans la 1^{ère} partie).
- 2) Additionner le BDMS d'abord sur l'AHPCS puis modifier le polymère obtenu avec TDMATi.

Nous avons vu dans la première partie que le TDMATi catalysait les réaction d'hydrosilylation ce qui transforme les unités $Si-CH_2-CH=CH_2$ en motifs $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$ et/ou $-CH_2-CH(Si)-CH_3$ selon que l'hydrosilylation se fait en position β ou γ du Si de l'AHPCS. Dans ces conditions, le borane n'a plus aucune possibilité de réagir si l'hydroboration se fait sur les polymères **AHPCSTiX** (avec $X = 2,5, 5$ et 10) étudiés précédemment (voie 1)). La seconde stratégie (voie 2)) a donc été privilégiée. Dans cette étude, nous avons d'abord fixé un rapport Si/B de 30 qui rend compte d'une hydroboration 'théoriquement' totale et qui permet d'aboutir à un polymère solide jaune pâle dénommé **AHPCSB30** [3]. Ensuite, nous avons mis en œuvre la synthèse des polymères décrite précédemment en fixant un rapport atomique Si/Ti de 5. Le polymère **AHPCSB30Ti5** est alors synthétisé. Les matériaux ont été caractérisés à chaque étape de leur élaboration : au niveau du polymère, de la céramique amorphe et du nanocomposite.

III.1. Synthèse et caractérisation des polymères

Une caractérisation par spectroscopie IRTF a tout d'abord été réalisée et comparée au polymère de référence (Figure III-24).

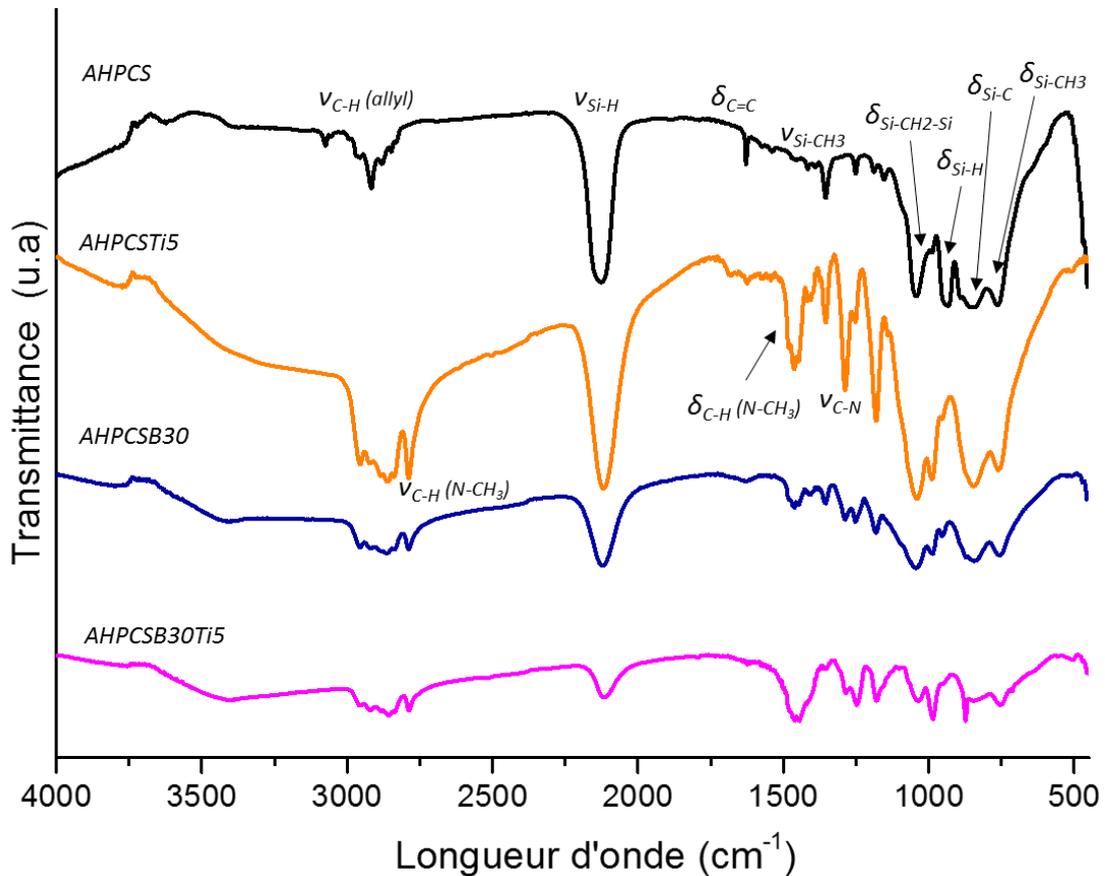


Figure III-24 : Spectres IRTF des échantillons AHPCS, AHPCSB30, AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5

Tout d'abord, l'incorporation de bore dans l'AHPCS pour former le polymère **AHPCSB30** entraîne, comme attendu, la disparition des bandes associées à la double liaison du groupement allyle de l'AHPCS (1630 cm^{-1} et 3080 cm^{-1}) via des réactions d'hydroboration. Il est toutefois difficile d'identifier les bandes attribuées aux unités $SiCH_2C$ résultant de l'hydroboration et la signature d'une coordination planaire trigonale du bore lié à trois atomes de carbone, attendue à 1181 cm^{-1} , est aussi difficile à identifier en raison d'une bande déjà présente dans l'AHPCS, qui correspond à cette position. Après incorporation du titane pour former le polymère **AHPCSB30Ti5**, le spectre IRTF est très proche de celui de l'échantillon **AHPCSTi5** et une discussion identique peut être tenue (voir première partie). En effet, dans les deux échantillons, nous devons observer une disparition des groupements allyles par hydroboration (**AHPCSB30Ti5**) et par hydrosilylation (**AHPCSTi5**) et donc formation d'unités $-CH_2-CH_2-CH_2-$ et/ou $-CH_2-CH-CH_3$. En outre, des fonctions amines sont introduites dans les deux échantillons en raison de l'ajout de TDMATI sur l'AHPCSB30 (**AHPCSB30Ti5**) et

l'**AHPCS (AHPCSTi5)**. Dans ce contexte, les deux spectres présentent deux bandes à 2800 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} caractéristiques de l'incorporation de fonctions amines dans le polymère. Pour compléter notre étude et bien que nous nous attendions à des réponses similaires, des analyses par spectroscopie RMN ^{29}Si et du ^{13}C à l'état solide ont été réalisées sur l'échantillon **AHPCSB30Ti5** (Figure III-25).

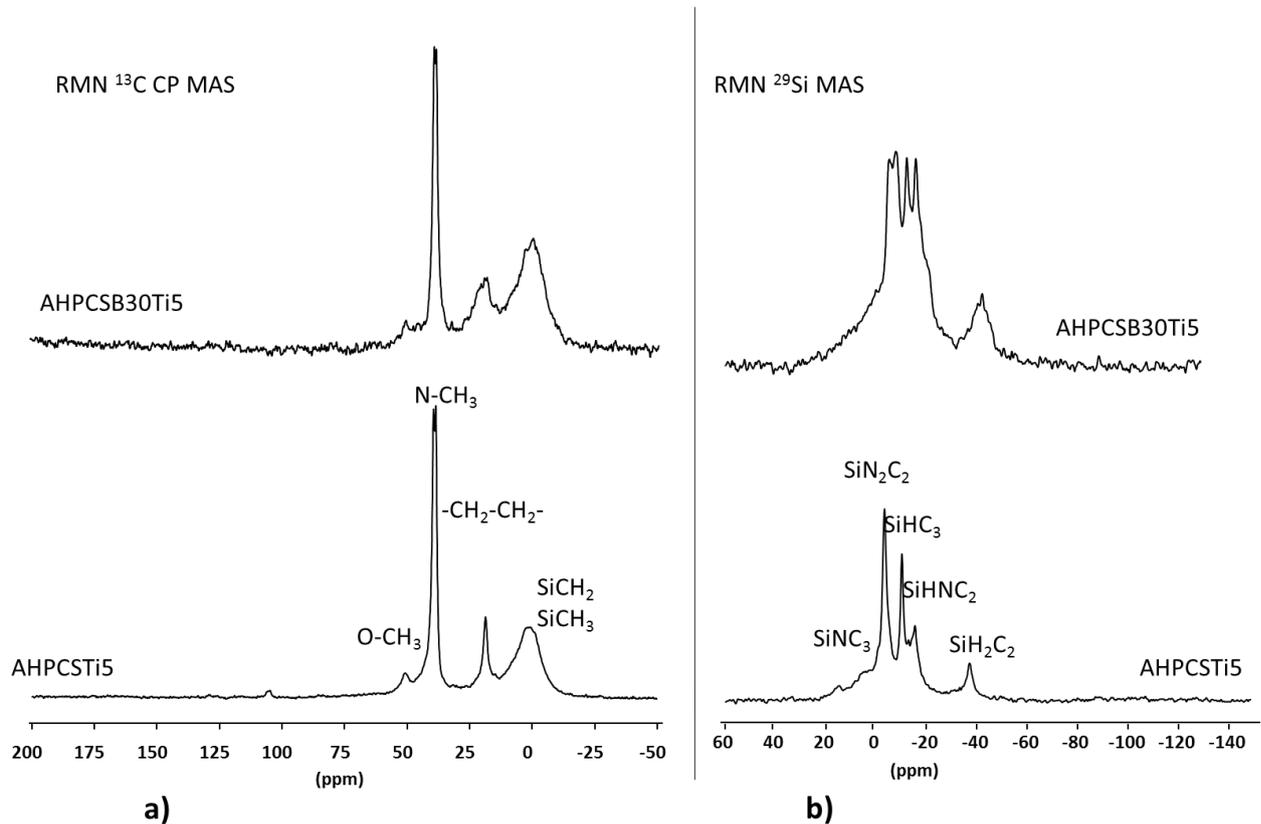


Figure III-25 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone et silicium (^{13}C et ^{29}Si) des échantillons **AHPCSTi5** et **AHPCSB30Ti5**

En RMN ^{13}C , peu de différences sont observables entre les spectres des échantillons **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSTi5** étudié dans la première partie et rappelé ici: les signaux des groupes allyles ($-CH_2-CH=CH_2$) attendus autour de 135 et 115 ppm ne sont plus observés confirmant les réactions d'hydroboration (ces signaux ne sont plus visibles dans le polymère **AHPCSB30**, voir Figure III-26) tandis que ceux correspondant au carbone dans $-Si-CH_2-CH(B)-CH_3$ et $-Si-CH_2-CH_2-CH_2B$ apparaissent probablement dans le large signal de 15 à 30 ppm [3]. Le large signal principal de -10 à 8 ppm peut être attribué aux environnements $Si-CH_3$ et $Si-CH_2-$ alors que le signal à 50 ppm attribué à $-OCH_3$ est toujours présent. Le signal à 39 ppm correspond aux unités NCH_3 pontant le silicium dans la chaîne AHPCS et le titane selon la réaction impliquant les groupements SiH de l'**AHPCS** et $N(CH_3)_2$ du **TDMATi** comme déjà discuté pour l'**AHPCSTi5**. Il faut cependant préciser que la proportion d'environnements $Si-$

$CH_3/Si-CH_2$ -et $-Si-CH_2-CH(B \text{ ou } Si)-CH_3$ et $-Si-CH_2-CH_2-CH_2B$ (ou Si) a l'air plus importante en présence de bore ce qui est sans doute un effet d'une réticulation plus importante (transfert CP plus efficace). Le spectre RMN ^{29}Si de l'**AHPCSB30Ti5** présente des signaux sensiblement plus larges que pour l'échantillon **AHPCSTi5** ce qui confirme une réticulation plus importante.

La Figure III-26 reporte les spectres RMN de l'**AHPCSB30** à l'état solide ^{13}C et ^{29}Si pour illustrer les discussions précédentes [3].

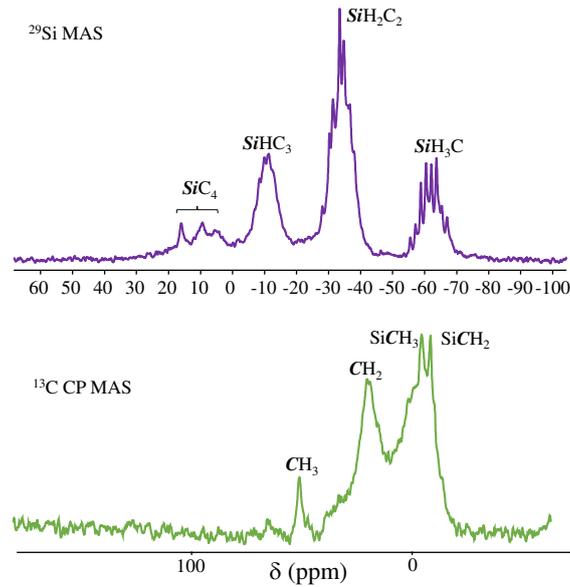


Figure III-26 : Spectres RMN solide du ^{29}Si et ^{13}C d'**AHPCSB30** [3]

Une analyse complémentaire a été réalisée par RMN solide du bore ^{11}B (Figure III-27).

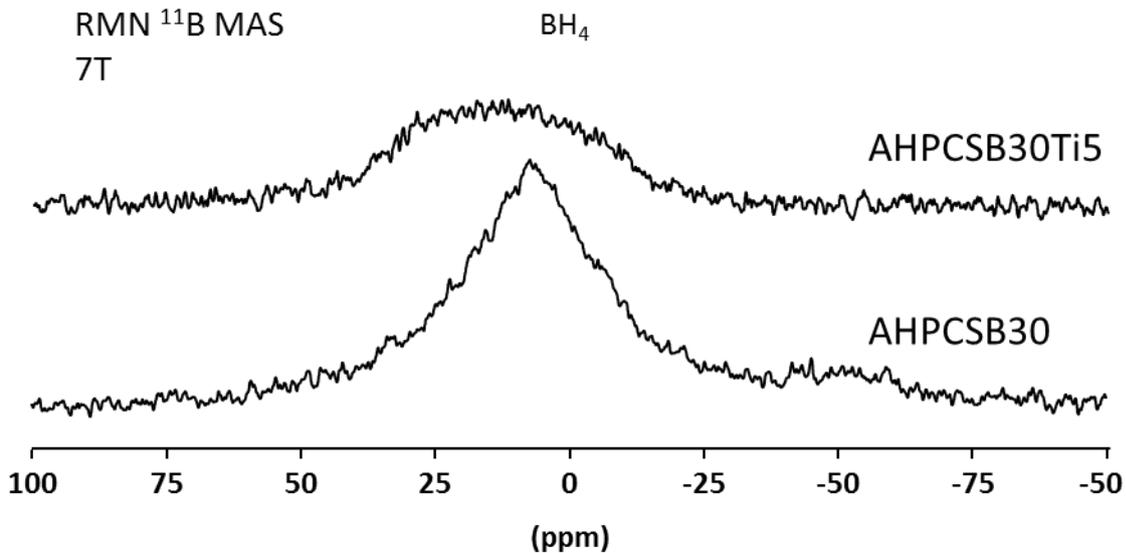


Figure III-27 : Spectres RMN solide autour du noyau bore (^{11}B) des échantillons **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**

Tout d'abord, les signaux sont larges en raison de l'hétérogénéité dans l'environnement chimique local autour du noyau du bore et les formes des lignes sont en outre perturbées par les interactions quadripolaires puisque ^{11}B est au spin 3/2. Dans notre précédente étude sur l'addition de bore sur l'AHPCS [3], nous avons suggéré, à travers le large signal centré à 5 ppm (spectre reproduit dans la Figure III-27), la présence de groupes BO_3 ($\delta_{iso} = 19$ ppm) et de groupes BO_4 ($\delta_{iso} = 0$ ppm) dans l'**AHPCSB30** bien que les analyses élémentaires aient montré que la teneur en oxygène était faible dans ce polymère (1,9 m%). Ceci est dû au fait que la teneur en bore soit également très basse (0,7 m%) dans ce polymère. Ce signal est encore plus large dans le polymère **AHPCSB30Ti5** (entre -20 ppm et 45 ppm) et est centré vers 11 ppm. Même si nous n'avons pas réalisé de déconvolution de signal, ce pic large rend également compte de la présence de groupes BO_3 et BO_4 . Il intègre d'autres signaux mais sa position ne correspond pas au déplacement chimique des environnements BC_3 , éventuellement dérivés des unités allyles, dont on sait qu'ils apparaissent dans la plage de 60 à 80 ppm dans les polysilazanes modifiés par le bore [35–36]. Les signaux liés aux environnements C_2BH ou CBH_2 , sont généralement observés entre 70 et 80 ppm [37–38]. Ce déplacement majoritaire vers 11 ppm pourrait être attribué à des liaisons BH_3C [3,39].

Au cours de leurs recherches sur un poly-(allylméthylsilazane) modifié au bore par RMN ^{11}B , Berger *et al.* observaient des signaux entre 5 et 30 ppm attribués à des unités de bore BN_3 à coordination trigonale et indiquaient que la présence de liaisons B-C est improbable [10]. On pourrait ainsi suggérer une distribution d'environnement BC_xN_{3-x} [9,10,35,40,41]. Dans une étude récente sur l'addition de bore sur des polysilazanes, nous avons montré que les simulations des spectres ^{11}B suggéraient la présence d'unités BN_3 ($\delta_{iso} = 31$ ppm, $C_Q = 2,9$ MHz), BCN_2 ($\delta_{iso} = 40$ ppm, $C_Q = 3,5$ MHz) et BC_2N ($\delta_{iso} = 55$ ppm, $C_Q = 4,0$ MHz) [38,42,43]. Par ailleurs, des déplacements chimiques d'unités telles que BN_2H , BNH_2 ou $BCNH$ ont été signalés comme se déplaçant respectivement à 28-31 ppm, 37-38 ppm et 39-43 ppm [38]. Nous ne pouvons donc pas exclure la présence d'environnements azotés autour du bore qui pourraient être formés suite à l'addition du TDMATi (qui contient des unités $N(CH_3)_2$) et la réaction de ces groupements avec les liaisons B-H qui pourraient subsister après addition du BDMS. De la diméthylamine serait alors libérée. Toutefois, la très faible proportion de bore - si on se réfère à la composition élémentaire de l'**AHPCSB30** (B = 0,7 m%) - indiquerait que la proportion d'azote autour du bore reste très limitée dans le polymère **AHPCSB30Ti5**.

Bien que les analyses élémentaires n'aient pas été réalisées pour ce polymère (la composition chimique de l'**AHPCSB30** est $Si_{1,0}B_{0,03}C_{1,6}H_{4,7}O_{0,3}$ ce qui correspond à 52,3 m% Si ; 0,7 m% B ; 35,2 m% C ; 8,8% H et 1,9 m% O), on peut considérer que l'addition préalable de bore sur l'AHPCS n'a pas perturbé la réactivité de l'AHPCS avec le TDMATi même si la présence de

bore semble offrir un moyen supplémentaire pour intégrer l'azote dans la structure du polymère.

III.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$)

Nous avons ensuite étudié le comportement à la pyrolyse du polymère par ATG sous argon (Figure III-28).

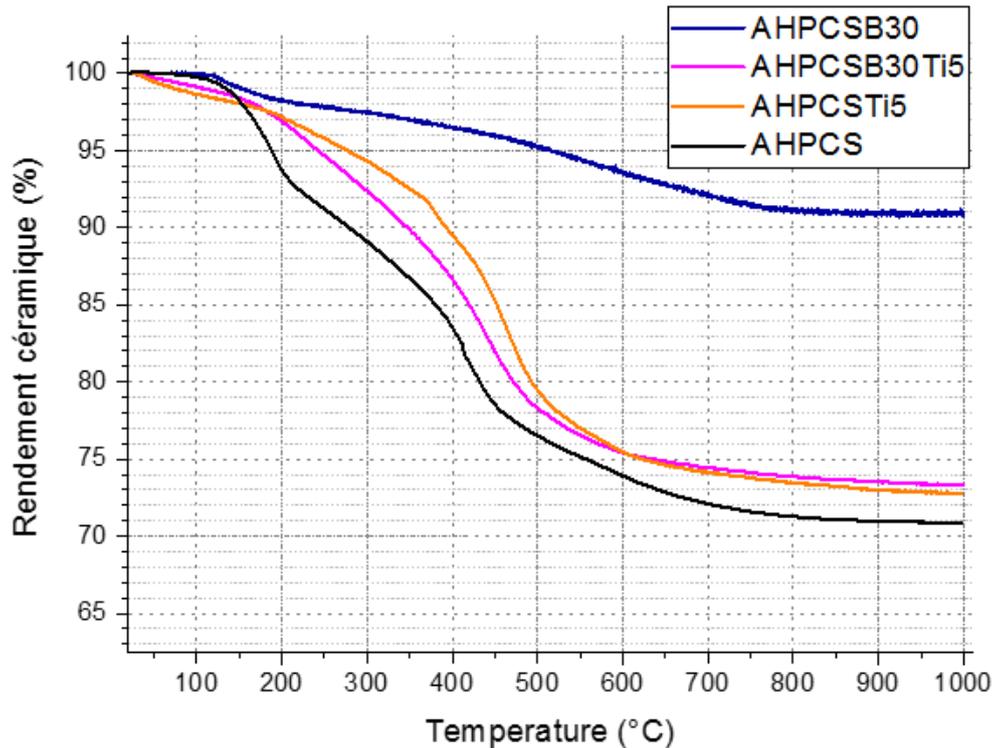


Figure III-28 : Courbes ATG de l'AHPCS et des polymères AHPCSB30, AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5

L'intérêt principal de l'ajout de bore à l'échelle moléculaire dans l'AHPCS via sa réaction avec le BDMS est l'augmentation du degré de réticulation du polymère obtenu et par conséquent, l'amélioration nette de son rendement céramique [39]. Dans la Figure III-28, on voit que le rendement céramique de l'AHPCSB30 a augmenté de 20% par rapport à l'AHPCS ce qui démontre la grande réactivité du BDMS avec l'AHPCS. Lorsqu'on additionne le TDMATi sur le polymère AHPCSB30 pour former le polymère AHPCSB30Ti5, le rendement céramique chute de façon significative (-18%). Son comportement thermique est même proche de celui de l'AHPCSTi5. Par ailleurs, les principaux gaz de sortie identifiés par spectrométrie de masse sont identiques, à savoir le dihydrogène, le méthane, l'éthane et la diméthylamine. Comme dans le cas du polymère AHPCSTi5, on peut dire que le facteur limitant le rendement céramique dans le polymère AHPCSB30Ti5 est la proportion de groupements de fin de chaîne de type $Ti(N(CH_3)_2)_x$. Il en ressort que l'hydroboration dans le polymère AHPCSB30Ti5 a une efficacité similaire à l'hydrosilylation dans le polymère AHPCSTi5 pour augmenter le degré de

réticulation et que le titane est principalement présent sous forme de groupements de fin de chaîne. Après pyrolyse à $1000^\circ C$, l'étude par RMN à l'état solide autour des noyaux B (^{11}B) et Si (^{29}Si) met en évidence un environnement autour du silicium identique entre les échantillons **AHPCSB30Ti5_10** (polymère **AHPCSB30Ti5** pyrolysé à $1000^\circ C$) et **AHPCSTi5_10** (polymère **AHPCSB30Ti5** pyrolysé à $1000^\circ C$) (Figure III-29). Il y a par contre des différences notables autour du bore si on compare les échantillons **AHPCSB30Ti5_10** et **AHPCSB30_10** (polymère **AHPCSB30** pyrolysé à $1000^\circ C$). Alors que le spectre de l'**AHPCSB30_10** présente une signature typique des environnements BC_x [3], le spectre de l'**AHPCSB30Ti5_10** est plutôt caractéristiques d'environnements BN_x [14], et/ou BO_x [3].

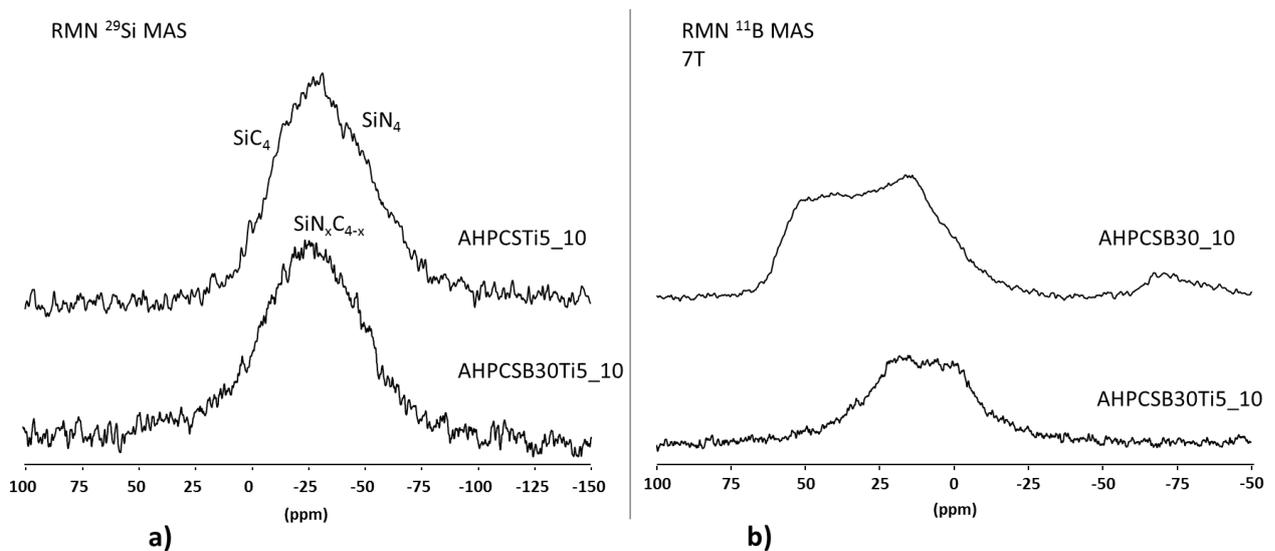


Figure III-29 : Spectres RMN solide autour des noyaux bore (a) et silicium (b) (^{11}B et ^{29}Si) des céramiques dérivées des échantillons **AHPCSTi5**, **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5** après pyrolyse à $1000^\circ C$ sous argon

Les analyses EDX de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** ont permis de déterminer une formule chimique $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{3.3}N_{1.6}B_{0.3}O_{0.2}$ et confirment la plus grande teneur en azote de cet échantillon comparativement à **AHPCSTi5_10** de formule chimique $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{1.7}N_{0.7}O_{0.3}$. Ce dernier a également une teneur en carbone nettement inférieure alors que le rapport atomique Si/Ti est identique dans les deux cas et proche de 5 comme fixé à l'échelle du polymère. Cette différence qui doit être confirmée par des analyses élémentaires plus précises de dosage de carbone et d'azote, difficile à expliquer tenant compte de la faible teneur en bore, aura des conséquences sur le comportement thermique à haute température qui est étudié dans la partie suivante.

III.3. Comportement haute température des matériaux ($1000 \rightarrow 1800^\circ C$)

Le comportement thermique de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** a été suivi par ATG à haute température (ATG-HT) jusqu'à $1800^\circ C$ sous argon (Figure III-30). Il est comparé aux

comportements thermiques des échantillons déjà étudiés précédemment (AHPCS_10 et **AHPCSTi5_10**) et à celui de l'échantillon **AHPCSB30_10**. Tous les échantillons sont stables jusqu'à 1400°C puis, comme attendu précédemment en considérant les résultats d'analyse élémentaire par EDX, la forte proportion de carbone et d'azote dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** induit des réactions de carbo-réduction qui provoquent une perte de masse entre 1400 et 1800°C très importante par rapport à tous les autres échantillons étudiés ici et en particulier, par rapport à l'échantillon **AHPCSTi5_10**.

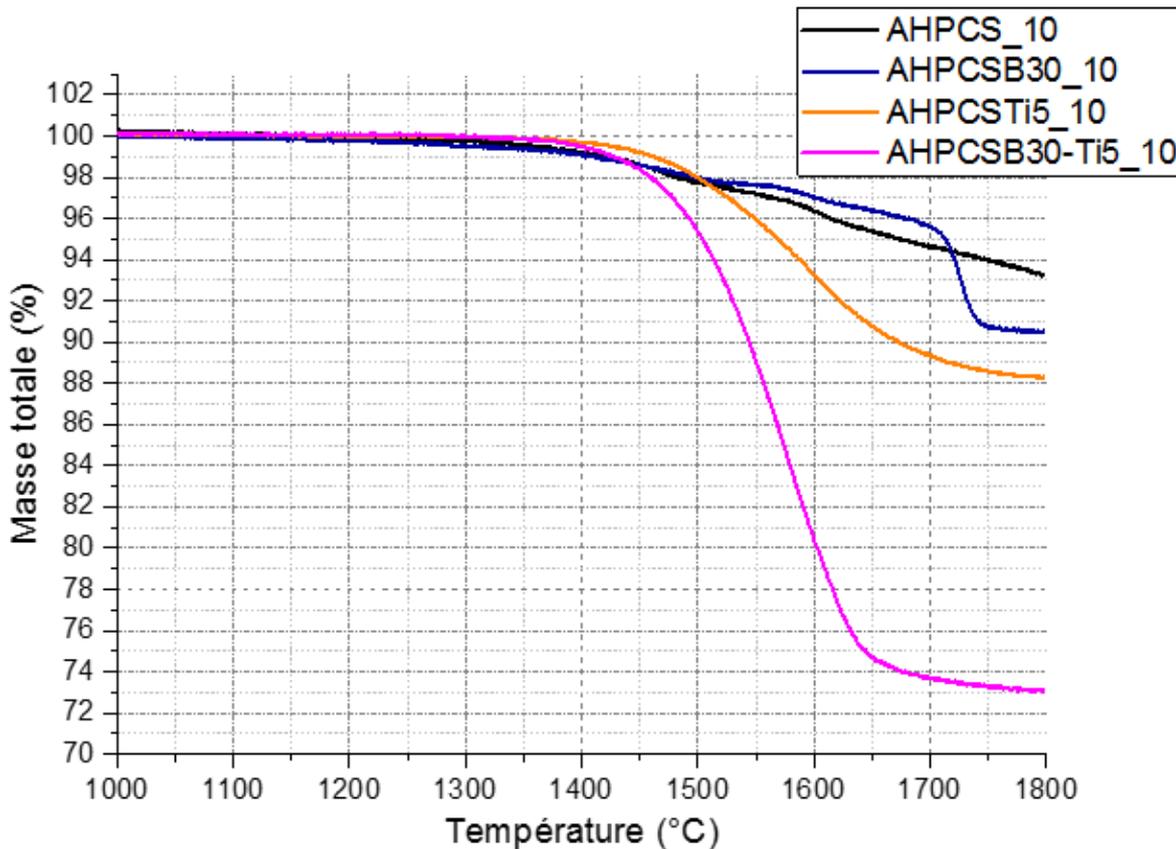


Figure III-30 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10, AHPCSB30_10, AHPCSTi5_10 et AHPCSB30Ti5_10

Nous avons alors suivi l'évolution structurale de ce matériau dans la gamme de température 1000-1800°C par DRX et spectroscopie Raman (Figure III-31).

On observe sensiblement les mêmes phénomènes avec ou sans l'insertion de bore par DRX (Figure III-31a). On note en particulier une cristallisation prononcée du matériau à partir de 1500°C (**AHPCSB30Ti5_15**) qui permet de distinguer un peu plus précisément les pics de diffraction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Fiche PDF : 00-042-1488) que dans le diffractogramme de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_14**. On identifie également les pics de diffraction de la phase β -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129). A partir de 1600°C (**AHPCSB30Ti5_16**), le pic à $2\theta = 34.1^\circ$ (101) rend compte de la présence de la phase α -SiC (Fiche PDF : 00-022-1317). Après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSB30Ti5_18**), deux

phases cristallines majoritaires sont observées: β -SiC (3C) et $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$). Il faut noter qu'aucune phase à base de bore n'est identifiée bien qu'il soit difficile de distinguer les pics DRX du carbure de bore B_4C de ceux du SiC. Contrairement aux échantillons dérivés de l'**AHPCSTi5** pyrolysés aux mêmes températures, le pic à $2\theta \sim 26^\circ$ attribué aux plans (002) du carbone sp^2 est absent ce qui tendrait à dire qu'il y a moins de carbone libre, en contradiction avec notre discussion précédente. Cependant, la spectroscopie Raman met bien en évidence la présence de carbone libre jusqu'à 1800°C (Figure III-31b). On observe également dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** la bande TO à 792 cm^{-1} caractéristique du β -SiC comme observé dans l'échantillon **AHPCSTi5_18**.

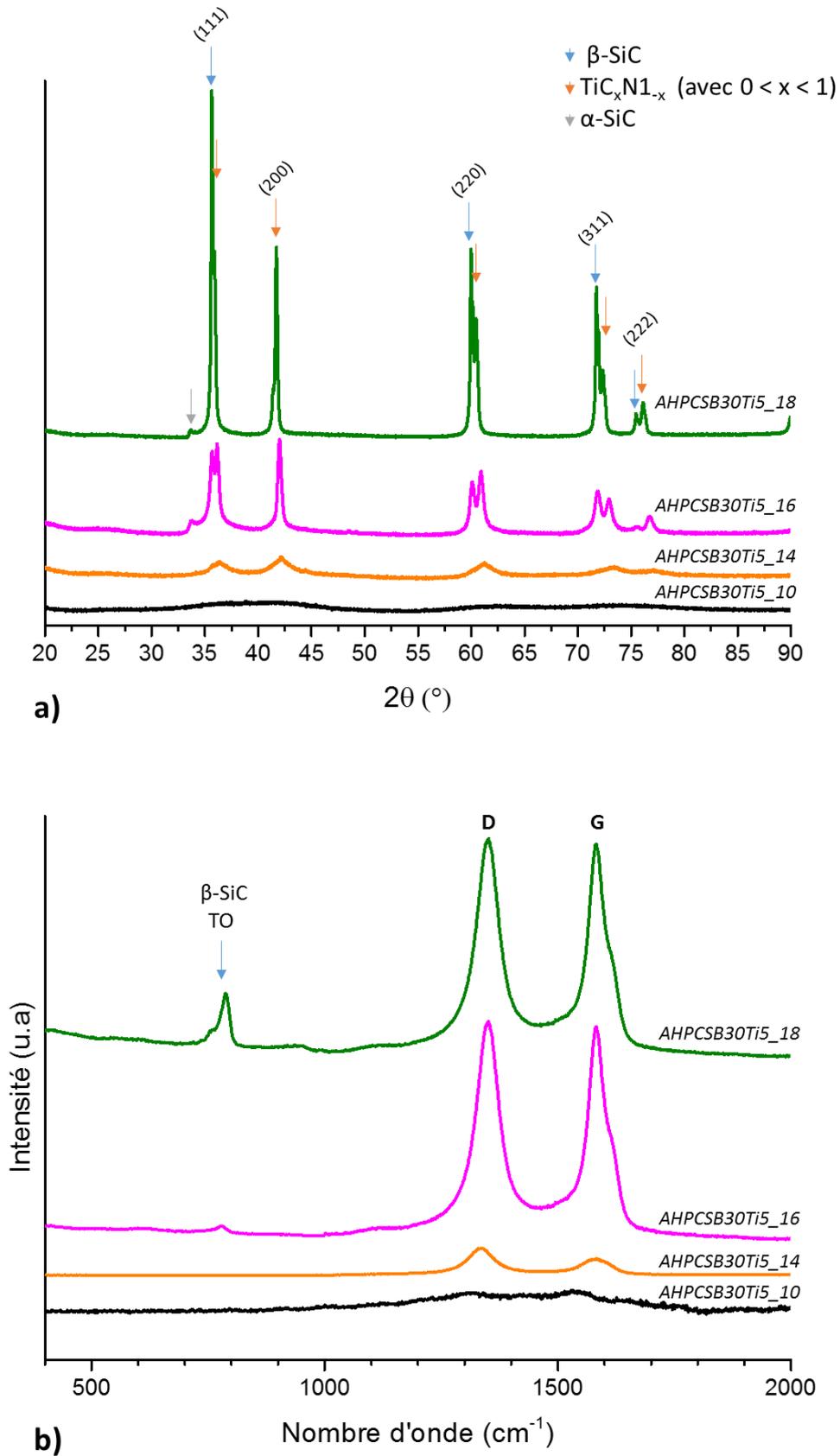


Figure III-31 : Diffractogrammes RX (a) et Raman (b) des échantillons AHPCSTi5B30_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

Nous avons représenté sur la Figure III-32, l'évolution de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) en fonction de la température de traitements thermiques en indiquant les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN et TiC.

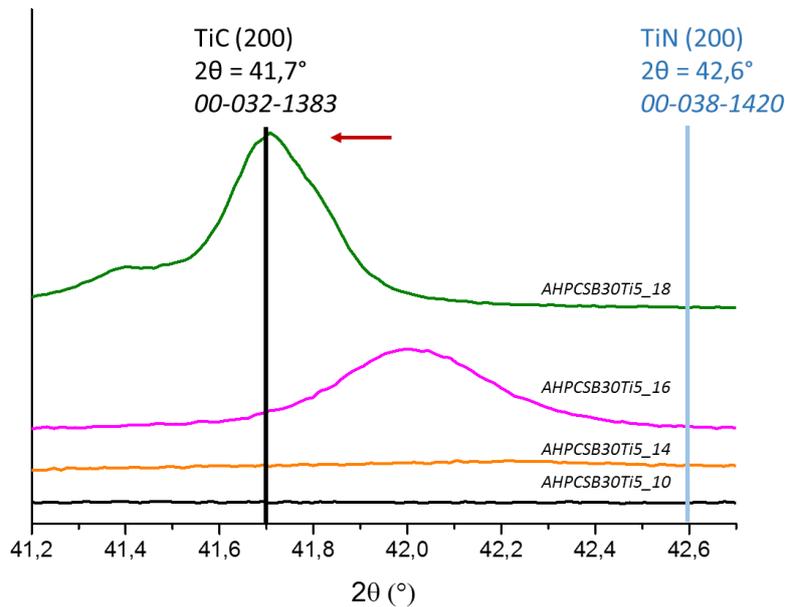


Figure III-32 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons **AHPCSTi5B30_T** ($T = 10, 14, 16, 18$)

On observe ici que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) est caractéristique de la signature de la phase TiC dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** conduisant ainsi à un matériau exempt d'azote et composé des phases TiC et SiC. Les échantillons caractérisés par DRX et spectroscopie Raman ont donc été étudiés par spectroscopie EDX. Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition (Tableau III-8).

Tableau III-8 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **AHPCSTi5_T** ($T = 10, 14, 16, 18$)

Echantillons	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	B (m%)	Si/Ti
AHPCSB30Ti5_10	12	26	36	20	3	3	3,7
AHPCSB30Ti5_14	14	29	35	16	3	3	3,5
AHPCSB30Ti5_16	15	32	36	11	3	3	3,6
AHPCSB30Ti5_18	10	49	38	0	0	3	8,4

La principale observation concerne l'importante perte d'azote entre 1400°C et 1800°C alors que le taux de carbone est stable. On peut confirmer que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)

s'assimile plutôt à une phase TiC après pyrolyse à 1800°C puisque la teneur en azote de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** est nulle. Comme attendu le taux d'oxygène diminue également avec l'élévation de la température de traitement thermique. A l'inverse, le taux de bore reste constant alors que la proportion de titane diminue assez nettement entre 1400 et 1800°C. Un nanocomposite TiC/SiC composé de phases secondaires carbone et bore est obtenu après pyrolyse à 1800°C. Sa formule chimique calculé à partir des résultats d'EDX est $Si_{1.0}Ti_{0.1}C_{1.8}B_{0.2}$ ce qui donne 70,8 m% de SiC, 10,6 m% de TiC, 14,8 m% de C libre et 3.8 m% de bore. Néanmoins, ces résultats doivent être confirmés plus précisément à l'aide des analyseurs NOH et C et de la technique ICP-OES.

III.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C

La réaction entre l'AHPCS et le BDMS favorise les réactions d'hydroboration tandis que l'ajout de TDMATi tend plutôt à introduire des groupements de fin de chaîne $Ti(N(CH_3)_2)_x$. Le comportement thermique de ce polymère jusqu'à 1000°C est très proche de celui sans bore (1^{ère} partie du chapitre) et une céramique amorphe de formule $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{3.3}N_{1.6}B_{0.3}O_{0.2}$ est obtenue. Sa composition indique une forte teneur en azote et en carbone par rapport au même échantillon sans bore sans que nous puissions en donner les raisons pour l'azote bien qu'il semble qu'une certaine proportion d'azote soit liée au bore. La céramique est stable jusqu'à 1400°C, température à laquelle elle forme un nanocomposite TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C qui se décompose par perte d'espèces azotés pour former un nanocomposite TiC/SiC composé de phases secondaires carbone et bore à 1800°C .

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'incorporation chimique de titane et de bore dans un polycarbosilane commercial a été étudiée pour conduire à la formation de nanocomposites TiC/Si(B,N)C pouvant répondre aux problématiques de développement actuelles des absorbeurs solaires.

La première partie de ce chapitre a concerné la synthèse d'un précurseur de ces nanocomposites par réaction entre l'AHPCS (précurseur SiC) et le TDMATi (précurseur phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)). L'importante réactivité des deux composés permet d'incorporer à façon des quantités contrôlées d'azote, de carbone et de titane dans le précurseur à travers le rapport molaire AHPCS/TDMATi (et donc le rapport atomique Si/Ti). Des précurseurs avec différents rapports atomique Si/Ti ont été caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide. Leur conversion en céramiques amorphes jusqu'à 1000°C a été étudiée par ATG couplée à la spectrométrie de masse et des intermédiaires de pyrolyse ont été isolés à certaines températures et caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide. Le rapport atomique Si/Ti influence le rendement céramique des polymères ainsi que la structure et la composition (environnement chimique autour de Si notamment) des céramiques générées à 1000°C. Celles-ci sont amorphes et reste stables jusqu'à une température de 1400°C où des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C sont obtenus. L'élévation de la température au-dessus de 1400°C impose des changements compositionnels et structuraux en raison de réactions de carbo-réduction des phases oxydes (minoritaires) et nitrures/carbonitrures (majoritaires) présentent dans les nanocomposites. Ces réactions conduisent à une décomposition thermique des nanocomposites par libération de différentes espèces gazeuses telles que le diazote pour conduire à des nanocomposites TiC/SiC contenant du carbone libre et des traces d'azote après pyrolyse à 1800°C. Ces nanocomposites doivent être préparés sous forme d'objets massifs pour leur application ce qui n'est pas envisageable par pressage à chaud des polymères en raison d'un trop faible degré de réticulation. Dans ce contexte, la seconde partie a consisté à introduire du bore via la réaction de l'AHPCS avec le BDMS préalablement à la réaction avec le TDMATi. Peu de changements sont observés dans la chimie et le comportement thermique de ces précurseurs. On note cependant que les nanocomposites générés à 1400°C sont beaucoup moins stables en température en raison notamment d'une teneur en azote très élevée (dont une partie semble liée au bore) et des nanocomposites TiC/SiC composés de phases secondaires carbone et bore sont obtenus après traitement thermique à 1800°C. Cette approche présente toutefois un avantage clair par rapport à celle développée dans la première partie de ce chapitre : les précurseurs sont solides et semblent présenter les propriétés requises pour être mise en forme par pressage à chaud. C'est ce que nous détaillerons dans la première partie

du chapitre 5 qui se consacre à l'élaboration d'objets massifs à partir des polymères présentés dans ce chapitre.

Références

- [1] Q. Wen *et al.*, « Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC x N 1- x-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites », *Nanoscale*, vol. 6, n° 22, p. 13678–13689, 2014.
- [2] M. C. Bechelany *et al.*, « Nanocomposites through the Chemistry of Single-Source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-Type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 4, p. 832-845, 2017.
- [3] M. Schmidt *et al.*, « Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures », *Chemistry – A European Journal*, déc. 2017.
- [4] NSIT, « Infrared Spectrum of Dimethylamine », *Standard Reference Data* .
- [5] E. Yousefi, M. Ghorbani, A. Dolati, H. Yashiro, et M. Outokesh, « Preparation of new titanium nitride-carbon nanocomposites in supercritical benzene and their oxygen reduction activity in alkaline medium », *Electrochimica Acta*, vol. 164, p. 114–124, 2015.
- [6] S. San, Á. del Prado, F. Martinez-Viviente, I. Mártel, D. Bravo, et F. López, « Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO₂ and SiN_x : H films deposited by electron cyclotron resonance », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 1187-1192, févr. 2000.
- [7] K. Brandstadt *et al.*, « Titanium Containing Hydrosilylation Catalysts And Compositions Containing The Catalysts », juill-2014.
- [8] K. Brandstadt *et al.*, « Hafnium Containing Hydrosilylation Catalysts and Compositions Containing the Catalysts », juill-2014.
- [9] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, et R. Riedel, « Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics », *Can. J. Chem.*, vol. 81, n° 11, p. 1359 -1369, nov. 2003.
- [10] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, et K. Müller, « Solid-state NMR Investigations on Si-B-C-N Ceramics derived from Boron-Modified Poly(allylmethylsilazane) », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 631, n° 2-3, p. 355-363, 2005.
- [11] R. Li *et al.*, « Synthesis and polymer-to-ceramic conversion of tailorable copolysilazanes », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, n° 2, p. 1286-1292, 2011.
- [12] V. Proust, « Élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères », Thèse de doctorat, Montpellier, 2016.
- [13] D. Fonblanc *et al.*, « Crosslinking chemistry of poly (vinylmethyl-co-methyl) silazanes toward low-temperature formable preceramic polymers as precursors of functional aluminium-modified Si–C–N ceramics », *Dalton transactions*, vol. 47, n° 41, p. 14580–14593, 2018.
- [14] A. Viard *et al.*, « Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors », *Chemistry–A European Journal*, vol. 23, n° 38, p. 9076–9090, 2017.
- [15] V. Proust, M. C. Bechelany, R. Ghisleni, M.-F. Beaufort, P. Miele, et S. Bernard, « Polymer-derived Si-C-Ti systems: From titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-phase components with high hardness », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 15, p. 3671–3679, 2016.
- [16] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, et E. Ionescu, « Effect of boron incorporation on the phase composition and high-temperature behavior of polymer-derived silicon carbide », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 4, p. 967–977, 2016.

- [17] F. Sandra *et al.*, « Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficiency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion », *Journal of Membrane Science*, vol. 501, p. 79-92, mars 2016.
- [18] E. Ionescu *et al.*, « Phase separation of a hafnium alkoxide-modified polysilazane upon polymer-to-ceramic transformation—A case study », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 9, p. 1873–1881, 2012.
- [19] S. Kaur, R. Riedel, et E. Ionescu, « Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, n° 15, p. 3571–3578, 2014.
- [20] P. Duwez et F. Odell, « Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 97, n° 10, p. 299–304, 1950.
- [21] K. M. Prewo et J. J. Brennan, « Silicon carbide yarn reinforced glass matrix composites », *J Mater Sci*, vol. 17, n° 4, p. 1201-1206, avr. 1982.
- [22] S. M. Johnson, R. D. Brittain, R. H. Lamoreaux, et D. J. Rowcliffe, « Degradation Mechanisms of Silicon Carbide Fibers », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 3, p. C-132-C-135, 1988.
- [23] H. J. Seifert, H. L. Lukas, et F. Aldinger, « Development of Si-B-C-N ceramics supported by phase diagrams and thermochemistry », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 102, n° 9, p. 1309-1313, 1998.
- [24] G. Fournet, « Étude de la loi de Vegard », *Journal de Physique et le Radium*, vol. 14, n° 6, p. 374-380, 1953.
- [25] M. Yan, W. Song, et C. Zhao-hui, « Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics », *Ceramics International*, vol. 36, n° 8, p. 2455–2459, 2010.
- [26] I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, et T. Chassé, « Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti–C–N CVD coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 6, p. 1008 -1012, déc. 2009.
- [27] M. C. Bechelany, V. Proust, C. Gervais, R. Ghisleni, S. Bernard, et P. Miele, « In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 38, p. 6548-6553, 2014.
- [28] A. Lale, V. Proust, M. C. Bechelany, A. Viard, S. Malo, et S. Bernard, « A comprehensive study on the influence of the polyorganosilazane chemistry and material shape on the high temperature behavior of titanium nitride/silicon nitride nanocomposites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 16, p. 5167-5175, déc. 2017.
- [29] L. Stobierski et A. Gubernat, « Sintering of silicon carbide II. Effect of boron », *Ceramics International*, vol. 29, n° 4, p. 355-361, janv. 2003.
- [30] A. Viard *et al.*, « Polymer Derived Si-B-C-N Ceramics: 30 Years of Research », *Advanced Engineering Materials*, juill. 2018.
- [31] H. Brown et B. C. Rao, « Communications-Hydroboration of Olefins. A Remarkably Fast Room-Temperature Addition of Diborane to Olefins », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 22, n° 9, p. 1136–1137, 1957.
- [32] H. C. Brown et J. Chandrasekharan, « Mechanism of hydroboration of alkenes with borane-Lewis base complexes. Evidence that the mechanism of the hydroboration reaction

proceeds through a prior dissociation of such complexes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, n° 6, p. 1863–1865, 1984.

[33] P. V. Ramachandran et H. C. Brown, « Recent Advances in Borane Chemistry », in *Organoboranes for Syntheses*, vol. 783, 0 vol., American Chemical Society, 2001, p. 1-15.

[34] L. M. Ruwisch, P. Dürichen, et R. Riedel, « Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes », *Polyhedron*, vol. 19, n° 3, p. 323-330, févr. 2000.

[35] O. Majoulet *et al.*, « Ordered mesoporous silicoboron carbonitride ceramics from boron-modified polysilazanes: Polymer synthesis, processing and properties », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 140, n° 1, p. 40-50, avr. 2011.

[36] L. Gottardo *et al.*, « Chemistry, structure and processability of boron-modified polysilazanes as tailored precursors of ceramic fibers », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 16, p. 7739-7750, mars 2012.

[37] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, et W. McFarlane, « Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XIV. Indirekte Kern-Spin-Spin-Kopplungen zwischen ^{11}B und direkt borgebundenen Kernen », *Chemische Berichte*, vol. 110, n° 9, p. 3172-3182, 1977.

[38] H. Nöth et B. Wrackmeyer, « NMR basic principles and progress », *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, vol. 14, 1978.

[39] M. Schmidt, « Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes », Thèse de doctorat, Montpellier, 2017.

[40] J. Seitz, J. Bill, N. Egger, et F. Aldinger, « Structural investigations of Si/C/N -ceramics from polysilazane precursors by nuclear magnetic resonance », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, n° 8, p. 885-891, janv. 1996.

[41] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, et K. Müller, « Solid-state NMR and FT IR studies of the preparation of Si-B-C-N ceramics from -boron-modified polysilazanes », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 15, n° 10, p. 809-819, 2001.

[42] J. Li, S. Bernard, V. Salles, C. Gervais, et P. Miele, « Preparation of Polyborazylene-Derived Bulk Boron Nitride with Tunable Properties by Warm-Pressing and Pressureless Pyrolysis », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 6, p. 2010-2019, mars 2010.

[43] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau, et D. Massiot, « Resolution enhancement in solid-state MQ-MAS experiments achieved by composite decoupling », *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 36, n° 12, p. 956-959, 1998.

CHAPITRE IV

Chapitre IV. Nanocomposites $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C par modification chimique d'un polysilazane	161
I. Introduction	161
II. Synthèse et caractérisation de polysilazanes modifiés par du titane	162
II.1. Spectroscopie IRTF	163
II.2. Spectroscopie RMN	164
III. Conversion polymère-céramique ($T_{\text{amb}} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$)	169
III.1. Analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à une analyse des gaz par spectrométrie de masse	169
III.2. Caractérisation des céramiques obtenues à 1000°C	173
IV. Comportement haute température ($1000 \rightarrow 1800^\circ\text{C}$)	177
IV.1. Analyse thermogravimétrique à haute température	177
IV.2. Caractérisation structurale des intermédiaires isolés entre 1000 et 1800°C	179
IV.3. Analyses élémentaires et masse volumique des intermédiaires isolés entre 1000 et 1800°C	182
IV.4. Microscopie électronique	185
V. Conclusion	188
Références	190

Chapitre IV. Nanocomposites $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C par modification chimique d'un polysilazane

I. Introduction

La méthodologie mise en œuvre dans ce chapitre est en tout point identique à celle déployée dans le chapitre 3. Dans ce chapitre, nous utilisons un polysilazane comme polymère précéramique pré-formé alors qu'il s'agissait d'un polycarbosilane dans le chapitre 3. Cela permet d'envisager d'autres réactions au cours de la synthèse des polymères précéramiques par modification de ce polysilazane par le TDMATi (source de Ti) et aura des conséquences directes sur la composition, la structure et les propriétés physiques des nanocomposites obtenues après pyrolyse et traitements thermiques haute température. L'étude se décline en trois parties. La première partie concerne la modification d'un polysilazane commercial par le TDMATi ; la seconde partie vise à étudier la conversion de ce polymère en céramique et enfin la troisième partie porte sur le comportement à haute température. Dans chaque partie, une caractérisation détaillée des matériaux est réalisée.

II. Synthèse et caractérisation de polysilazanes modifiés par du titane

Le polysilazane utilisé est un poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane il s'agit d'un précurseur commercial (HTT1800 ou désormais Durazane[®]-1800, Merck) du nitrure de silicium (Si_3N_4) ou du carbonitrure de silicium (Si-C-N). Le TDMATi, est de nouveau utilisé comme source de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$).

Les études antérieures conduites par notre groupe [1–4] ont déjà montré que la réaction impliquant les liaisons Si-H de polysilazane de type perhydropolysilazane (PHPS) et polyméthylsilazane (PMSZ) et les liaisons N-CH₃ du TDMATi (Figure IV-1a), aussi observée dans le chapitre 3 avec l'emploi de l'AHPCS comme polymère précéramique pré-formé, et menant à des unités de type $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ (R = H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si- et/ou -Si-CH₂-CH(Si-)-CH₃), était complétée par une seconde réaction impliquant les unités NH du polysilazane : celles-ci viennent réagir avec le titane (Ti^{4+}) pour former une liaison directe -N-Ti- et générer la diméthylamine ($HN(CH_3)_2$) (Figure IV-1b). Il s'agit d'une réaction de substitution ; les unités NH agissant comme un réactif nucléophile. Le protocole expérimental de la synthèse des polymères à travers ces deux réactions est décrit dans le chapitre 2.

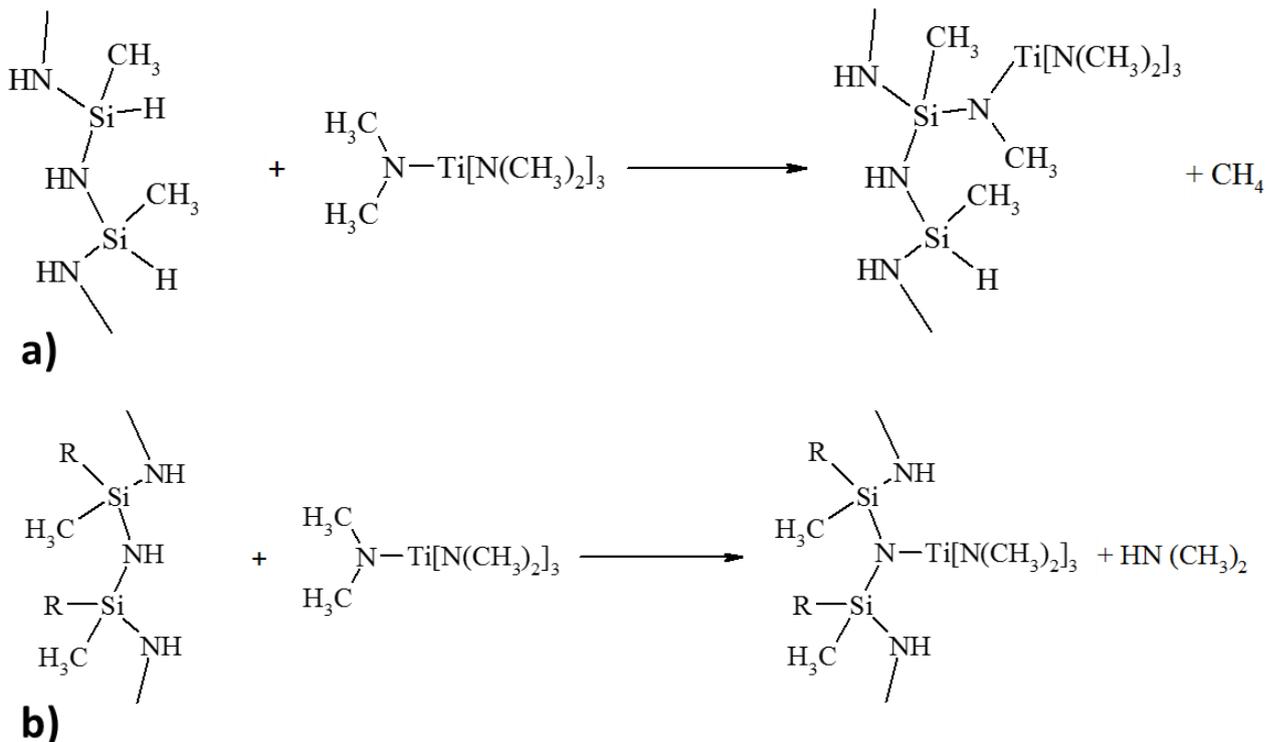


Figure IV-1 : Représentation schématique des réactions entre un polysilazane et TDMATi

Afin de confirmer ces réactions observées pour le PHPS et le PMSZ avec le polymère mis en œuvre dans ce chapitre 4, le poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane qu'on nommera pour la suite HTT, des analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par RMN liquide et solide ont

été réalisées sur les réactifs et leurs produits de synthèse. Deux échantillons, pour lesquels le rapport moléculaire HTT1800/TDMATi (et donc le rapport atomique Si/Ti) varie entre 5 et 2,5, ont été synthétisés : **HTTTi5** et **HTTTi2.5**. Le rapport Si/Ti=10 n'a pas été étudié afin de s'assurer d'une teneur en titane suffisamment élevée pour évaluer les propriétés optiques des objets massifs dérivés de ces polymères dans le chapitre 5.

L'HTT1800 est un liquide jaune pâle et l'addition de titane a un impact important sur l'état physique du précurseur : **HTTTi5** est un polymère solide de couleur noire, avec des reflets gris-vert. **HTTTi2.5** est également un solide mais tend à se transformer en un gel de couleur noir avec également des reflets gris-vert avec l'augmentation de la température ambiante.

II.1. Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été mise en œuvre en mode transmission pour chaque réactifs (HTT, TDMATi) et produits (**HTTTi5** et **HTTTi2.5**) (Figure IV-2).

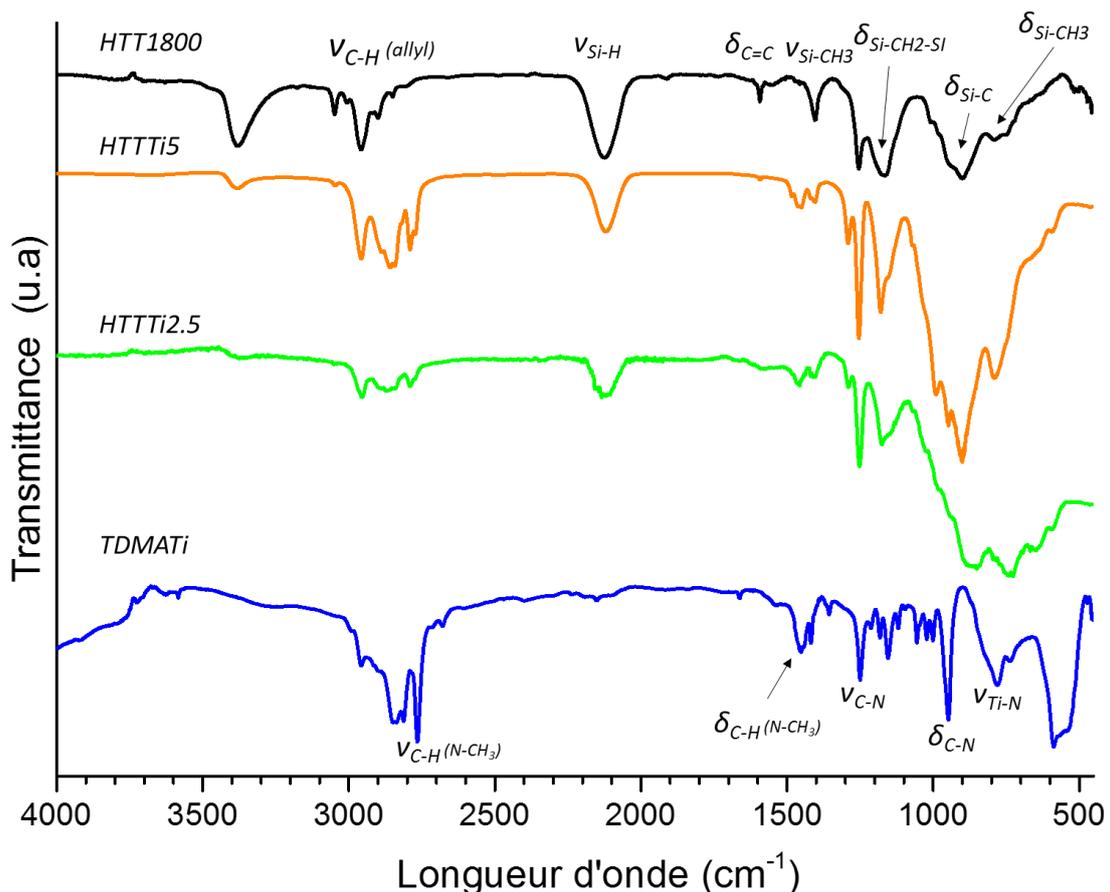


Figure IV-2 : Spectres IRTF de l'HTT, du TDMATi et des polymères **HTTTiX** avec $X = 5$ et 2.5

Comme pour l'AHPCS, l'HTT se caractérise par une importante bande à 2100 cm^{-1} attribuée à l'élongation des liaisons Si-H ($\nu_{\text{Si-H}}$) [5]. Sa structure comprend également une

double liaison C=C caractéristique des groupements vinyles dont la bande caractéristique ($\delta_{\text{C=C}}$) est située à 1595 cm^{-1} . Cette bande est complétée par des bandes supplémentaires liées aux liaisons C-H de cette même fonction vinyle et ($\nu_{\text{C-H}}$) à 3005 cm^{-1} et 3050 cm^{-1} . Les liaisons C-H dans les unités CH_x sont identifiées à travers les bandes à 2957 cm^{-1} (élongation asymétrique CH_3), 2916 cm^{-1} (élongation CH_2), 2898 cm^{-1} (étirement C-H) et 2849 cm^{-1} (étirement symétrique CH_3). On peut également noter la bande caractéristique de la déformation des groupements CH_x à 1400 cm^{-1} ainsi que la bande émergeant à 1253 cm^{-1} caractéristique des groupements SiCH_3 . Enfin, les liaisons N-H sont signalées par une bande d'intensité forte ($\nu_{\text{N-H}}$) à 3375 cm^{-1} , ainsi qu'une seconde ($\delta_{\text{N-H}}$) à 1160 cm^{-1} . En-dessous de 1000 cm^{-1} , les bandes d'absorption attribuées aux vibrations d'élongation et aux déformations des liaisons Si-C, Si-N, C-H et C-C se chevauchent et peuvent difficilement être attribuées. Le spectre IRTF du TDMATi est précédemment décrit dans le chapitre 3.

Les réactions attendues entre l'HTT et le TDMATi impliquent la formation de nouvelles liaisons Si-N et Ti-N. La liaison Si-N ($\nu_{\text{Si-N}}$) à 900 cm^{-1} est déjà présente dans le polymère de base et la liaison Ti-N ($\nu_{\text{Ti-N}}$) vers 800 cm^{-1} est difficilement observables dans les spectres IRTF [6]. Cependant, la diminution observée de l'intensité de la bande caractéristique des groupements NH présent dans l'HTT ($\nu_{\text{N-H}}$) à 3375 cm^{-1} pour les polymères **HTTTi2.5** et **HTTTi5** est sans doute la conséquence de leur implication dans la réaction avec le TDMATi pour former une liaison directe -N-Ti- et la diméthylamine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ comme décrit dans la Figure IV-1b. Par ailleurs, la diminution progressive de la bande attribuée aux liaisons Si-H ($\nu_{\text{Si-H}}$) à 2100 cm^{-1} de l'HTT au polymère **HTTTi2.5** rend compte de la réaction impliquant les liaisons Si-H du polymère avec les groupements NCH_3 du complexe selon la Figure IV-1a. Parallèlement, l'augmentation continue de l'intensité et des bandes attribuées à la vibration des liaisons C-H autour de 2800 cm^{-1} et à la déformation à 1478 cm^{-1} dans les spectres des échantillons **HTTTi2.5** et **HTTTi5** confirme l'introduction de groupements alkyls liés à l'atome d'azote des amines ; de ce fait des unités $-\text{N}(\text{CH}_3)_x$ ($1 \leq x \leq 3$). Enfin, les bandes attribuées aux groupements vinyles (3046 et 1592 cm^{-1}) tendent à disparaître dans les polymères modifiés par Ti indiquant, comme dans le chapitre 3, l'action catalytique du TDMATi vis-à-vis des réactions d'hydrosilylation qui conduisent à la formation de ponts $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$ et/ou $-\text{Si-CH}(\text{Si-})\text{-CH}_3$. Cette réaction n'avait pas été observée dans nos études précédentes en raison de l'absence de groupements vinyles dans les polymères étudiés. La caractérisation infrarouge de ces polymères est complétée par des caractérisations par spectroscopie RMN.

II.2. Spectroscopie RMN

Des analyses par spectroscopie RMN en solution ont été réalisées bien que la solubilité des polysilazanes modifiés par le titane soit faible pour générer de bons signaux et des spectres

exploitables. C'est surtout vrai pour la RMN ^{13}C . Dans ce contexte, nous présentons sur la Figure IV-3, les spectres ^1H en solution des réactifs et produits étudiés dans ce chapitre.

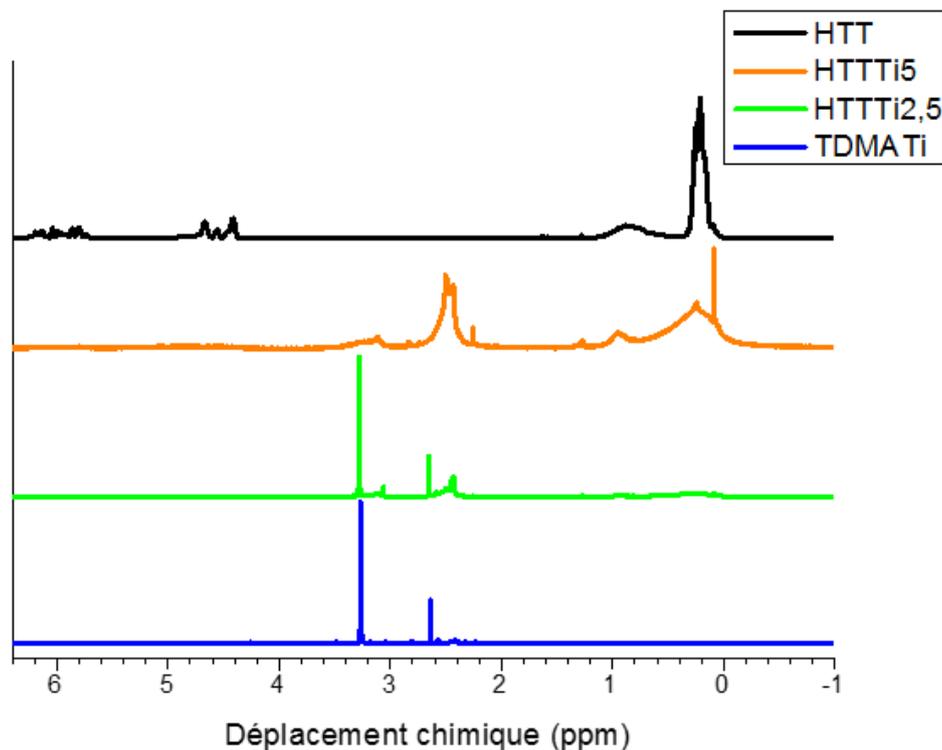


Figure IV-3 : Spectres RMN ^1H de l'HTT, du TDMATi et des polymères HTTTiX avec $X = 5$ et 2.5

Les différents signaux caractéristiques de l'HTT sont à 0,2 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), entre 0,5 et 1,1 ppm ($-\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$), entre 4,3 et 4,7 ppm ($\text{Si}-\text{H}$). Les signaux entre 5,8 et 6,2 ppm sont propres aux groupements vinyles avec entre 5,8 et 6,0 ppm ($\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) et entre 6,0 et 6,2 ppm ($\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) [5]. Le spectre de la molécule TDMATi est composé de deux signaux, un premier à 2,6 ppm et un second signal présent à 3,25 ppm associable à un excès de ligands. Alors que le spectre ^1H de l'échantillon **HTT5** met bien en évidence i) l'élargissement des signaux en raison d'un degré de réticulation plus important par rapport à l'HTT et ii) l'introduction de groupements $-\text{N}(\text{CH}_3)_x$ dans le réseau du polymère à travers le signal vers 2,55 ppm, le spectre de l'échantillon **HTTTi2.5** présente les mêmes signaux observés dans le spectre du TDMATi, indiquant la présence probable d'un excès de TDMATi dans le polymère. À noter également que les spectres des deux polymères modifiés ne présentent plus les signaux entre 5,8 et 6,2 ppm qui sont caractéristiques des groupements vinyles. Cela confirme la réaction d'hydrosilylation catalysé par le TDMATi [7] et les groupements qui en résultent, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ et/ou $-\text{Si}-\text{CH}(\text{Si})-\text{CH}_3$, sont probablement représentés par des signaux qui se confondent avec ceux attribués aux environnements SiCH_3 et NH .

Afin d'obtenir une meilleure vision de la structure des échantillons, nous les avons caractérisés par spectroscopie RMN à l'état solide en sondant les environnements locaux autour des atomes ^{13}C , et ^{29}Si . Les spectres RMN ^{13}C sont présentés sur la Figure IV-4.

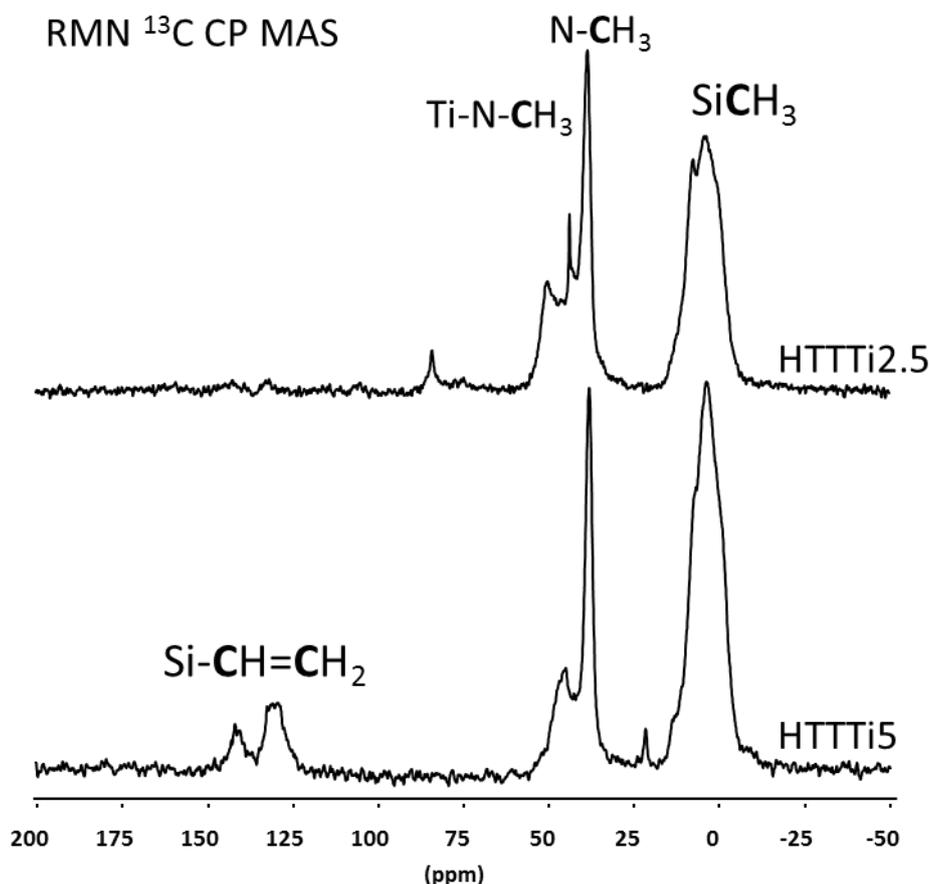


Figure IV-4 : Spectres RMN solide ^{13}C des polymères **HTTTiX** avec $X = 5$ et 2.5

Les spectres RMN ^{13}C des deux échantillons présentent trois principaux signaux autour de 0, 38 et 47 ppm. Le spectre de l'échantillon **HTTTi5** présente en plus deux signaux à 124 et 138 ppm. Le signal émergeant à 0 ppm, dont la largeur augmente avec la diminution du rapport Si/Ti, présente probablement deux composantes et est attribué à des atomes de carbone de composés aliphatiques liés à un atome de silicium, c'est-à-dire, dans ce cas, les unités $SiCH_3$ identifiées dans l'HTT [5] et les groupements $-CH_2$ résultant des réactions d'hydrosilylation des groupements vinyles. C'est sans doute ce qui explique la plus grande largeur de ce signal dans le spectre de l'échantillon **HTTTi2.5** car les signaux relatifs aux groupements vinyles ont disparu ce qui induit par conséquent la formation d'une plus grande proportion d'unités $-Si-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH(Si-)-CH_3$ et donc de groupements CH_2 et CH_3 . Le spectre de l'échantillon **HTTTi5** présente encore la signature des groupements vinyles à 124 et 138 ppm. Pour un rapport Si/Ti identique, le polymère **AHPCSTi5** (chapitre 3) ne présentait plus ces groupements après réaction entre l'AHPCS et le TDMATi. Ceci est étroitement lié à leur

proportion dans les polymères AHPCS (0,1 mole/mole d'unité monomère) et HTT (0,2 mole/mole d'unité monomère). Les résonances à 38 et 47 ppm sont attribuées aux atomes de carbone liés à de l'azote (=amine) [3]. Plus précisément, le signal à 47 ppm peut être attribué à des unités $Si_2N-Ti[N(CH_3)_2]_3$ formées selon le mécanisme de la Figure IV-1b alors que le signal à 38 ppm correspond à des unités $-NCH_3$ pontant le silicium de la chaîne polysilazane $(Si-N)_n$ et le titane pour former les unités de type $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH=CH_2, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) selon le mécanisme de la Figure IV-1a.

En RMN ^{29}Si (Figure IV-5), les spectres présentent une résonance large principale centrée autour de -21 ppm pouvant être simulée avec deux composants.

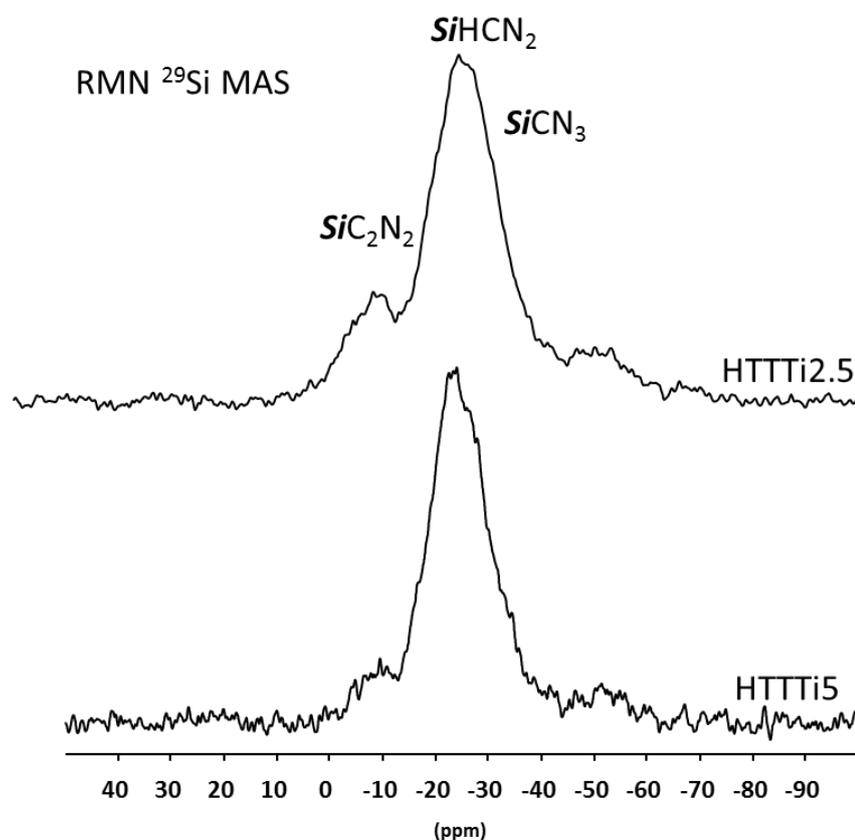


Figure IV-5 : Spectres RMN solide du ^{29}Si des polymères $HTTTiX$ avec $X = 5$ et 2.5

L'un de ces deux signaux présents dans l'HTT à -21 ppm est lié aux groupements $CH_3-Si(H)N_2$ [3]. L'autre signal à -29 ppm correspond à une unité SiN_3C et plus précisément à $CH_3-Si(NCH_3)_2N_2$ résultant de la réaction entre des liaisons Si-H et des groupes $-NCH_3$ présents dans le TDMATi (Figure IV-1a) [3]. Les spectres RMN ^{29}Si présentent un signal moins intense autour de -9 ppm attribué aux environnements SiC_2N_2 . En effet, le déplacement chimique en RMN ^{29}Si dépend de la conformation du silazane [8]. Par exemple, on s'attend à une valeur de déplacement chimique de -5 ppm pour les unités SiC_2N_2 dans les cyclosilazanes à six chaînons, tandis que celles des groupes SiC_2N_2 dans les cycles à quatre ou huit chaînons

apparaissent à 3.3 ppm ou -8.7 ppm, respectivement [9]. En conclusion, les échantillons **HTTTi5** et **HTTTi2.5** sont constitués préférentiellement de cycles Si-N à six et huit chaîons.

Tenant compte des résultats de spectroscopie, nous pouvons proposer la présence principale de quatre nouveaux motifs structuraux et d'un nouveau groupement de fin de chaîne au sein de la structure des polymères dérivés de la modification chimique de l'HTT qui contient déjà les motifs $SiHCN_2$, SiC_2N_2 et $-SiCH_3$ avec le TDMATi (Figure IV-6) : les motifs $HSiCN_2$, $SiCN_3$ et $-Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$ voire des unités $-Si-CH=CH_2$ résiduelles identifiés par RMN solide ^{29}Si et ^{13}C et les groupements $-Ti(N(CH_3)_2)_3$ identifiés par RMN solide ^{13}C .

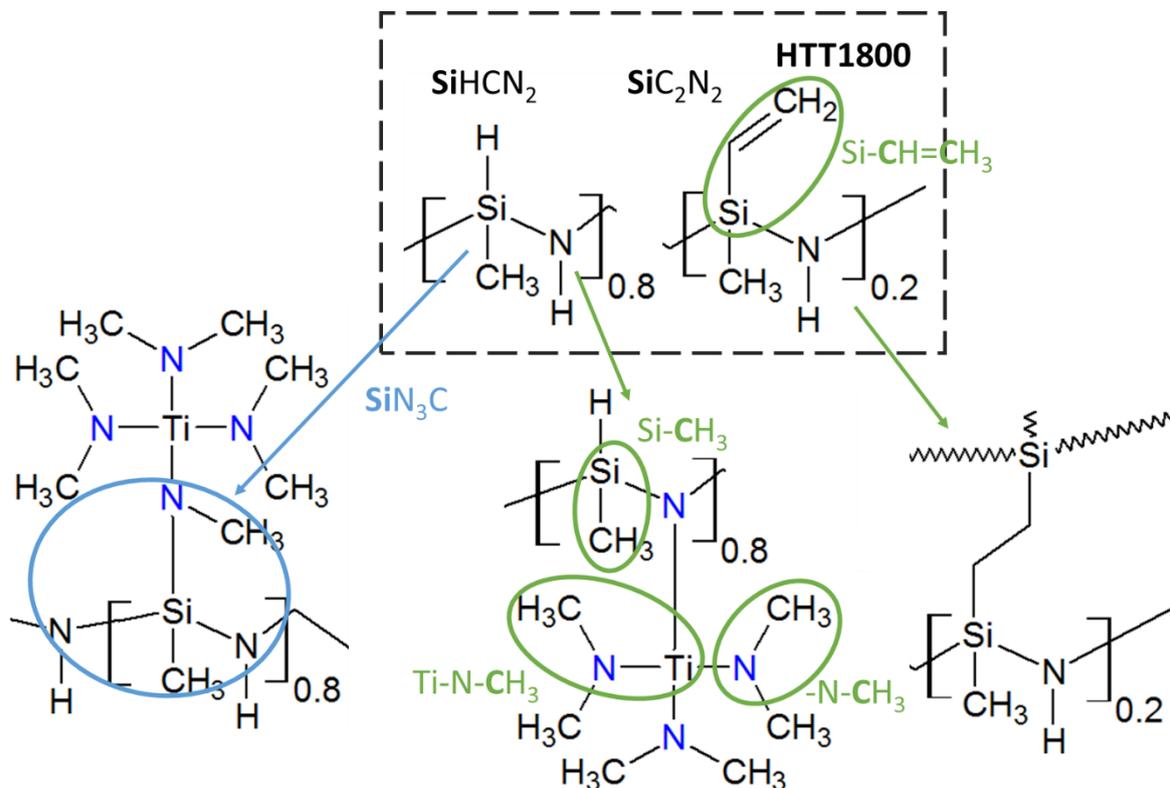


Figure IV-6 : Représentation de la structure possible des polymères **HTTTiX** ($X = 2, 5$ et 5)

La proportion de ces motifs variera avec le rapport Si/Ti fixé au cours de la synthèse des polymères. En raison de la présence de deux sites réactifs dans le polysilazane, le degré de réticulation des polymères résultants de la réaction entre le polysilazane et TDMATi devrait être amélioré par rapport au degré de réticulation des polymères dérivés de l'AHPCS (chapitre 3). A même rapport atomique Si/Ti fixé, les polysilazanes modifiés par Ti sont solides alors que les polycarbosilanes modifiés par Ti sont des gels.

Des analyses élémentaires du polymère **HTTTi2.5** ont permis de déterminer une composition chimique $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{3.0}N_{1.6}H_{8.5}$ ce qui correspond à 12.9 m% Ti et à un rapport Si/Ti de 3,3 et non de 2,5 (l'oxygène n'a pas été détecté). A titre de comparaison, la composition chimique

de l'HTT est $\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.5}\text{N}_{1.1}\text{H}_{5.6}\text{O}_{0.01}$ ce qui correspond à 42,11 m% Si ; 27,11 m% C ; 22,2 m% N ; 8,30% H et 0,30 m% O). On voit que la quantité de carbone a sensiblement augmenté dans le polymère **HTTTi2.5** ce qui tend à démontrer une forte présence de groupements de fin de chaîne de type $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dans le polymère **HTTTi2.5**. Par ailleurs, nous n'atteignons pas le rapport Si/Ti de 2.5 fixé au niveau du polymère ce qui signifie qu'une partie du TDMATi ne réagit pas au cours de la synthèse. On le retrouve d'ailleurs lors de l'extraction du solvant de synthèse. Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique induit par les groupements vinyloxy présent dans l'HTT et la proportion plus faible de fonction SiH (0.8 mole/mole d'unité monomère HTT) puisque, dans les mêmes conditions de synthèse et en fixant un même rapport Si/Ti de 2,5, les polymères dérivés du PHPS ($[\text{H}_2\text{SiNH}]_n$, 2 moles/mole d'unité monomère PHPS) et du PMSZ ($[\text{HSiCH}_3\text{NH}]_n$, 1 mole/mole d'unité monomère PHPS) sans groupements vinyloxy ont une composition chimique de $\text{Si}_{1.0}\text{Ti}_{0.4}\text{C}_{2.0}\text{N}_{1.0}\text{H}_{5.6}$ (20,6 m% Ti) et $\text{Si}_{1.0}\text{Ti}_{0.37}\text{C}_{2.0}\text{N}_{0.7}\text{H}_{7.1}$ (20,3 m% Ti), respectivement.

Nous pouvons néanmoins conclure que le titane a bien été intégré dans la structure de l'HTT. Celui-ci est lié à des groupements azotés qui sont sous forme de liaisons pontées entre le silicium et le titane ($\text{SiR}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$ ($\text{R} = \text{H}, -\text{Si-CH}=\text{CH}_2, -\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$ et/ou $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}(\text{Si-})\text{-CH}_3$)), sous forme de liaisons directes $-\text{N-Ti-}$ et/ou sous forme de groupement de fin de chaîne ($-\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$). Dans la suite de l'étude, nous allons étudier l'effet de l'incorporation du titane dans l'HTT sur son comportement en température en vue de sa transformation en céramique.

III. Conversion polymère-céramique ($T_{\text{amb}} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$)

Afin de comprendre le comportement thermique des polymères, des caractérisations complémentaires par ATG couplée à une analyse des gaz par spectrométrie de masse, par spectroscopie RMN à l'état solide, par DRX et EDX ont été réalisées. Comme dans le chapitre 3, les polymères synthétisés précédemment sont sensibles à l'air et à l'humidité. Toutes les préparations sont donc réalisées en boîte à gants.

III.1. Analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à une analyse des gaz par spectrométrie de masse

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la conversion thermique de polymères précéramiques en céramiques s'accompagnait de l'évolution de produits gazeux et entraînait donc une perte de masse. Comme dans le chapitre 3, les analyses thermogravimétriques (ATG) des polymères synthétisés précédemment ont été réalisés sous argon jusqu'à 1000°C avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure IV-7) afin d'avoir une comparaison juste avec les polymères préparés dans le chapitre 3.

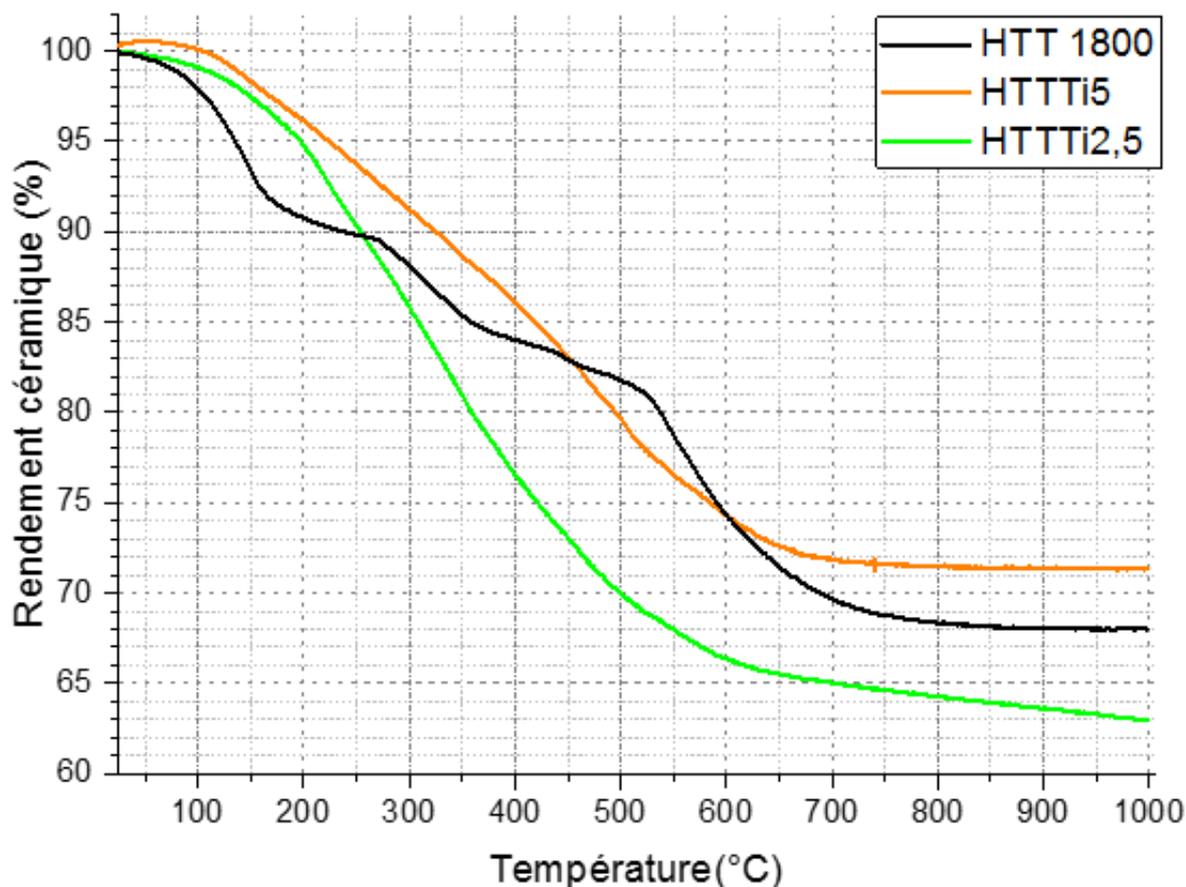
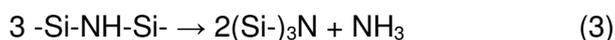
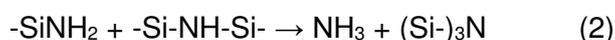
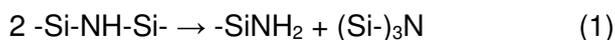
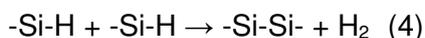


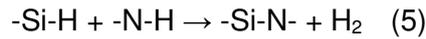
Figure IV-7 : Courbes ATG de l'HTT et des polymères HTTTiX (X = 2,5, 5)

L'HTT présente trois pertes de masse pendant sa pyrolyse jusqu'à 1000°C. La décomposition thermique des polysilazanes a été très étudiée et nous pouvons donc discuter de ces pertes de masse en considérant les publications majeures dans le domaine [10–13]. Une première perte de masse est identifiée jusqu'à 220°C : elle correspond d'abord à la volatilisation d'oligomères puis à la réticulation du précurseur à travers des réactions de transamination (Équations (1)-(3)) et de redistribution de liaisons [10, 13].

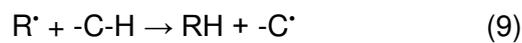
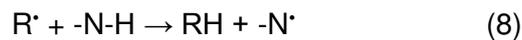
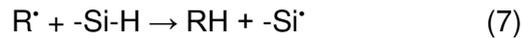
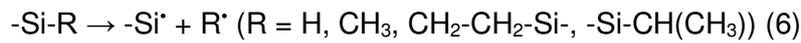


La polymérisation des groupes vinyloxy ainsi que les réactions d'hydrosilylation peuvent également participer à la réticulation du polymère. Cependant, l'hydrogène est également identifié comme un produit gazeux émanant du polymère au cours de sa décomposition, probablement en raison des réactions de déshydrocouplage des groupes Si-H/Si-H (Équation (4)) et Si-H/N-H (Équation (5)) [14].





Une seconde perte de poids a lieu entre 220 °C et 450°C, ce qui est probablement dû aux réactions de transamination en raison de la présence de groupes NH. L'HTT est finalement transformé en une céramique par une troisième perte de poids détectée entre 450°C et 1000°C au cours de laquelle des réarrangements par formation de radicaux (Équations (6)-(9)) puis des recombinaisons se produisent (Équations (10)-(12)).



Le méthane est principalement identifié dans cette plage de températures [15] en raison de la décomposition des groupes SiCH₃ ou du clivage des liaisons C-C. L'HTT est converti en un carbonitride de silicium (Si-C-N) avec une perte de poids de 32%. Cependant, la décomposition thermique de l'HTT se produit probablement par le biais de mécanismes superposés plutôt que bien séparés dans les plages de température proposées.

Après addition du titane, on observe un phénomène semblable à celui déjà observé pour l'AHPCS. L'insertion de TDMATi pour un rapport Si/Ti ≥ 5 conduit à une légère diminution de la perte de masse finale de l'HTT (de 32% (HTT) à 28% (**HTTTi5**)), principalement dû à la suppression de la première perte de masse identifiée pour l'HTT qui est associée à une perte d'oligomère en raison d'un degré de réticulation limité. Par exemple, la perte de masse mesurée à 200°C diminue de 9% (HTT) à 4% (**HTTTi5**). On confirme donc que la réaction du TDMATi avec l'HTT augmente le degré de réticulation de ce dernier *via* la formation de liaisons pontées (SiR₂-N(CH₃)-TiN₃ (R = H, -Si-CH=CH₂, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-Si- et/ou -Si-CH₂-CH(Si-)-CH₃)), de liaisons directe -N-Ti- et de chaînes -Si-CH₂-CH₂-Si- et/ou -Si-CH(Si-)-CH₃. Pour un rapport atomique Si/Ti < 5, il semble que l'on favorise plus l'incorporation de Ti sous forme de groupements de fin de chaîne de type -Ti(N(CH₃)₂)₃ qui sont décomposés pendant la pyrolyse et induisent donc une perte de masse supplémentaire. Ainsi, le polymère **HTTTi2.5** présente un rendement céramique de 63 % mesuré à 1000°C qui diminue donc de 5% par rapport à celui mesuré pour l'HTT. Par ailleurs, il semble que la perte de masse continue au-delà de 1000°C alors qu'elle est achevée pour les deux autres échantillons. On a donc un

comportement thermique très proche de celui identifié pour les polymères dérivés de l'AHPCS et à travers cette étude, il semble que ce sont les groupements de fin de chaîne de type -Ti(N(CH₃)₂)₃ qui imposent le comportement thermique des polymères modifiés par Ti. Afin d'identifier plus précisément ces réactions qui induisent un départ de gaz, une analyse en temps réel des gaz ou des substances volatiles dégagés au cours de la pyrolyse a été réalisée par spectroscopie de masse au cours des ATG (Figure IV-8).

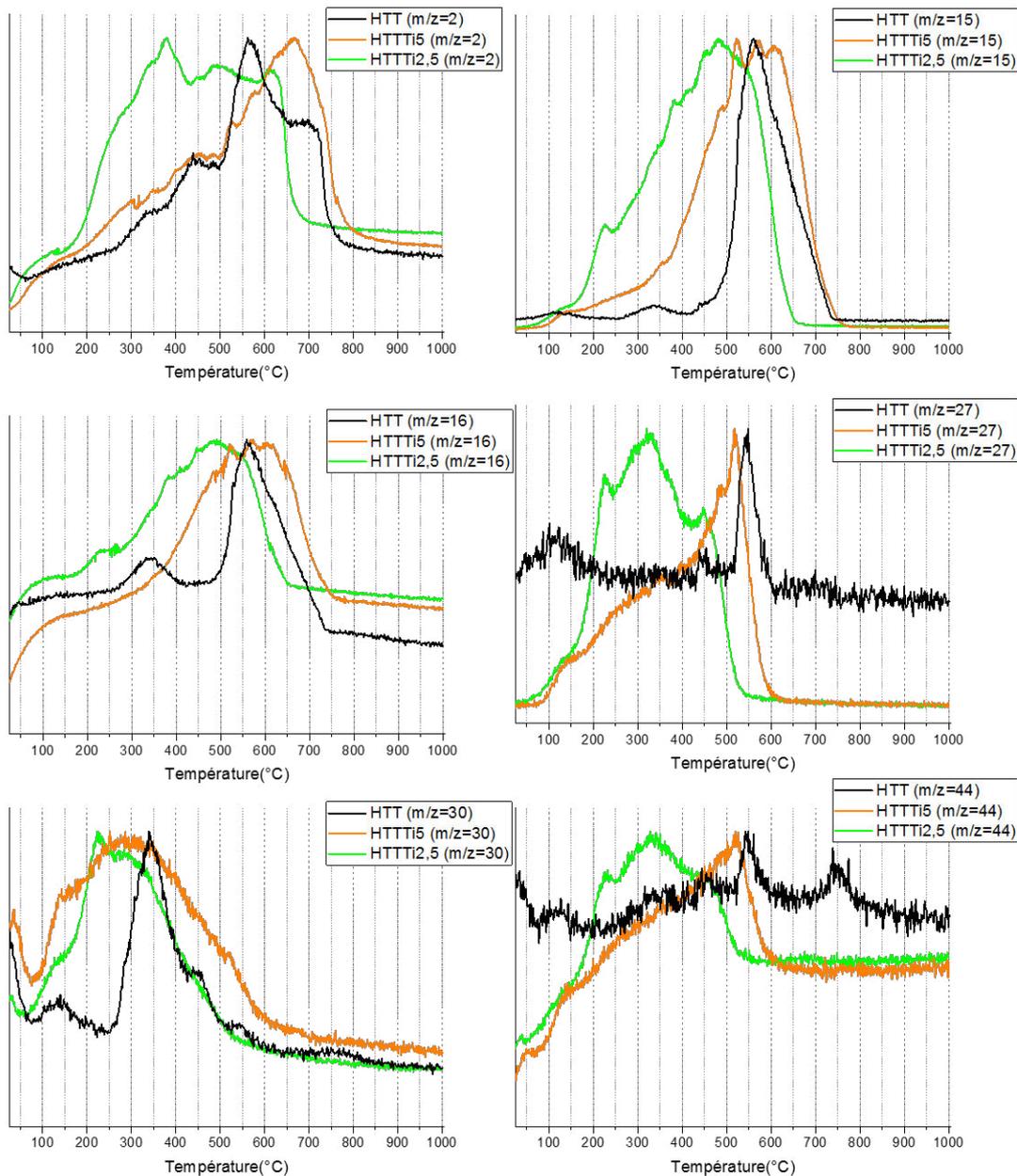


Figure IV-8 : Courbes de détection des principaux gaz de pyrolyse par spectrométrie de masse au cours des ATG de l'HTT et des polymères HTTiX (X = 2,5, 5)

Les principaux gaz identifiés sont le dihydrogène ($m/z = 2$), le méthane ($m/z = 15$ et 16), l'éthane ($m/z = 27$), la méthylamine ($m/z = 30$), et la diméthylamine ($m/z = 44$). On remarque

que la majorité de ces gaz est libérée à température intermédiaire pour l'HTT alors que leur dégagement est décalé vers de plus basses températures et s'étend sur une plus longue plage de température quand ce polymère est modifié par TDMATi. Par ailleurs, on note le dégagement de diméthylamine ($m/z = 44$) en particulier au cours de la pyrolyse de l'échantillon **HTTTi2.5** ce qui tend à indiquer des réactions de condensation entre les groupements de fin de chaîne et les unités -NH pour former des liaisons directes -N-Ti-. A ce stade de la discussion, il est toutefois difficile de voir comment évolue l'environnement chimique des matériaux au cours de la pyrolyse. Nous avons donc procédé à la caractérisation des céramiques obtenues à 1000°C par spectroscopie RMN à l'état solide, analyse élémentaire, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

III.2. Caractérisation des céramiques obtenues à 1000°C

Les poudres céramiques issues de polymères pyrolysés à 1000°C, et dénommées **HTTTi5_10** et **HTTTi2.5_10** selon la nomenclature définie dans le chapitre II, ont été caractérisées par RMN solide du ^{29}Si (Figure IV-9).

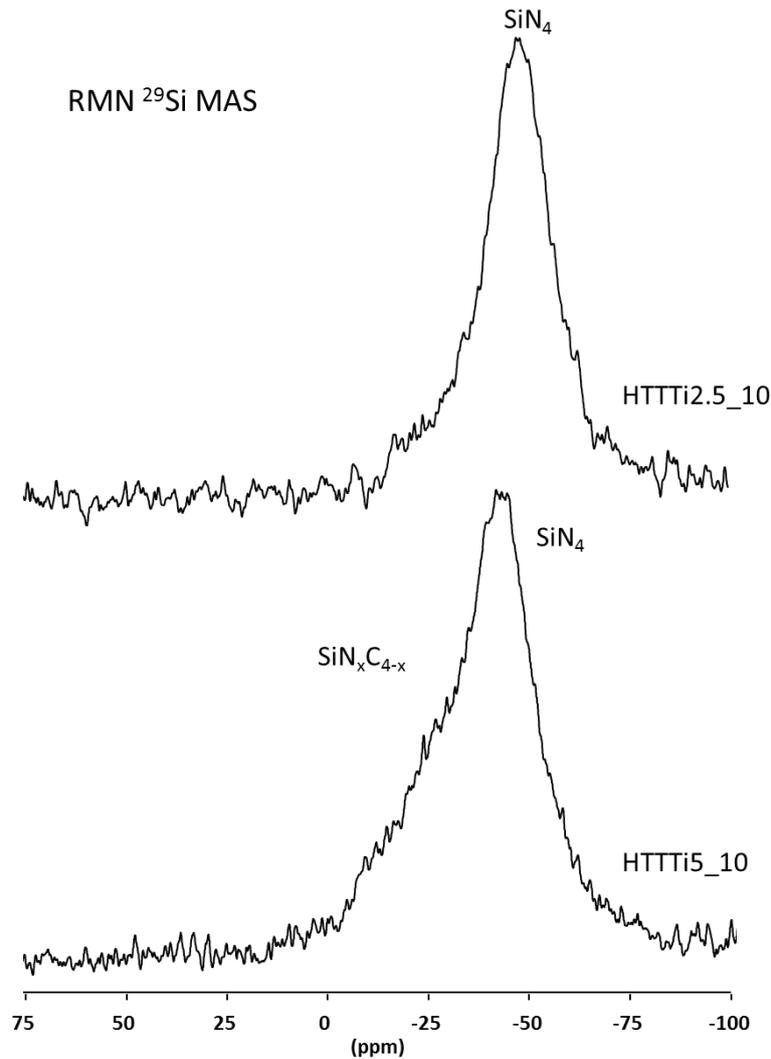


Figure IV-9 : Spectres RMN solide ^{29}Si des céramiques $HTTiX_{10}$ ($X = 2,5, 5$)

Les spectres RMN ^{29}Si permettent d'identifier un signal principal très large autour de 44 pm qui pourrait être attribué aux unités SiN_4 . Toutefois, l'épaule à sa gauche, en particulier pour l'échantillon **HTTi5_10**, indique que le matériau est plutôt constitué d'environnements SiC_xN_{4-x} ($0 \leq x \leq 4$), environnements tendant vers SiN_4 avec la diminution du rapport Si/Ti. Sa grande largeur met en évidence le caractère amorphe de la céramique.

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de quantifier les teneurs en carbone, azote, silicium et titane de ces céramiques. A titre de comparaison, nous avons également analysé la céramique issue de l'HTT aux mêmes températures, HTT_10, ainsi que la teneur en oxygène des matériaux. Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Analyses élémentaires par EDX des céramiques issues des polymères HTT et **HTTTiX** (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon

	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Si/Ti
HTT_10	0	42	37	19	2	
HTTTi5_10	13	34	20	30	3	4,5
HTTTi2.5_10	21	32	17	29	1	2,6

Ces analyses EDS confirment l'incorporation de titane dans la céramique et que le rapport Si/Ti fixé dans le polymère est maintenu constant même après pyrolyse à 1000°C. Les compositions chimiques des céramiques **HTTTi5_10** et **HTTTi2.5_10** sont respectivement Si_{1.0}Ti_{0.2}C_{1.4}N_{1.8}O_{0.2} et Si_{1.0}Ti_{0.4}C_{1.2}N_{1.8}O_{0.1}. Néanmoins, il semble que l'incorporation d'azote soit, elle, non-linéaire. Elle semble être limitée à environ 30% massique. Cependant, il est difficile de déterminer si la limite de réactivité lors de la synthèse est à l'origine de cela ou s'il s'agit d'un phénomène causé par la perte d'amines et de diazote durant la pyrolyse. Ces mesures ont donc ensuite été complétées par des analyses des teneurs en azote, oxygène, hydrogène, et carbone à l'aide d'un analyseur de gaz de combustion (Tableau IV-2) et par ICP pour le silicium et le titane.

La formule chimique de la céramique **HTTTi5_10**, calculée à partir des résultats du Tableau IV-2, est Si_{1.0}Ti_{0.2}C_{1.3}N_{1.4}H_{0.2}O_{0.01}. Ces analyses confirment le maintien du rapport Si/Ti fixé dans le polymère après pyrolyse à 1000°C mais montrent cependant de nettes différences sur la teneur en azote des échantillons par rapport à l'EDX. Comme attendu et par rapport à la composition chimique de l'échantillon de référence HTT_10 (Si_{1.0}C_{1.0}N_{1.1}H_{0.7}), on note une augmentation des teneurs en carbone et en azote après incorporation de Ti sans que l'on puisse affirmer, pour le carbone, si ces éléments sont liés à la fois à Ti et à Si (l'azote est lié à la fois à Ti et Si d'après la formule chimique calculée pour **HTTTi5_10**) et/ou si la quantité en carbone libre augmente dans les céramiques **HTTTi5_10** et **HTTTi2.5_10**. Toutefois, cette augmentation de la teneur en carbone et en azote est beaucoup plus limitée que celle constatée pour les céramiques dérivées de l'AHPCS.

Tableau IV-2 : Analyses élémentaires par analyseur NOH, C et ICP des céramiques issues des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C

	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	H (m%)	Si/Ti
HTT_10	0	43,6	19,1	23,2	0,2	1,1	
HTTTi5_10	14,3	37,9	20,2	26,0	1,4	0,2	4,5
HTTTi2.5_10	_*	_*	13,7	26,4	1,1	0,2	

*Non mesurées

Dans ce contexte, la structure des poudres céramiques obtenues a été caractérisée par DRX et spectrométrie Raman (Figure IV-10).

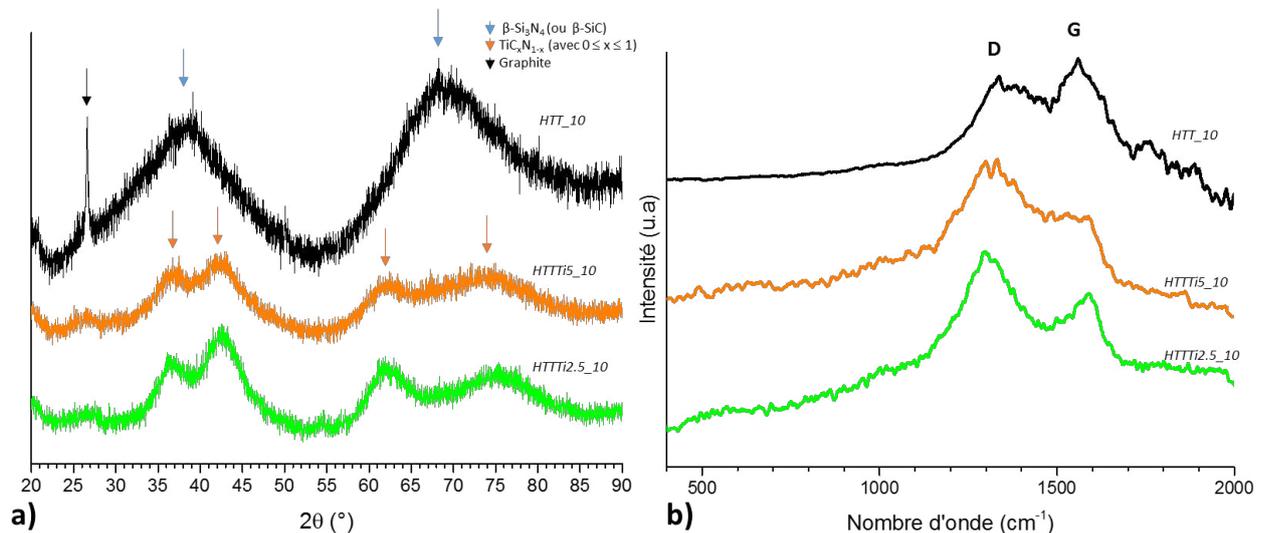


Figure IV-10 : Diffractogrammes RX (a) et spectres Raman (b) des céramiques dérivées des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon

On observe la présence du pic (002) à $2\theta = 26^\circ$ caractéristique du carbone sp^2 dans la céramique HTT_10 ainsi que deux pics diffus à $2\theta = 38^\circ$ et 68° difficilement attribuables en raison de leur grande largeur. On peut tout de même tenter de les attribuer aux pics (210) et (321) de la phase β -Si₃N₄ (Fiche PDF : 00-033-1160) et/ou aux pics (111) et (311) de la phase β -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129) voire aux pics (211) et (322) de la phase α -Si₃N₄ (Fiche PDF : 04-005-5074) Ceux-ci sont absents (pics à $2\theta \sim 26^\circ$) ou se dédoublent dans les diffractogrammes des échantillons HTTTi5_10 et HTTTi10_10 et pourraient être attribués aux pics de diffractions (111), (200), (220) et (311) de la phase nitrure de titane TiN (Fiche PDF : 00-038-1420) et/ou carbonitride de titane (Fiche PDF : 00-042-1488).

La spectroscopie Raman est l'une des techniques les plus sensibles pour caractériser le désordre des matériaux carbonés sp². Bien que le pic du carbone sp² ne soit pas identifiée dans les diffractogrammes, la présence de carbone libre est confirmée à travers la présence des bandes D et G à 1355 et 1590 cm⁻¹, respectivement, dans les spectres Raman de l'ensemble de ces échantillons. Les mesures de masse volumique par pycnométrie He confirment également la présence de carbone libre dans les matériaux (Tableau IV-3). Les masses volumiques des échantillons sont en effet toutes comprises en 2,2 et 2,7 g/cm³, valeurs inférieures à celle de SiC (3,21 g/cm³), de Si₃N₄ (3,17 g/cm³), de TiN (5,4 g/cm³) et de TiC (4,93 g/cm³). Ces valeurs augmentent logiquement avec l'augmentation de la teneur en titane dans le matériau (avec la diminution du rapport Si/Ti). Alors que les céramiques modifiées par Ti et préparées à 1000°C avaient une masse volumique inférieure à celle des céramiques dérivées de l'AHPCS dans le chapitre 3, on voit ici que la céramique HTT_10 a la plus faible masse volumique. Nous avons suggéré que la diminution de la masse volumique des céramiques modifiées par Ti et préparées dans le chapitre 3 était liée à la présence d'une plus forte teneur de carbone libre. Il semblerait ici que ce ne soit pas le cas ce qui pourrait être relié à la plus grande réactivité du polysilazane qui favorise le développement d'un réseau à base de liaisons -N-Ti- et/ou à la plus faible teneur en carbone libre des matériaux bien que les analyses élémentaires ne montrent pas cette tendance (moins de carbone libre).

Tableau IV-3 : Masses volumiques des céramiques dérivées des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon

	Masse volumique (g/cm ³)
HTT_10	2,26
HTTTi5_10	2,38
HTTTi2.5_10	2,61

IV. Comportement haute température (1000→ 1800°C)

Les céramiques obtenues à 1000°C sont peu cristallisées et contiennent toujours de l'hydrogène résiduel. La suite de cette étude vise donc à étudier le comportement thermique de ces matériaux au-dessus de 1000°C et ceci jusqu'à 1800°C sous argon afin de suivre l'évolution structurale et compositionnelle du matériau au cours de ces traitements thermique.

IV.1. Analyse thermogravimétrique à haute température

Le comportement à haute température est suivi par ATG jusqu'à 1800°C sous argon (Figure IV-11).

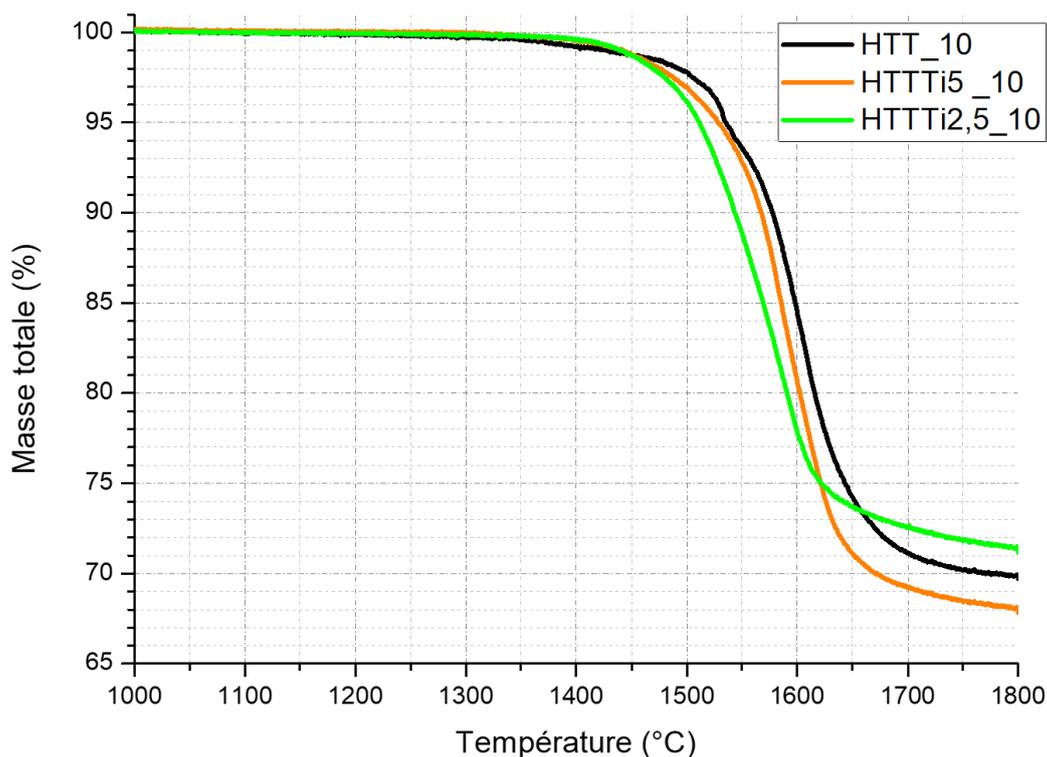


Figure IV-11 : Courbes ATG-HT des échantillons **HTT_10**, **HTTTi2.5_10** et **HTTTi5_10**

Au même titre que la céramique **HTT_10**, les céramiques comportant du titane, **HTTTi5_10** et **HTTTi2.5_10**, ne présentent pas de perte de masse jusqu'à 1450°C. Au-dessus de cette température, une perte de masse continue et brutale est observée jusqu'à 1700°C pour les trois céramiques avant un ralentissement notable de la perte de masse entre 1700 et 1800°C. À 1800°C, les pertes de masse mesurées oscillent entre 28 et 32% et peuvent être considérées comme comparables. Il est possible de relier ces pertes de masse à l'évolution de la composition des céramiques obtenues à 1000°C (Tableau IV-1). En effet, l'échantillon **HTTTi5_10** a une composition chimique $\text{Si}_{1.0}\text{Ti}_{0.2}\text{C}_{1.3}\text{N}_{1.4}\text{O}_{0.01}\text{H}_{0.2}$ quand la composition chimique de **HTT_10** est $\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.0}\text{N}_{1.1}\text{H}_{0.7}$. Si on considère l'obtention d'un composite TiC/SiC à partir de l'échantillon **HTTTi5_10** et d'une céramique SiC à partir de **HTT_10** par élimination totale du carbone libre et de l'azote comme observé dans le chapitre 3, les pertes de masse calculées après traitement thermique à 1800°C seraient respectivement de 27.70 et 28% ; valeurs qui tendent à refléter les pertes de masse expérimentales obtenues par ATG-HT.

Pour en savoir plus sur le comportement à haute température de ces matériaux, nous avons procédé à des caractérisations par spectroscopie RMN à l'état solide, DRX, spectroscopie Raman et analyse élémentaire d'intermédiaires isolés entre 1000 et 1800°C.

IV.2. Caractérisation structurale des intermédiaires isolés entre 1000 et 1800°C

L'évolution de la structure proche autour du silicium a été suivie par RMN solide ^{29}Si pour les céramiques obtenues à partir **HTTTi5** après traitement thermique à 1400°C (**HTTTi5_14**) et à 1800°C (**HTTTi5_18**) (Figure IV-12). La RMN ^{29}Si confirme notre discussion et nos suggestions précédentes. Elle montre que l'environnement autour du Si, fortement azoté après pyrolyse à 1000°C (**HTTTi5_10**) - formation d'unité **SiN₄** - n'est pas (ou peu) modifié après traitement thermique à 1400°C (**HTTTi5_14**) et devient exclusivement carboné - formation d'unités **SiC₄** - après traitement thermique à 1800°C (**HTTTi5_18**) rendant compte de la réaction totale entre la phase **Si₃N₄** et le carbone libre. L'obtention de SiC à haute température dans les céramiques dérivées de **HTTTi5** et **HTTTi2.5** est confirmée par DRX (Figure IV-13).

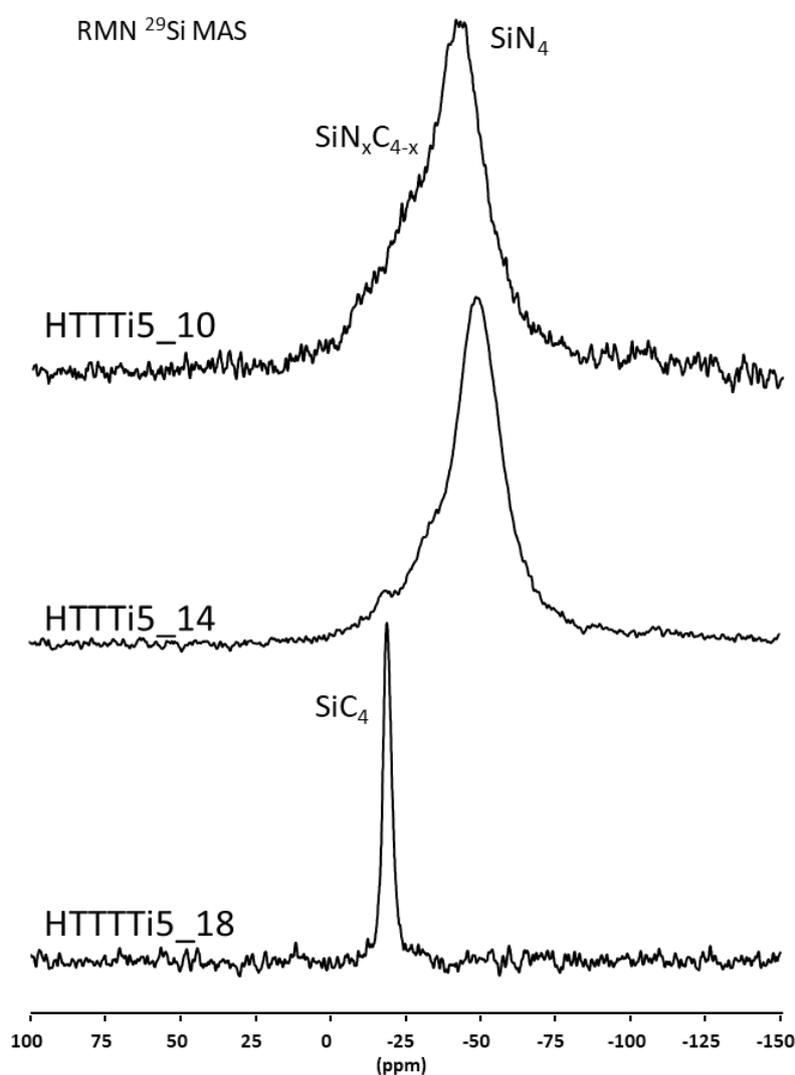


Figure IV-12 : Spectres RMN solide ^{29}Si pour les échantillons dérivés du polymère **HTTTi5** après pyrolyse à 1000 (**HTTTi5_10**), 1400 (**HTTTi5_14**) et 1800°C (**HTTTi5_18**)

L'augmentation de la température de 1000 à 1400°C fait apparaître la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) (Fiche PDF : 00-042-1488) (HTTTi5_14 et HTTTi2.5_14) rendant compte d'un nanocomposite à matrice amorphe à cette température.

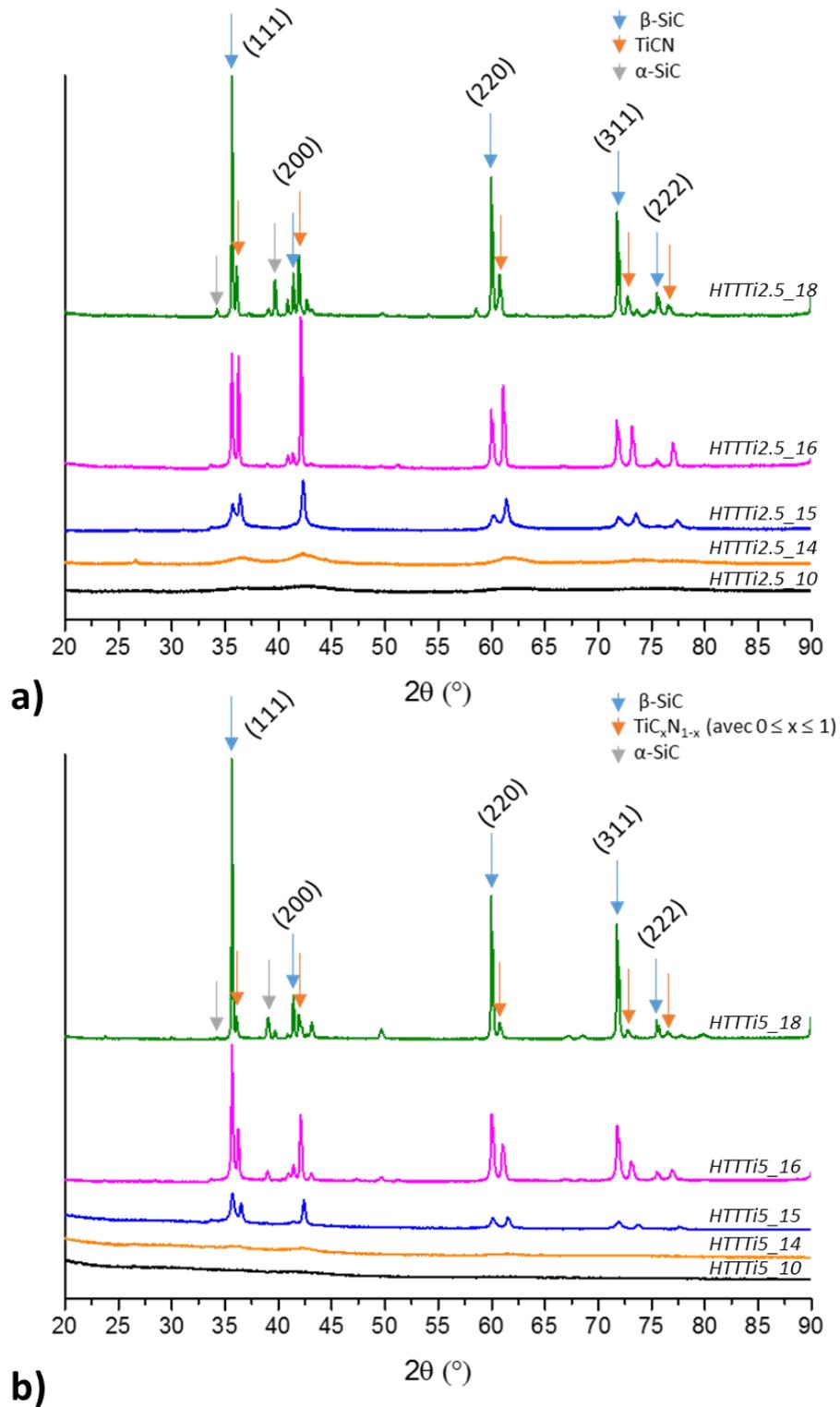


Figure IV-13 : Diffractogrammes RX des échantillons $HTTTiX_T$ ($X = 2.5, 5$ et $T = 10, 14, 15, 16, 18$)

Après traitement à 1500°C (**HTTTi5_15** et **HTTTi2.5_15**), les pics de cette phase se développent et permettent de préciser leur position : D'après la loi de Vegard, les positions des pics de la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) de l'échantillon **HTTTi2.5_15** correspondent aux positions d'une solution solide $\text{TiC}_{0.73}\text{N}_{0.28}$ et pour **HTTTi5_15**, ils correspondent aux positions de la phase de référence TiN (*Fiche PDF : 00-038-1420*). Si on se réfère aux discussions sur l'évolution structurale des matériaux dérivés de l'AHPCS entre 1000 et 1800°C du chapitre 3, on note ici la forte teneur en azote et donc en nitrures des phases en présence. En parallèle, on observe l'émergence de pics relativement larges qui peuvent être attribués à plusieurs phases : β -SiC ($2\theta = 35,5^\circ$ (111), $60,1^\circ$ (220), et $71,9^\circ$ (311)) (*Fiche PDF : 00-029-1129*) mais on ne peut pas exclure la présence des phases β - Si_3N_4 ($2\theta = 36,0^\circ$ (210)) (*Fiche PDF : 04-033-1160*) voire α - Si_3N_4 ($2\theta = 35,3^\circ$ (110)), (*Fiche PDF : 04-005-5074*). Par conséquent, on qualifiera cette phase de carbonitride de silicium ($\text{SiC}_y\text{N}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$)). L'augmentation ultérieure de la température déplace les pics attribués à la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) vers ceux de la phase TiC alors que la matrice cristallise en phases β -SiC et α -SiC après traitement thermique à 1800°C (**HTTTi5_18** et **HTTTi2.5_18**). Le degré de cristallisation de la matrice SiC semble plus prononcé dans les échantillons dérivés de l'**HTTTi2.5**. A titre d'illustration, les tailles des cristallites β -SiC déterminées pour les échantillons **HTTTi2.5_18** et **HTTTi5_18** sont respectivement de $99,8$ nm et $93,6$ nm. Ces cristallites β -SiC sont ici environ trois fois plus larges que ceux préparés dans le chapitre 3, à températures de traitement thermique et à rapports Si/Ti égaux.

En raison du déplacement des pics DRX de la solution solide $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) vers la position de référence du TiC et considérant la loi de Vegard, l'échantillon **HTTTi2.5_18** présente une solution solide $\text{TiC}_{0.73}\text{N}_{0.27}$, alors que l'échantillon **HTTTi5_18** présente une solution solide $\text{TiC}_{0.71}\text{N}_{0.29}$ ce qui tend à démontrer que l'azote (et en particulier celui lié à Ti au contraire de celui lié au Si) n'est pas éliminé contrairement à nos prédictions faites précédemment sur les compositions attendues à 1800°C . Cependant, nous avons vu dans le chapitre 3 que les analyses élémentaires ne confirmaient pas la présence d'azote dans les matériaux préparés à 1800°C alors que la loi de Vegard indiquait une solution solide de carbonitride de titane. Nous avons donc réalisé des dosages des éléments constituant les matériaux caractérisés précédemment. Avant d'aborder cette étude, la caractérisation par spectrométrie Raman des échantillons dérivés de la pyrolyse de l'**HTTTi5** (Figure IV-14) met en évidence la présence de carbone libre dans les matériaux isolés à 1400 (**HTTTi5_14**) et 1600°C (**HTTTi5_16**) à travers la présence des bandes D et G à 1345 cm^{-1} et 1603 cm^{-1} respectivement. On note dans l'échantillon **HTTTi5_16** l'apparition d'une bande vers 1510 cm^{-1} qui est souvent attribuée à du carbone amorphe [16–18]. Cette contribution est sans doute présente dans les échantillons

obtenus à plus basse température mais masquée par la large bande G. La bande TO du SiC émerge à 785 cm⁻¹ [19] dans cet échantillon rendant compte de sa cristallisation avancée, en particulier comparativement aux matériaux dérivés de l'AHPCS (chapitre 3). Les bandes D et G ne sont plus visibles dans le spectre de l'échantillon **HTTTi5_18** alors que l'intensité de la bande caractéristique de SiC TO (785 cm⁻¹) augmente et celle caractéristique du mode TO du TiC apparaît à 503 cm⁻¹ [20] démontrant l'obtention d'un composite majoritairement composé de phases TiC et SiC. Étonnement, la bande que nous avons attribué à du carbone amorphe semble persister à cette température.

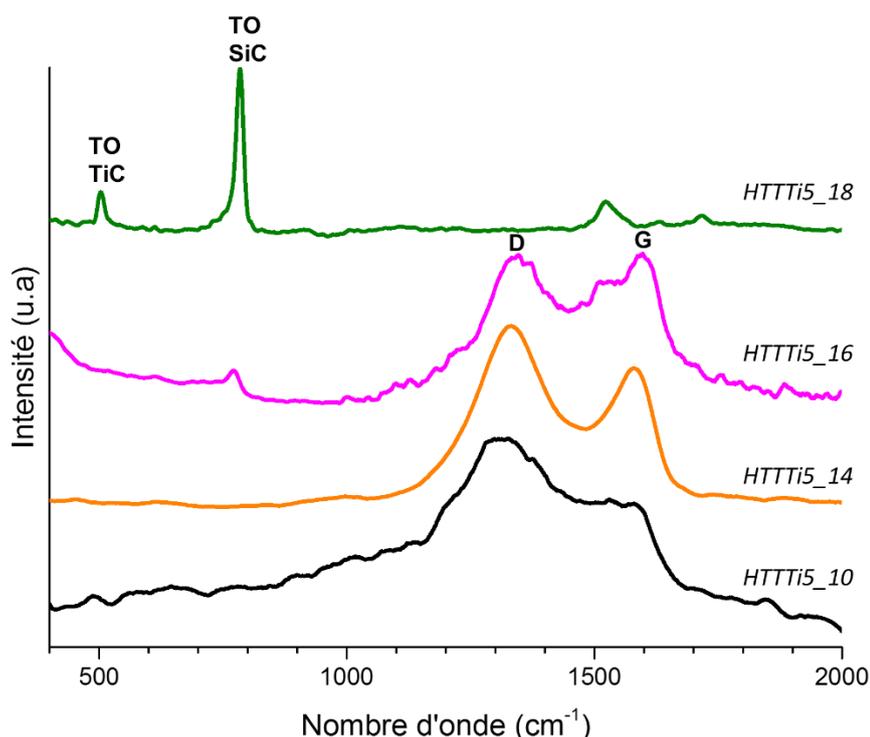


Figure IV-14 : Spectres Raman des échantillons **HTTTiX_T** (X = 2.5, 5 et T = 10, 14, 15, 16, 18)

Une analyse élémentaire a été effectuée afin de qualifier les transformations chimiques associées à ces systèmes et la présence de carbone.

IV.3. Analyses élémentaires et masse volumique des intermédiaires isolés entre 1000 et 1800°C

L'analyse élémentaire des poudres céramiques isolées à 1400 (**HTTTi2.5_14** et **HTTTi5_14**), 1600 (**HTTTi2.5_16** et **HTTTi5_16**) et 1800°C (**HTTTi2.5_18** et **HTTTi5_18**) est effectuée en première approximation par EDX. Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition (Tableau IV-4 & Tableau IV-5).

Ces mesures renforcent les observations et conclusions faites précédemment. La teneur en azote diminue brutalement dans les matériaux isolés à 1600°C et, contrairement à ce que prédit la loi de Vegard, les matériaux préparés à 1800°C semblent exempts d'azote. Les

échantillons **HTTTi2.5_18** et **HTTTi5_18** proposent une composition chimique $Si_{1.0}Ti_{0.25}C_{1.8}$ et $Si_{1.0}Ti_{0.2}C_{1.7}$, respectivement. Cependant, et étant donné les incertitudes quant aux valeurs obtenues en C, N et O par EDX, nous avons caractérisé ces mêmes matériaux à l'aide d'analyseurs élémentaires NOH et C pour les mêmes échantillons (Tableau IV-6 & Tableau IV-7). Les Tableaux IV-6 et IV-7 montrent que la teneur en carbone mesurée par EDX est très surévaluée alors que la composition en azote suit les variations généralement observées par EDX : stabilité jusqu'à une température de 1400°C puis chute brutale de la teneur au-dessus de cette température.

Tableau IV-4 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **HTTTi2.5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 18$)

Échantillons	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Si/Ti
HTTTi2.5_10	21	32	17	29	1	2,7
HTTTi2.5_14	18	28	29	29	3	2,3
HTTTi2.5_16	16	37	41	5	2	4,0
HTTTi2.5_18	17	47	36	0	1	4,0

Tableau IV-5 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **HTTTi5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 18$)

Échantillons	Ti (m%)	Si (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Si/Ti
HTTTi5_10	13	34	20	30	3	4,6
HTTTi5_14	19	41	17	20	3	3,7
HTTTi5_16	23	43	29	4	1	3,3
HTTTi5_18	14	49	35	0	1	5,0

Alors que des nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si-C-N sont formés à 1400°C (**HTTTi2.5_14** et **HTTTi5_14**) avec une teneur en azote beaucoup plus élevée que les matériaux dérivés de l'AHPCS et formés à la même température (chapitre 3), ceux-ci évoluent vers des matériaux majoritairement composés des phases TiC et SiC dans lesquels subsistent des traces d'azote après traitement thermique à 1800°C (**HTTTi2.5_18** et **HTTTi5_18**).

Tableau IV-6 : Analyses élémentaires par analyseurs NOH et C des échantillons **HTTTi2.5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 18)

Échantillons	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Autres (Si et Ti) (m%)
HTTTi2.5_10	13,7	26,4	1,1	58,5
HTTTi2.5_14	14,1	25,4	1,6	59,5
HTTTi2.5_16	17,8	4,6	0,5	77,0
HTTTi2.5_18	22,6	1,5	0,3	75,6

Tableau IV-7 : Analyses élémentaires par analyseurs NOH & C des échantillons **HTTTi5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 18)

Échantillons	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Autres (Si et Ti) (m%)
HTTTi5_10	20,2	26,0	1,4	52,4
HTTTi5_14	14,9	24,2	1,4	59,5
HTTTi5_16	22,5	2,8	0,5	74,1
HTTTi5_18	24,3	1,2	0,3	74,2

Tenant compte des compositions en Ti et Si relevées par EDX et en C, N et O déterminées au moyen des analyseurs NOH et C, des compositions élémentaires Si_{1.0}Ti_{0.2}C_{1.1}N_{0.1}O_{0.01}, soit un composite avec 20m% de renforts TiC dans une matrice SiC pour **HTTTi2.5_18** et Si_{1.0}Ti_{0.15}C_{1.2}N_{0.05}O_{0.01} soit un composite avec 17m% de renforts TiC dans une matrice SiC pour **HTTTi5_18** peuvent être déduites après un traitement thermique à 1800°C. Elles indiquent une très faible teneur en azote et confirme les données de spectroscopie Raman qui indiquait un matériau sans carbone libre après traitement thermique à 1800°C ce qui induit une augmentation assez nette de la masse volumique des matériaux isolés à 1800°C comparativement à ceux formés à 1000 et 1400°C (Tableau IV-8).

Tableau IV-8 : Masse volumique des échantillons **HTTTi_X_T** (X = 2.5, 5 et T = 10, 14, 15, 16, 18)

Échantillons	Masse volumique (g/cm ³)	Échantillons	Masse volumique (g/cm ³)
HTTTi_{2,5}_10	2,62	HTTTi₅_10	2,38
HTTTi_{2,5}_14	3,06	HTTTi₅_14	2,88
HTTTi_{2,5}_16	3,52	HTTTi₅_16	3,61
HTTTi_{2,5}_18	3,69	HTTTi₅_18	3,67

En référence aux valeurs théoriques de masse volumique du SiC ($\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \text{ g.cm}^{-3}$) et du TiC ($\rho_{\text{TiC}} = 4,93 \text{ g.cm}^{-3}$), on calcule à 1800°C, par loi des mélanges, un taux de 27%_m de TiC distribué dans une matrice SiC pour les deux compositions étudiées. Cette valeur est légèrement supérieure aux valeurs calculées à partir des compositions chimiques. L'incorporation d'azote au sein d'une solution solide TiC_{0.70}N_{0.30}, mesurée par DRX, réduit ce taux à 25%_m, également pour les deux échantillons en référence aux densités théoriques du TiC ($\rho_{\text{TiC}} = 4,93 \text{ g.cm}^{-3}$) et du TiN ($\rho_{\text{TiN}} = 5,40 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette valeur semble d'autant valide du fait de l'absence de carbone libre. L'absence de carbone libre dans ces matériaux (alors qu'il est détecté dans les matériaux formés à 1800°C à partir de l'AHPCS, chapitre 3) peut aisément se comprendre. Dans les matériaux de ce chapitre, la fraction massique en Si₃N₄ (matériaux préparés à 1000 et 1400°C) est plus importante que celle des matériaux du chapitre 3 puisqu'on part d'un polysilazane, précurseur de la phase Si₃N₄. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un apport plus important de carbone pour décomposer totalement cette phase dans les matériaux préparés à partir de l'HTT comparativement aux matériaux préparés à partir de l'AHPCS (Chapitre 3). Comme la teneur en carbone dans les deux types de matériaux est similaire (15,6 m% dans la céramique obtenue par pyrolyse de l'AHPCS à 1000°C sous argon et 16,4 m% dans la céramique obtenue par pyrolyse de l'HTT à 1000°C sous azote [21], la consommation de carbone libre sera plus grande dans les matériaux obtenus par pyrolyse de l'HTT à 1800°C.

IV.4. Microscopie électronique

Certains des échantillons caractérisés précédemment sont observés par MET. Les premières observations ont été réalisées sur les échantillons isolés à 1400°C : **HTTTi₅_14** (Figure IV-15) et **HTTTi_{2,5}_14** (Figure IV-16).

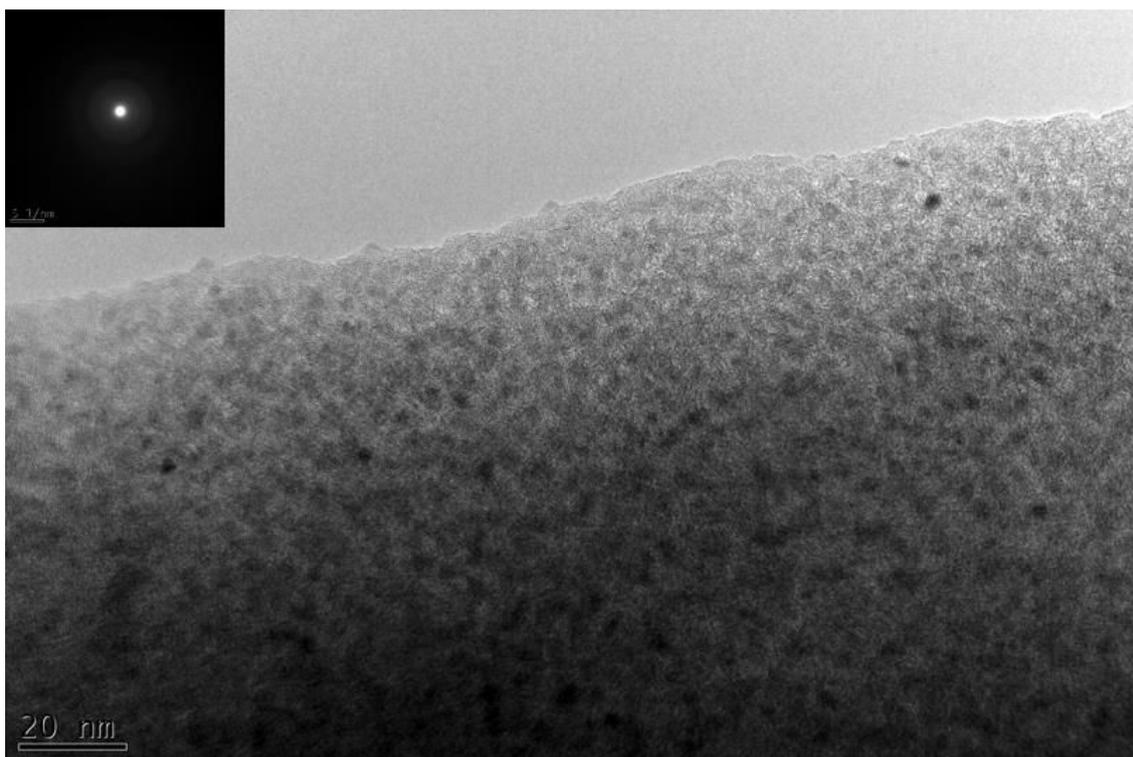


Figure IV-15 : Image MET de l'échantillon **HTTTi5_14**

Après un traitement thermique à 1400°C , l'échantillon **HTTTi5_14** présente une structure constituée d'inclusions nanométriques distribuées de façon assez homogène dans une matrice amorphe. Cette structure est caractéristique d'une structure nanocomposite. L'analyse structurale par diffraction des électrons en aire sélectionnée (DEAS) associée met en évidence principalement des anneaux diffus démontrant le faible degré de cristallinité du matériau. Le même type de structure caractérise l'échantillon **HTTTi2.5_14** (Figure IV-16).

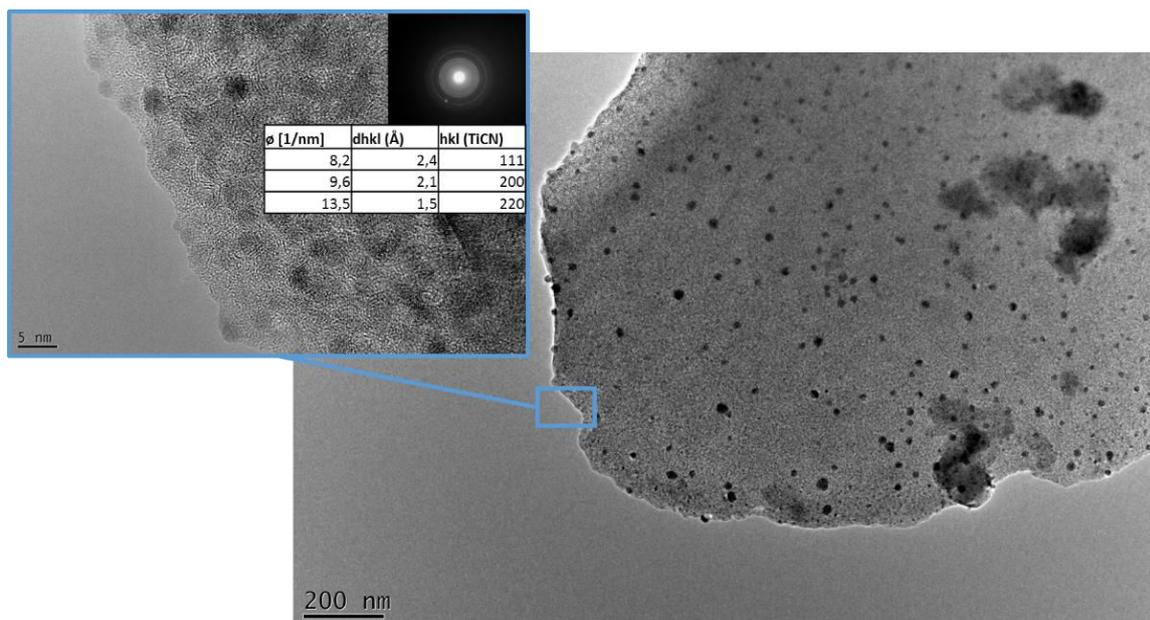


Figure IV-16 : Image MET de l'échantillon **HTTTi2.5_14**

A faible grossissement, on observe une structure très contrastée caractéristique de celle d'un nanocomposite fait d'inclusions nanométriques distribuées de façon homogène dans une matrice sans organisation particulière. A plus fort grossissement, on observe des nanocristaux d'un diamètre d'environ 5 nm et le cliché de diffraction électronique associé met en évidence une cristallinité plus prononcée de l'échantillon et son analyse permet d'indexer les plans (111), (200) et (220) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$).

L'augmentation de la température à 1800°C (**HTTTi5_18**) conduit à des composites TiC/SiC dont la taille des cristaux peut atteindre 1 μ m (Figure IV-17). Les cristaux de TiC sont également présents, ils sont dispersés en surface des cristaux de SiC (Figure IV-18) et sont en général de plus petite taille que les cristaux SiC.

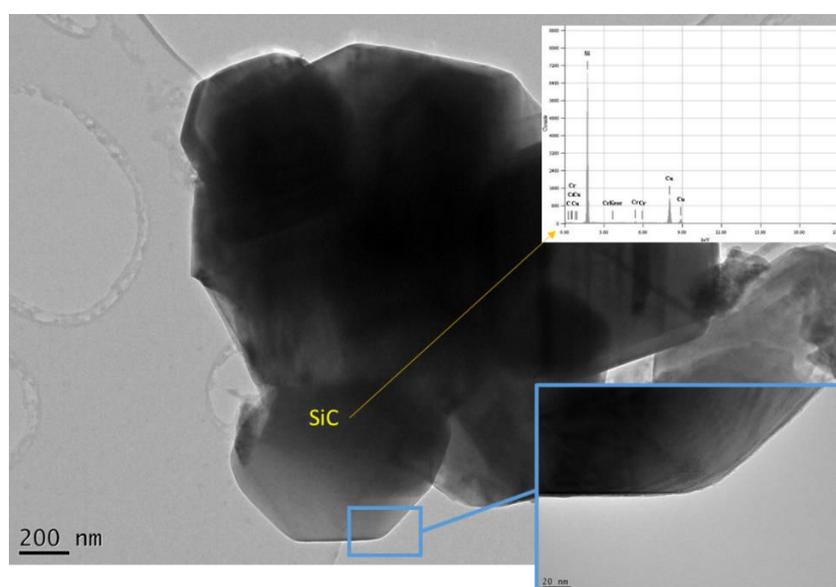


Figure IV-17 : Image MET de cristaux SiC de l'échantillon **HTTTi5_18**

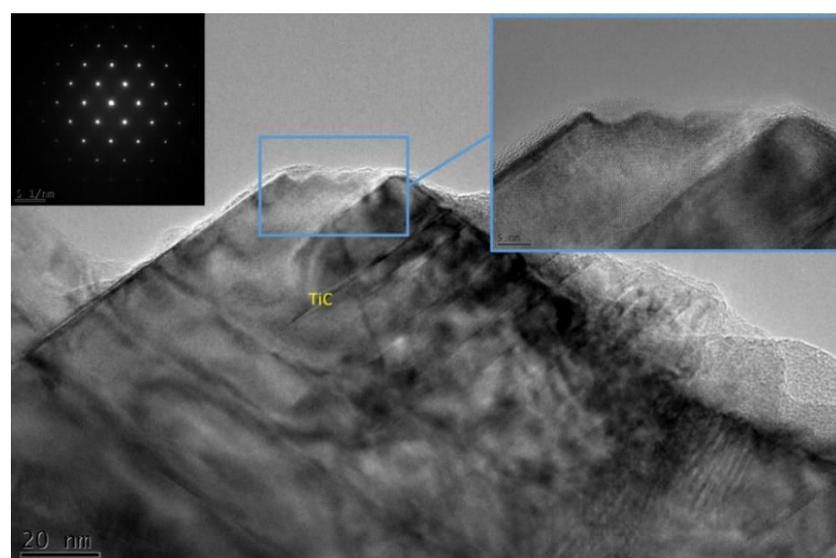


Figure IV-18 : Image MET de cristaux TiC de l'échantillon **HTTTi5_18**

V. Conclusion

Dans ce chapitre, l'incorporation chimique de titane dans un polysilazane commercial a été étudiée afin d'élaborer des nanocomposites et composites carbonitrides/carbures à base de titane et silicium.

La première partie de ce chapitre a consisté à étudier la chimie derrière la modification chimique du poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane (nom commercial HTT1800 mais nommé HTT dans notre chapitre) par le TDMATI (précurseur du nitrure ou carbonitride de titane). Trois réactions sont mises en œuvre :

- 1) Réaction des groupements NH du polysilazanes avec les groupements $-N(CH_3)_2$ du TDMATI pour former des liaisons $-N-Ti-$.
- 2) Réaction des groupements SiH du polysilazanes avec les groupements $-N(CH_3)_2$ du TDMATI pour former des unités de type $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH=CH_2, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$).
- 3) Réaction d'hydrosilylation pour former des unités $-Si-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH(Si-)-CH_3$ catalysée par le TDMATI.

Ainsi, les études menées dans cette partie montrent que l'ajout de TDMATI à l'HTT augmente le degré de réticulation de ce dernier jusqu'à un certain rapport atomique Si/Ti ($Si/Ti < 5$) à partir duquel la proportion de groupements de fin de chaîne $Ti(N(CH_3)_2)_x$ augmente dans la structure du polymère.

La seconde partie de ce chapitre concerne la compréhension de la conversion du polymère en céramique. L'augmentation du degré de réticulation de l'HTT avec l'incorporation de titane tend à diminuer la perte de masse à basse température et par conséquent, augmente le rendement céramique après décomposition à $1000^\circ C$. Toutefois, en-dessous d'un rapport atomique Si/Ti de 5, les groupements de fin de chaîne de type $-Ti(N(CH_3)_2)_3$ dans les polymères sont décomposés pendant la pyrolyse et induisent donc une perte de masse supplémentaire. Après pyrolyse à $1000^\circ C$, les céramiques obtenues sont amorphes. L'augmentation de la température à laquelle sont exposées les poudres céramiques obtenues à $1000^\circ C$ fait progressivement apparaître les deux phases majoritaires des composites : la phase $\beta-SiC$ (3C), et la solution solide TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) sans que l'on puisse omettre la présence de nitrure silicium à $1400^\circ C$; phase probablement en plus grande proportion que dans les matériaux dérivés de l'AHPCS. La phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) commence à cristalliser dès $1400^\circ C$ et on forme des nanocomposites dans lesquels des nanocristaux TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) sont dispersés de façon homogène dans une matrice amorphe que l'on définira comme SiC_yN_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$). Au-dessus de cette température, les nanocomposites commencent à se

décomposer, plus probablement par des réactions de carbo-réduction pour former progressivement du β -SiC à partir de 1500°C . Après traitement thermique à 1800°C , un composite TiC/SiC avec une très faible teneur en azote et sans carbone libre est obtenu. La synthèse de ces matériaux est très intéressante pour l'application visée puisqu'ils ont une teneur en azote beaucoup plus importante que celle des matériaux élaborés à partir de l'AHPCS à une même température (1000 et 1400°C) et après traitement thermique à 1800°C , ils sont exempts de carbone libre contrairement aux céramiques préparées à partir de l'AHPCS. Ainsi, nous pourrions évaluer l'effet de l'azote et du carbone sur les propriétés optiques des matériaux sous forme d'objets massifs étudiés dans le chapitre 5 suivant.

Références

- [1] A. Lale, V. Proust, M. C. Bechelany, A. Viard, S. Malo, et S. Bernard, « A comprehensive study on the influence of the polyorganosilazane chemistry and material shape on the high temperature behavior of titanium nitride/silicon nitride nanocomposites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 16, p. 5167-5175, déc. 2017.
- [2] J. Yuan *et al.*, « Single-Source-Precursor Synthesis of Hafnium-Containing Ultrahigh-Temperature Ceramic Nanocomposites (UHTC-NCs) », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 19, p. 10443-10455, oct. 2014.
- [3] M. C. Bechelany *et al.*, « Nanocomposites through the Chemistry of Single-Source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-Type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 4, p. 832-845, 2017.
- [4] M. C. Bechelany, V. Proust, C. Gervais, R. Ghisleni, S. Bernard, et P. Miele, « In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 38, p. 6548-6553, oct. 2014.
- [5] A. Viard *et al.*, « Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors », *Chemistry–A European Journal*, vol. 23, n° 38, p. 9076–9090, 2017.
- [6] E. Yousefi, M. Ghorbani, A. Dolati, H. Yashiro, et M. Outokesh, « Preparation of new titanium nitride-carbon nanocomposites in supercritical benzene and their oxygen reduction activity in alkaline medium », *Electrochimica Acta*, vol. 164, p. 114–124, 2015.
- [7] K. Brandstadt *et al.*, « Titanium Containing Hydrosilylation Catalysts And Compositions Containing The Catalysts », juill-2014.
- [8] J. Seitz et J. Bill, « Production of compact polysilazane-derived Si/C/N-ceramics by plastic forming », *Journal of materials science letters*, vol. 15, n° 5, p. 391–393, 1996.
- [9] N. Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « Polyvinylsilazane: A Novel Precursor to Silicon Carbonitride », *New J. Chem.*, vol. 15, n° 1, p. 85–92, 1991.
- [10] N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « Thermogravimetric analysis/mass spectrometry investigation of the thermal conversion of organosilicon precursors into ceramics under argon and ammonia. 2. Poly (silazanes) », *Chemistry of materials*, vol. 4, n° 6, p. 1263–1271, 1992.
- [11] W. R. Schmidt *et al.*, « Ammonia-induced pyrolytic conversion of a vinylic polysilane to silicon nitride », *Chemistry of materials*, vol. 4, n° 4, p. 937–947, 1992.
- [12] N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds », *Chemistry of materials*, vol. 4, n° 1, p. 141–146, 1992.
- [13] O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, et G. Motz, « Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 48, p. 15406-15415, nov. 2013.
- [14] Y.-L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, et F. Babonneau, « Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 15, n° 10, p. 820-832, 2001.
- [15] M. Seifollahi Bazarjani *et al.*, « Nanoporous silicon oxycarbonitride ceramics derived from polysilazanes in situ modified with nickel nanoparticles », *Chemistry of Materials*, vol. 23, n° 18, p. 4112–4123, 2011.

- [16] R. Saito *et al.*, « Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 323, n° 1, p. 100-106, oct. 2002.
- [17] T. Yamaguchi, S. Bandow, et S. Iijima, « Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods », *Chemical Physics Letters*, vol. 389, n° 1, p. 181-185, mai 2004.
- [18] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 20, p. 14095-14107, mai 2000.
- [19] M. Yan, W. Song, et C. Zhao-hui, « Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics », *Ceramics International*, vol. 36, n° 8, p. 2455-2459, déc. 2010.
- [20] I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, et T. Chassé, « Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti-C-N CVD coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 6, p. 1008-1012, déc. 2009.
- [21] M. Schmidt, « Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes », Thèse de doctorat, Montpellier, 2017.

CHAPITRE V

Chapitre V. Élaboration d'objets massifs comme absorbeurs solaires par pressage à chaud de polymères précéramiques et frittage de poudres céramiques	197
I. Introduction	197
II. Élaboration d'objets massifs par pressage à chaud de polymères solides	199
II.1. Objets massifs par pressage à chaud des polycarbosilanes modifiés par Ti.....	199
II.2. Objets massifs par pressage à chaud des polysilazanes modifiés par Ti.....	207
II.3. Conclusions partielles.....	216
III. Mise en forme par frittage flash sous charge.....	217
III.1. Frittage SPS des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30	218
III.2. Frittage RHP des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30	224
IV. Conclusion.....	233
Références	235

Chapitre V. Élaboration d'objets massifs comme absorbeurs solaires par pressage à chaud de polymères précéramiques et frittage de poudres céramiques

I. Introduction

L'étude réalisée dans les chapitres 3 et 4 a démontré la faisabilité de préparer des nanocomposites sous forme de poudres par modification chimique de polycarbosilanes (chapitre 3) et de polysilazane (chapitre 4). Cependant et pour démontrer l'applicabilité de ces matériaux en tant que récepteurs surfaciques, notre objectif principal est d'élaborer des objets massifs dont l'une des faces serait utilisée comme récepteur surfacique. Dans ce contexte, ce chapitre 5 présente l'ensemble des résultats obtenus concernant la mise en forme des matériaux synthétisés dans les chapitres 3 et 4 qu'ils soient sous forme d'un polymère solide ou d'une poudre céramique amorphe et la caractérisation, en particulier optique, des objets massifs obtenus.

Comme déjà mentionné précédemment, deux stratégies peuvent être envisagées pour élaborer des objets massifs en utilisant la voie PDCs. Dans une première méthode, le polymère précéramique est compacté en une forme densifiée par déformation plastique du polymère à chaud. Le compact polymère ainsi élaboré est alors pyrolysé aux températures mises en œuvre dans les chapitres 3 et 4 pour former des objets massifs dans la forme qui a été imposée au polymère [1–6]. L'étape d'obtention d'une pièce massive peut être également réalisée post-pyrolyse (= frittage). Dans ce cas et dans une seconde stratégie, les poudres céramiques, préférentiellement amorphes et obtenues dans les chapitres 3 et 4 par pyrolyse directe des polymères, sont frittées [7–10]. Dans cette étude préliminaire de frittage des poudres, le frittage flash sans (*Rapid Hot Pressing, RHP*) et avec (*Spark Plasma Sintering, SPS*) courant pulsé sera mis en œuvre. Le principe de préparation des objets massifs de type nanocomposite tel que nous l'avons imaginé à partir des polymères précéramiques est schématiquement illustré sur la Figure V-1.

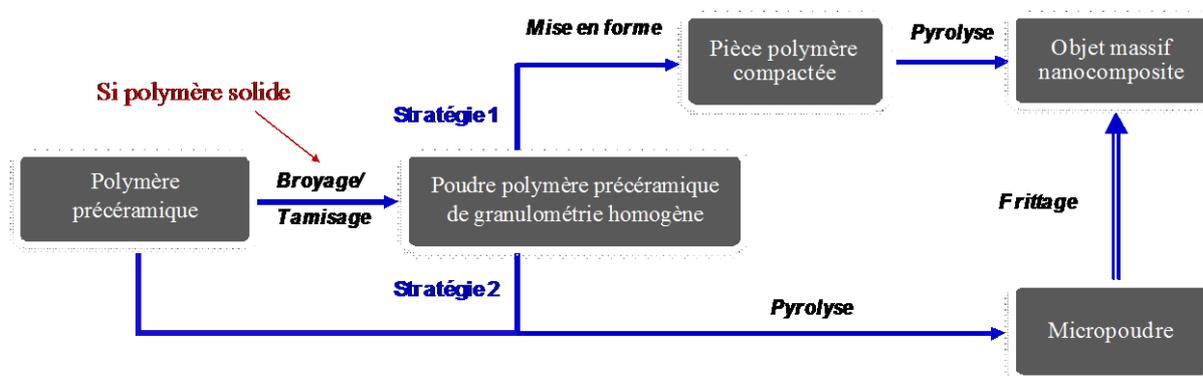


Figure V-1 : Schéma des deux stratégies appliquées pour la mise en forme d'objet massif nanocomposites préparés à partir de polymère précéramique

Il doit être précisé que le risque inhérent à la première stratégie réside dans le pouvoir de développer une densité suffisamment élevée dans le nanocomposite pour atteindre un bon niveau de performance mécanique en limitant le retrait volumique imposé par la décomposition du polymère. Par conséquent, certains polymères testés en pressage à chaud serviront également pour synthétiser des poudres qui seront frittées par RHP et/ou SPS tout en sachant que la structure des matériaux générée par frittage sera différente de celle obtenue par pressage à chaud de polymères ; cette dernière devrait être proche de celles obtenues pour les poudres étudiées dans les chapitres 3 et 4.

La première partie de cette étude présente la mise de forme par pressage à chaud des polymères étudiés dans la seconde partie du chapitre 3 (**AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**) et dans le chapitre 4 (**HTTTi2.5** et **HTTTi5**). Les objets massifs générés sont caractérisés en détail par la suite. Comme nous le verrons, il s'avère difficile d'optimiser la densité des matériaux préparés alors que ces derniers présentent un réel potentiel comme absorbeurs solaires. Dans ce contexte, la seconde partie concerne une étude préliminaire sur la mise en forme de massifs céramiques par deux procédés de frittage flash sous charge de type RHP et SPS. Les poudres amorphes utilisées ici sont dérivées de l'**AHPCSB30**. L'objectif de cette seconde partie est de minimiser la porosité ouverte identifiée dans les objets massifs préparés par pressage à chaud des polymères et de déterminer leurs propriétés mécaniques.

II. Élaboration d'objets massifs par pressage à chaud de polymères solides

Pour ce procédé, nous avons utilisé les polymères solides synthétisés dans les chapitres 3 (**AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**) et 4 (**HTTTi5** et **HTTTi2.5**). À travers cette stratégie, il est nécessaire que le polymère soit solide à température ambiante et qu'il se déforme plastiquement par chauffage afin d'être compacté puis consolidé en une pièce qu'on appellera compact polymère. Il faut aussi qu'il soit suffisamment réticulé pour éviter sa fusion au cours de la montée en température et pour limiter le retrait volumique du compact polymère au cours de la conversion polymère → céramique pour obtenir des objets massifs dense et exempts de fissures. Cependant, il ne faut pas que ces polymères soient trop réticulés en raison de leur nature inélastique. La présence de groupements de type $N(CH_3)_2$ ainsi que des liaisons pontées Si-N(CH₃)-Ti dans leurs structures comme identifiés dans les chapitres 3 et 4 devraient aider à la plasticité du polymère à chaud. Ainsi, les polymères fraîchement synthétisés sont tout d'abord broyés et 1g de poudre polymère est placée dans un moule chauffant de $\varnothing = 25\text{mm}$. Celui-ci est scellé en boîte à gants avant d'être mis sous la presse pour être compacté à une température appropriée à laquelle le polymère se déforme plastiquement. Après refroidissement, le compact polymère est réticulé puis pyrolysé en un compact nanocomposite aux températures définies dans les chapitres 3 et 4 (Figure V-2).

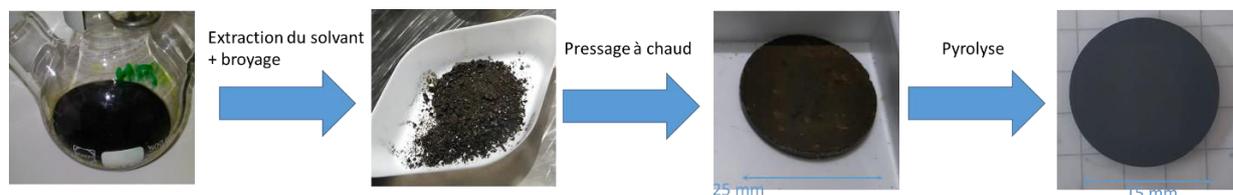


Figure V-2 : Processus d'élaboration de pièces massives par pressage de polymères précéramiques

II.1. Objets massifs par pressage à chaud des polycarbosilanes modifiés par Ti

II.1.1. Élaboration des matériaux

Comme nous avons vu dans le chapitre 3, la réaction entre l'AHPCS et le TDMATi conduit à un polymère insuffisamment réticulé pour être broyé puis mis en forme par pressage. Une étape de réticulation chimique au moyen du diméthylsulfure de borane (BDMS) avant la modification avec le TDMATi a alors été réalisée pour former le polymère **AHPCSB30Ti5** solide et facilement broyable. Afin d'avoir une étude comparative complète, nous avons également étudié le polymère **AHPCSB30** dérivé de la réaction entre l'AHPCS et le BDMS dont le pressage à chaud a déjà été réalisé par notre groupe [5,11,12]. Cette étude nous permettra de suivre l'effet de l'incorporation du titane à l'échelle moléculaire sur les propriétés des objets dérivés des polymères **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**.

L'**AHPCSB30** peut-être compacté ($P = 80$ MPa) à 120°C ; température qui peut légèrement varier ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) en fonction de la taille des moules de pressage et du contrôleur de température [5]. Le retrait volumique mesuré entre le compact polymère (moule de 13 mm de diamètre) et le compact céramique (après pyrolyse à 1000°C) est de 52,7 % et la masse volumique du matériau obtenu est de $2,39$ g/cm³.

La première partie de cette étude a consisté à confirmer et préciser ces valeurs avec un nouveau moule de pressage qui bénéficie d'un diamètre plus important (25 mm), plus étanche et d'un contrôle de température plus précis. Deux valeurs de charge appliquée, 80 MPa et 100 MPa ont également testées et quatre températures ont été testées : 100, 105, 110 et 120°C sachant que la décomposition du polymère commence à 120°C par ATG. La durée de pressage à température est fixée à 30 minutes et la rampe de chauffage à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les pièces sont ensuite pyrolysées à 1000°C pendant 2h. Les échantillons sont appelés **AHPCSB30-X(Y)_Z** avec X la température de pressage, Y la pression de pressage et Z les deux premiers chiffres de la température de pyrolyse (ex. 10 pour 1000°C). Les mesures par pesée hydrostatique pour différents échantillons dans l'éthanol sont présentées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère **AHPCSB30** après pyrolyse à 1000°C sous argon

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
AHPCSB30-100(80)_10	2,09	2,43	14
AHPCSB30-105(80)_10	2,14	2,42	12
AHPCSB30-110(80)_10	2,14	2,44	12
AHPCSB30-105(100)_10	2,07	2,48	16

Tout d'abord, le pressage à 120°C génère du gaz et des bulles dans le compact polymère en raison d'un début de décomposition du polymère durant le pressage à chaud. Nous nous sommes donc limités à une température maximale de pressage de 110°C . Dans le Tableau V-1, on peut remarquer qu'une pression supérieure à 80 MPa ou une température inférieure à 105°C induit un niveau de porosité ouverte plus élevé dans les pièces après pyrolyse. Par ailleurs, le compact céramique **AHPCSB30-100(80)_10** ne semble pas consolidé lors de sa manipulation, il s'effrite alors que le compact **AHPCSB30-105(100)_10** explose au cours de la pyrolyse et les fragments contiennent des pores sans doute en raison d'une pression appliquée trop élevée ($P = 100$ MPa) lors du pressage qui a empêché l'évacuation des gaz de

pyrolyse. Les échantillons **AHPCSB30-110(80)_10** et **AHPCSB30-105(80)_10** présentent les plus faibles taux de porosité et l'échantillon **AHPCSB30-110(80)_10** (Figure V-3a) a donc été retenu pour la suite de l'étude bien que les valeurs de porosité restent élevées pour des objets massifs. Ceci résulte probablement du taux de réticulation élevé du polymère **AHPCSB30** qui se déforme peu plastiquement en température. L'ajout du TDMATi sur ce polymère et donc de groupements de fin de chaîne de type $-N((CH_3)_2)_x$ devraient permettre d'améliorer cette plasticité en température puisque lors d'études précédentes, nous avons démontré l'intérêt d'introduire des fonctions de type alkylamino pour améliorer la plasticité voire la fusibilité de précurseurs de la phase Si-B-C-N [13,14].

Nous avons appliqué au polymère **AHPCSB30Ti5** les conditions de pressage retenues pour le polymère **AHPCSB30** : 110°C et 80 MPa. Pour la suite, les échantillons sont appelés **AHPCSB30-X_Z** avec X la température de pressage et Z les deux premiers chiffres de la température de traitement thermique (ex. 10 pour 1000°C). La Figure V-3b présente les objets massifs **AHPCSB30Ti5-110_10** formés à partir du polymère **AHPCSB30Ti5**.

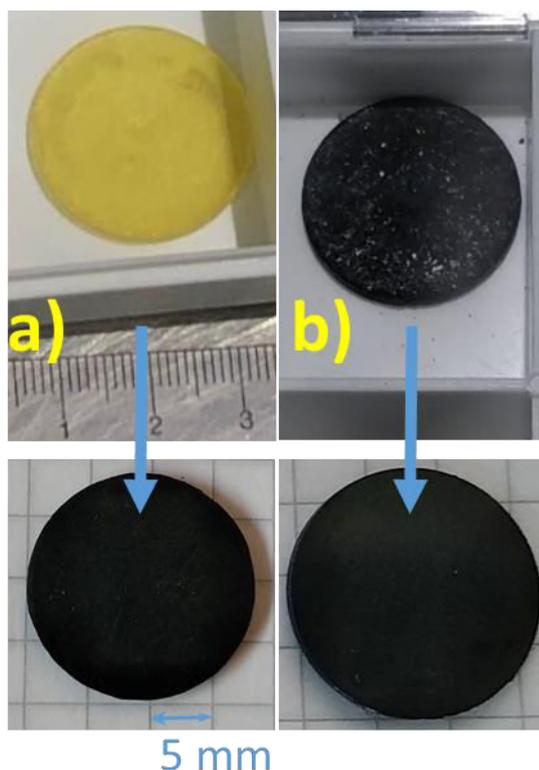


Figure V-3: Compacts polymères (haut) et céramiques (bas) formés à partir de a) **AHPCSB30** et b) **AHPCSB30Ti5**

La suite de l'étude a consisté à caractériser les objets massifs dérivés du polymère **AHPCSB30Ti5**. Leurs propriétés pourront être comparées à celles des objets massifs dérivés du polymère **AHPCSB30**.

II.1.2. Évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en fonction de leur température d'élaboration

Nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en les exposant à des températures de traitement thermiques sélectionnées entre 1000 et 1800°C. Nous avons ainsi isolé les objets après traitement thermique à 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110_14**, Figure V-4a)), 1600°C (**AHPCSB30Ti5-110_16**, Figure V-4b)) et 1800°C (**AHPCSB30Ti5-110_18**, Figure V-4c)) pour réaliser des caractérisations structurales et optiques.

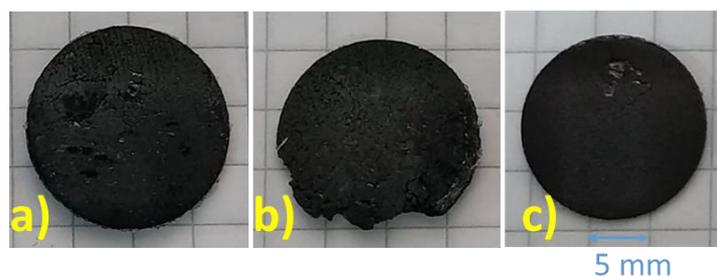


Figure V-4 : Pièces composites a) **AHPCSB30Ti5-110_14**, b) **AHPCSB30Ti5-110_16**, c) **AHPCSB30Ti5-110_18**

L'aspect visuel de ces échantillons évolue comme l'illustre la figure ci-dessus. Alors que les échantillons formés à 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110_14**) semblent consolidés et facilement manipulables (bien que composé de fissures principalement surfaciques), on voit que plus la température de traitement thermique augmente plus la pièce semble fragile et friable, phénomène à relier sans doute au comportement thermique des céramiques suivi par ATG-HT jusqu'à 1800°C sous argon (voir Chapitre 3). Ces observations sont approfondies par mesures par pesée hydrostatique (Tableau V-2).

Tableau V-2 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSB30** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
AHPCSB30-Ti5-110_10	2,15	2,29	6
AHPCSB30-Ti5-110_14	2,28	2,57	11
AHPCSB30-Ti5-110_16	1,98	3,18	38
AHPCSB30-Ti5-110_18	2,34	3,27	29
AHPCSB30-110_10	2,14	2,44	12
AHPCSB30-110_18	2,33	2,85	18

Le Tableau V-2 confirme l'intérêt d'ajouter du TDMATi à l'**AHPCSB30** pour diminuer la porosité ouverte des objets massifs élaborés à 1000°C (**AHPCSB30Ti5-110_10**) : une porosité ouverte de seulement 6% est calculée par pesée hydrostatique ce qui signifie une diminution de 50% par rapport à la porosité ouverte calculée dans l'échantillon **AHPCSB30-110_10** obtenu dans les mêmes conditions et reportée dans ce même tableau. Comme déjà constaté sur les poudres, l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110_10** a une structure amorphe en DRX (Figure V-5).

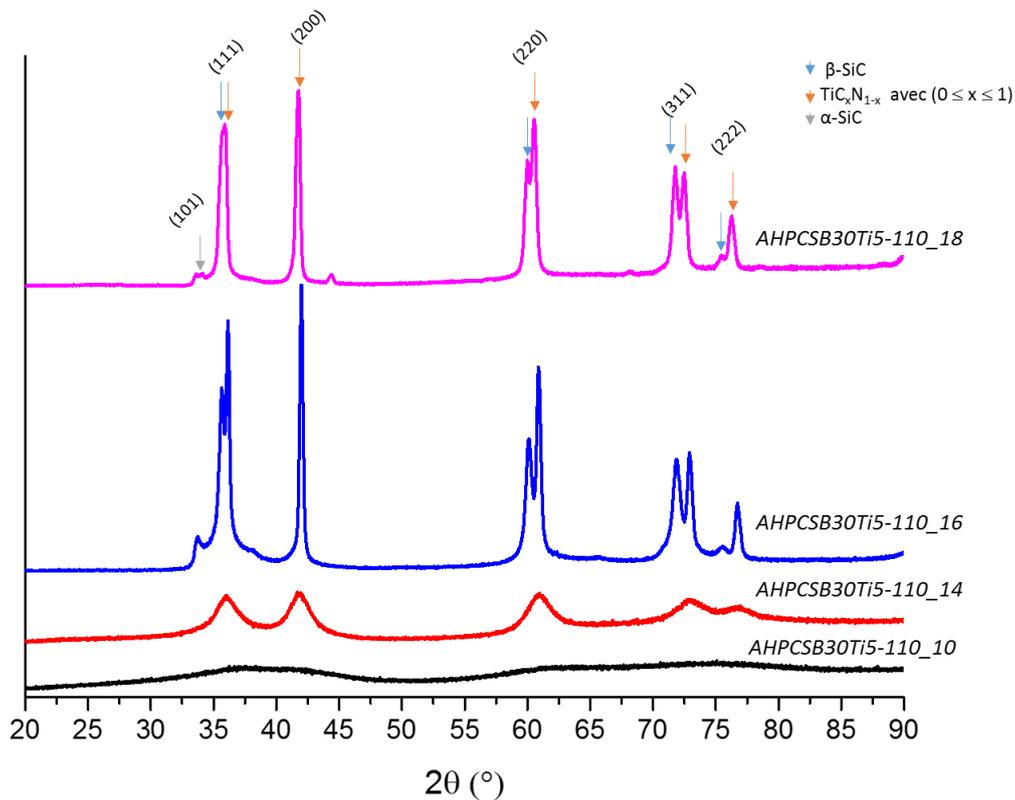


Figure V-5 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère **AHPCSB30Ti5** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Les mesures de masse volumique et de porosité ouverte par pesée hydrostatique dans l'éthanol (Tableau V-2) montrent une augmentation continue de la masse volumique solide apparente avec la température de traitement thermique appliquée aux objets en raison de la cristallisation progressive du matériau. À partir de 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110_14**), on voit émerger les pics de diffraction de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) (Fiche PDF : 00-042-1488) et à partir de 1600°C (**AHPCSB30Ti5-110_16**), ceux des phases β -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129) et α -SiC (Fiche PDF : 00-022-1317) dans le composite. Après un traitement thermique à 1800°C (**AHPCSB30Ti5-110_18**), la position des pics de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) suggère une composition $TiC_{0.95}N_{0.05}$ de la solution solide, très proche de ce qui avait été calculé pour les poudres préparées à la même température (solution solide $TiC_{0.87}N_{0.13}$; chapitre 3). Bien que la masse volumique solide apparente augmente, le Tableau V-2 met en évidence une

augmentation significative de la porosité ouverte dans les objets massifs préparés à 1600 (AHPCSB30Ti5-110_16) et 1800°C (AHPCSB30Ti5-110_18) en raison du dégagement gazeux provoqué principalement par des réactions de carbo-réduction (voir ATG-HT des poudres correspondantes, chapitre 3) qui contribuent à la diminution de la teneur en azote des matériaux et à la formation inéluctable de pore dans le matériau. Cette porosité est largement supérieure à celle de l'échantillon de référence AHPCSB30_18 et reportée dans le Tableau V-2. Bien que cette porosité ait probablement un effet sur la réponse optique de ces matériaux, les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces massifs après polissage (Figure V-6). Il faut noter que la mesure de réflectance s'effectue sur deux appareillages différents en fonction de la longueur d'onde, les résultats sont ensuite réassemblés sur une seule figure.

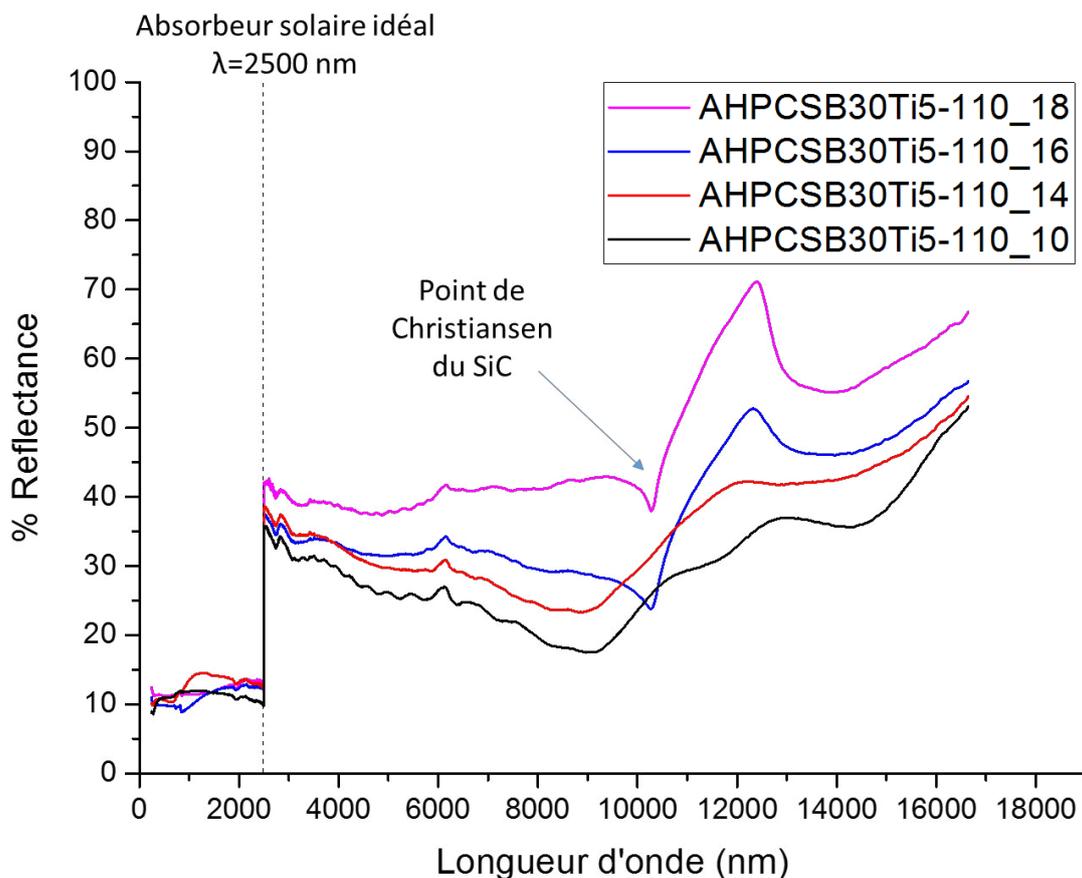


Figure V-6 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère AHPCSB30Ti5 et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

La réflectance d'un matériau absorbeur solaire idéal doit être minimale aux longueurs d'onde inférieures à 2500nm pour « absorber » un maximum dans cette gamme de longueurs d'onde [15–17]. Cette réflectance doit être maximale aux longueurs d'onde supérieures à 2500 nm afin de limiter les pertes par émission [15]. Alors que l'état cristallin des composites n'a que peu d'effet sur la réflectance dans le spectre solaire (la réflectance oscille entre 9 et 14% ce qui représente une valeur très prometteuse), on voit que la réflectance augmente en général avec

l'amélioration de l'état cristallin des composites dans le domaine de longueur d'onde situé entre 2500 nm et le point de Christiansen (longueur d'onde entre 2500 et 19000 nm correspondant à la plus basse réflectance et qui décrit la diffusion réduite de microstructures multiphases à des longueurs d'onde où leurs indices de réfraction sont identiques). Par ailleurs, l'amélioration de ce degré cristallin tend à stabiliser la réflectance dans ce domaine de longueur d'onde. Ces matériaux, quelle que soit leur température de préparation, ont une réflectance nettement plus élevée que le SiC (Figure V-7 [15]) au-dessus de 2500 nm.

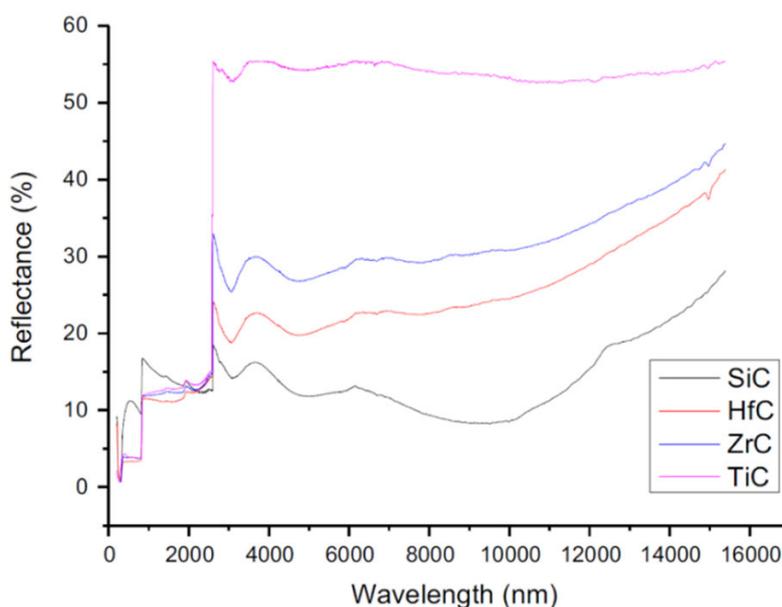


Figure V-7 : Mesures de réflectance spectrale de carbures de référence d'après Coulibaly et al. [15]

Parmi les échantillons analysés, le composite **AHPCSB30Ti5-110_18** présente la meilleure sélectivité spectrale : faible réflectance en-dessous de 2500 nm et réflectance élevée au-dessus de 2500 nm. Nous avons retracé sur une même figure la réponse optique des échantillons **AHPCSB30Ti5-110_10** et **AHPCSB30Ti5-110_18** avec leurs analogues sans Ti (**AHPCSB30-110_10** et **AHPCSB30-110_18**) et préparés aux mêmes températures (Figure V-8).

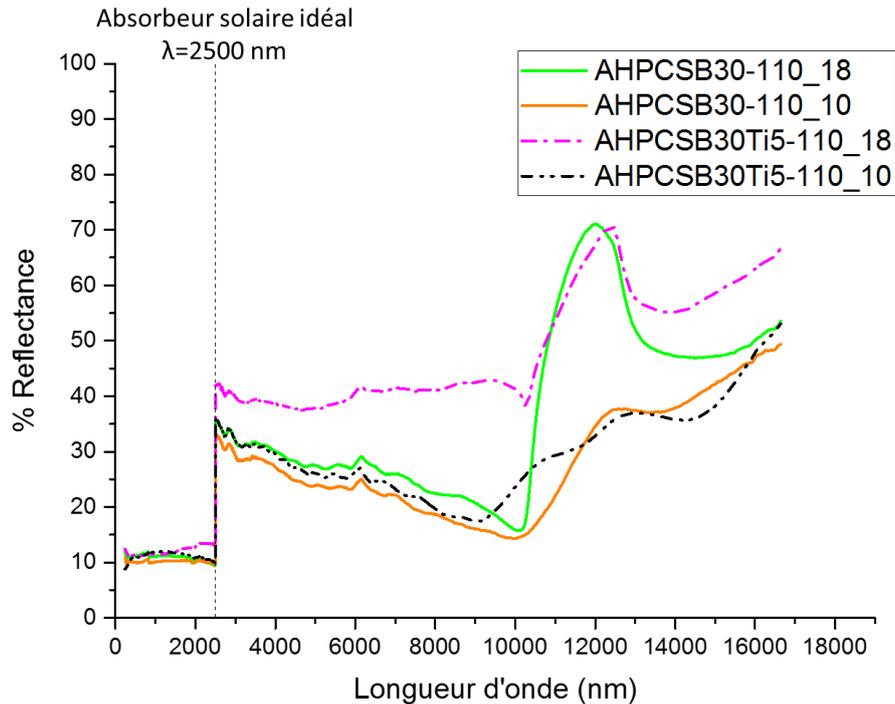


Figure V-8 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées des polymères **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSB30** après pyrolyse à 1000 et 1800°C sous argon.

On note des valeurs de réflectance plus élevées au-dessus de 2500 nm en présence de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) de composition $TiC_{0.95}N_{0.05}$ constituant l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110_18** alors que les échantillons préparés à 1000°C ont une réponse équivalente que ce soit avec ou sans titane. La présence de cette phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) de composition $TiC_{0.95}N_{0.05}$ cristallisée tend à stabiliser la réflectance autour de 40% dans le domaine de longueur d'onde situé entre 2500 nm et le point de Christiansen. Dans les mêmes conditions de mesures, Coulibaly et *al.* [15] estime que le TiC (dense) présente une réflectance constante d'environ 55% entre 2500 et 16 000 nm (Figure V-7).

Le composite **AHPCSB30Ti5-110_18** préparé dans le cadre de cette étude propose un comportement assez proche de celui du TiC en considérant que la fraction massique de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) est relativement faible, de l'ordre de 17m% à 25m%, dans le composite. Considérant la porosité de l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110_18** (la porosité tend à diminuer sensiblement la réflectance des matériaux), on peut estimer que cet échantillon a une très bonne sélectivité spectrale ce qui en fait un matériau très attractif pour l'application visée. Étant donné ses bonnes performances optiques, l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110_18** a été caractérisé mécaniquement. Les valeurs confirment la nature poreuse du composite puisqu'une dureté Vickers de $5,3 \pm 2$ GPa a été mesurée par micro-indentation en comparaison au 32 GPa de référence du SiC. Cet échantillon a enfin été observé plus précisément par imagerie MEB (Figure V-9).

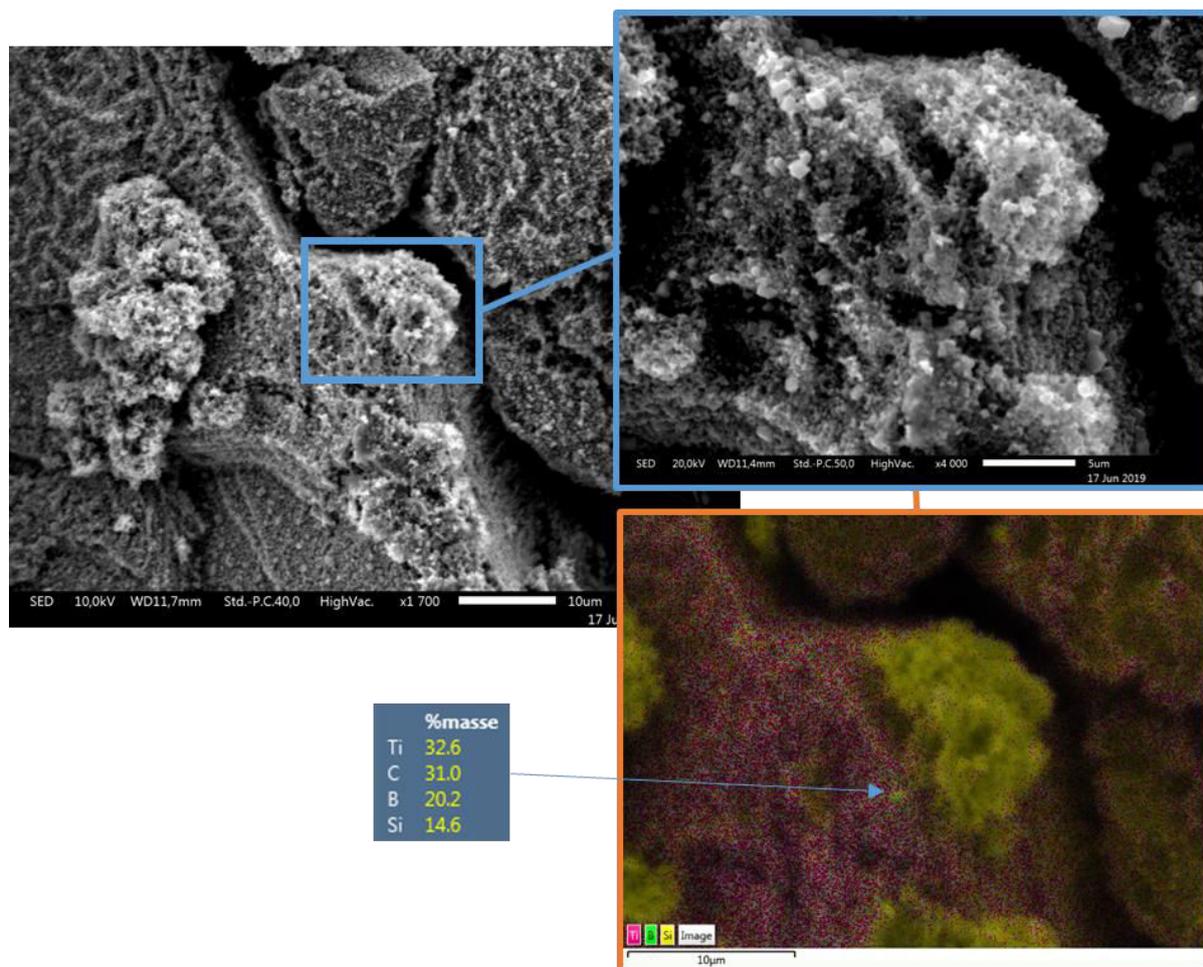


Figure V-9 : Images MEB de l'échantillon AHPCSB30Ti5-110_18 et cartographie X associée

L'observation MEB met en évidence la nature poreuse de la surface du massif (ainsi que des macro-fissures). La cartographie X semble montrer la présence de cristaux de TiC en surface du composite ce qui pourrait signifier que certains des cristaux TiC migrent en surface des matériaux au cours de la montée en température. Les bonnes propriétés optiques de cet échantillon peuvent résulter de cette présence en surface de cristaux de TiC. Une étude de résistance à l'oxydation de ces matériaux s'avère indispensable en vue d'une éventuelle application comme absorbeurs solaires. Elle n'a pu être réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse mais devraient être étudiées dans le cadre d'un stage Master à compter de Janvier 2020.

II.2. Objets massifs par pressage à chaud des polysilazanes modifiés par Ti

II.2.1. Élaboration des matériaux-mécanisme de densification

Les deux formulations de polymères, **HTTTi5** et **HTTTi2.5**, dérivées de la modification de polysilazanes par le TDMATi, ont été pressés dans un moule chauffant en suivant la méthodologie appliquée pour les polycarbosilanes modifiés par Ti. Le cycle de pressage est donné sur la Figure V-10. Comme précédemment, la rampe de chauffage est fixée à 5 °C/min,

la durée de pressage à la température de pressage est fixée à 30 minutes et la pression est de 80 MPa.

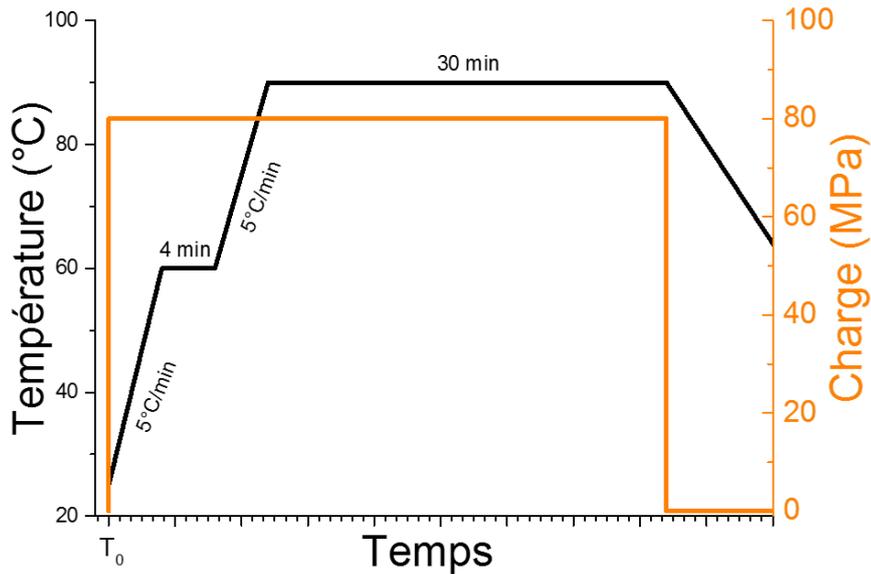


Figure V-10 : Cycle de pressage à chaud des polymères

Contrairement à la section précédente et aux essais de pressage à chaud réalisés sur les polymères **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5** qui bénéficiaient d'études antérieures (pour **AHPCSB30**), notre premier travail a consisté ici à tester le pressage des polymères **HTTTi5** et **HTTTi2.5** en faisant varier plus largement la température de pressage.

Il faut préciser que les conditions de broyage sont identiques d'un échantillon à l'autre et que la pression a été fixée arbitrairement à 80 MPa pour chaque test de pressage. Afin de sélectionner une plage de température dans laquelle les tests peuvent être réalisés, il faut tout d'abord tenir compte des températures de décomposition des polymères correspondants. Les ATG du chapitre 4 ont montré que ces polymères ne se décomposaient pas avant 110°C. Nous avons ainsi testé 4 températures à 70, 80, 90 et 100°C mais la température de 70°C s'est avérée être trop faible puisqu'il ne fut pas possible de maintenir en forme le compact après sortie du moule. Les trois cycles de pressage à 80, 90 et 100°C ont permis la mise en forme des compacts polymères comme le montre la Figure V-11. Les pièces polymères sont appelées **HTTTiX-T** avec X le rapport Si/Ti et T la température de pressage.

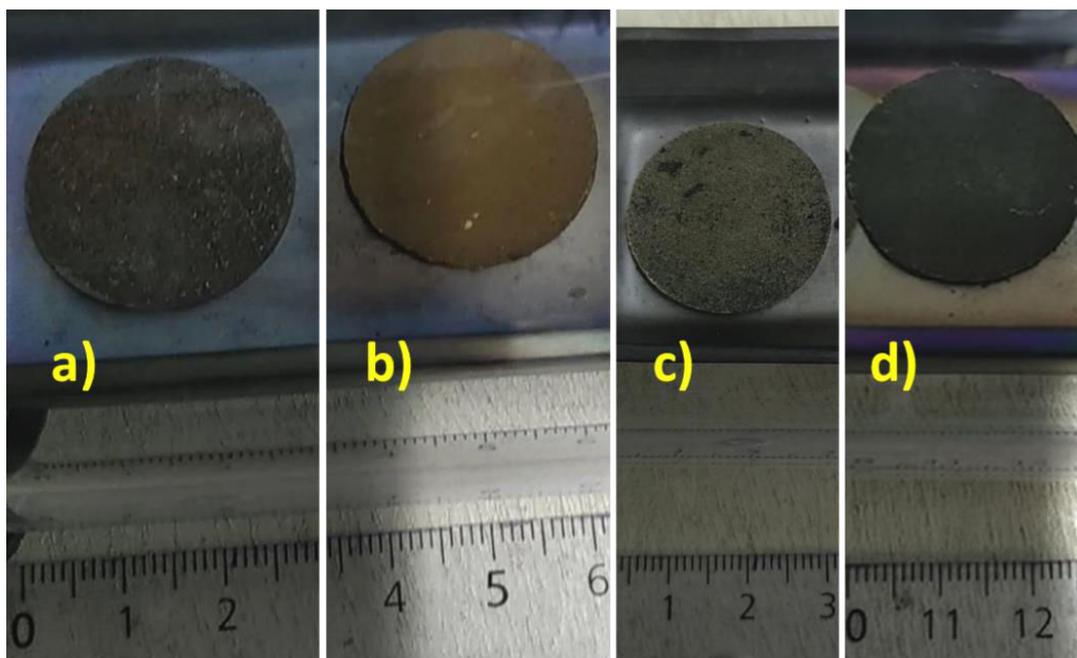


Figure V-11 : Compacts polymères formés à partir de a) HTTTi2.5-80 , b) HTTTi5-80 , c) HTTTi5-90 et d) HTTTi5-100

Ces pièces, d'une couleur noir-marron similaire à celle du polymère, reproduisent les dimensions du moule (diamètre de 25 mm) pour environ 2 mm d'épaisseur et semblent consolidées sans défauts apparents et différences à l'œil. Comme ces pièces sont sensibles à l'air et à l'humidité, elles sont directement pyrolysées en four à 1000°C sous débit d'argon pendant 2h pour les transformer en céramiques amorphes que l'on dénommera HTTTiX-T_{10} ($X = 2.5, 5$ et $T = 80, 90$ ou 100). Par rapport à l'élaboration de poudres, les rampes sont ici réduites à 1°C/min afin pour permettre la diffusion des gaz sans occasionner de dommages aux pièces (Figure V-12) [18] .

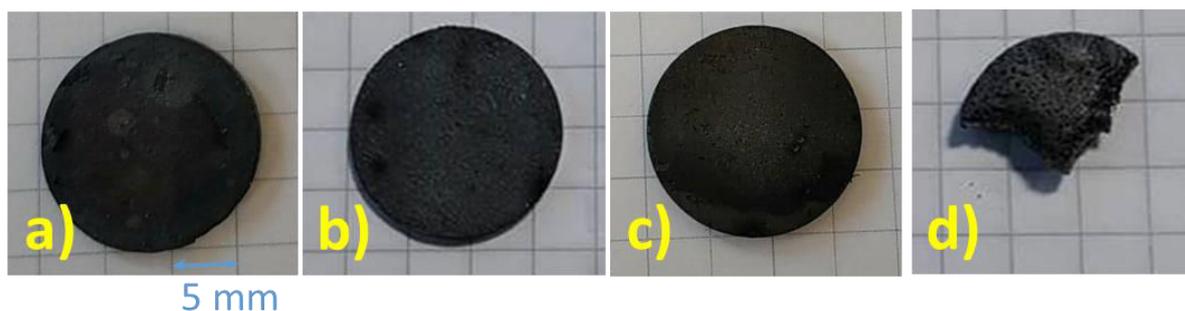


Figure V-12 : Pièces composites a) HTTTi2.5-80_{10} , b) HTTTi5-80_{10} , c) HTTTi5-90_{10} et d) HTTTi5-100_{10}

La pièce HTTTi2.5-80_{10} (Figure V-12a) est poreuse et particulièrement fragile et ne semble pas consolidée comme le sont les pièces HTTTi5-80_{10} et HTTTi5-90_{10} . Ceci est sans doute dû à la présence trop importante de groupements de type $-\text{N}((\text{CH}_3)_2)_x$ dans le polymère HTTTi2.5 qui sont éliminés pendant la pyrolyse et qui induisent une trop forte perte de masse (+ 8% par rapport au polymère HTTTi5). À l'opposé, la pièce HTTTi5-100_{10} casse au cours de la pyrolyse ce qui est habituellement attribué à un manque de porosité ouverte dans les

matériaux qui empêche l'évacuation des gaz de pyrolyse comme vu précédemment avec l'échantillon **AHPCSB30-105(100)_10** [2,19]. L'observation d'un fragment de massif élaboré par pressage du polymère **HTTTi5** à 100°C puis pyrolyse à 1000°C (**HTTTi5-100_10**) met en évidence des pores arrondis de très grande dimension dans la structure qui semblent indiquer un « piégeage » des gaz émanant du polymère au cours de la pyrolyse en raison d'un pressage trop important (Figure V-6). La taille de ces pores varie en 0,3 et 1 mm. Les observations des autres échantillons semblent montrer des structures plus homogènes et densifiées (**HTTTi5-80_10** et **HTTTi5-90_10**) avec tout de même des fissures dans ces pièces, dont les plus importantes dans l'échantillon **HTTTi5-90_10**.

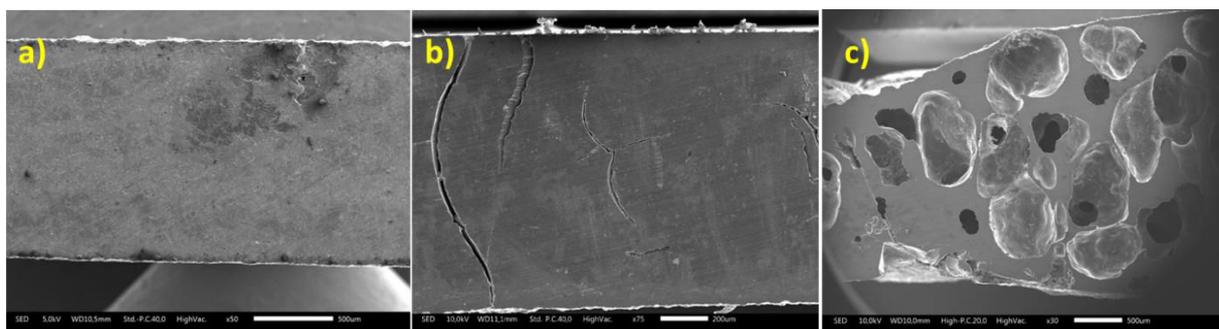


Figure V-13 : Images MEB en tranche des échantillons a) **HTTTi5-80_10**, b) **HTTTi5-90_10** & c) **HTTTi5-100_10**

Ces résultats permettent de suggérer le mécanisme de densification des compacts crus au cours du pressage des polymères **HTTTi5**. Aux basses températures, les poudres de polymères se densifient par le réarrangement des particules entre-elles mais cela ne suffit pas à obtenir un compact consolidé ($T_{\text{pressage}} < 70^{\circ}\text{C}$). Avec l'augmentation de la température de pressage, le polymère a commencé à se ramollir (70°C) mais insuffisamment pour que le compact se tienne après sortie du moule. À une température plus élevée ($70 < T(^{\circ}\text{C}) < 100$), les particules ont été déformées et se ramollissent pour « fusionner » ensemble et former une structure plus dense. À plus haute température (100°C), la porosité résiduelle est probablement de nouveau réduite dans le compact polymère. Cependant et en raison de la nécessité d'évacuer les espèces gazeuses pendant la pyrolyse, le compact polymère conduit à un objet fissuré, contenant des trous ou même totalement détruit après pyrolyse. En conséquence, un certain niveau de porosité ouverte doit être maintenu dans le compact polymère afin de permettre une évacuation des gaz de pyrolyse. Nous avons complété nos investigations par des mesures de pesée hydrostatique dans l'éthanol (Tableau V-3). Ces mesures indiquent que la porosité ouverte des pièces reste inférieure à 10% pour celles obtenues par pressage du polymère à 80 (**HTTTi5-80_10**) et 90°C (**HTTTi5-90_10**) et confirment la présence de pores, potentiellement non débouchant, dans les fragments dérivés du polymère compacté à 100°C (**HTTTi5-100_10**).

Tableau V-3 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** et pyrolysées à 1000°C sous argon

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
HTTTi5-80_10	2,40	2,59	8
HTTTi5-90_10	2,40	2,57	7
HTTTi5-100_10*	2,22	2,52	12

*Sur des fragments de pièces

Toutefois, ces résultats démontrent que le pressage à chaud de polymère ne permet pas de densifier de façon optimale les objets céramiques. La présence de cette porosité a des conséquences sur les propriétés mécaniques des objets, la dureté Vickers du massif **HTTTi5-80_10** est d'environ 13 ± 2 GPa. Pour la suite de notre étude, nous avons suivi le comportement thermique de la pièce **HTTTi5-80_10** jusqu'à 1800°C sous argon (Figure V-14). Nous avons ainsi isolé les objets après traitement thermique de cet échantillon à 1400°C (**HTTTi5-80_14** ; Figure V-14a), 1600°C (**HTTTi5-80_16** ; Figure V-14b) et 1800°C (**HTTTi5-80_18** ; Figure V-14c) pour réaliser des caractérisations structurales et optiques. Comme précédemment observé, on note que la fragilité de l'objet augmente en fonction de l'élévation de température de traitement thermique mais les compacts restent tout de même manipulables et avec une proportion de fissure limitée par rapport aux échantillons dérivés du polymère **AHPCSB30Ti5**.



Figure V-14 : Pièces composites a) **HTTTi5-80_14**, b) **HTTTi5-80_16** et c) **HTTTi5-80_18**

II.2.2. Évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en fonction de leur température d'élaboration

Des mesures par pesée hydrostatique ont tout d'abord été réalisées dans l'éthanol sur les objets précédemment décrits (Tableau V-4).

Tableau V-4 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères **HTTTi5** et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
HTTTi5-80_10	2,40	2,59	8
HTTTi5-80_14	2,67	2,97	10
HTTTi5-80_16	2,14	3,97	46
HTTTi5-80_18	1,78	3,69	52

Les résultats reportés dans le Tableau V-4 peuvent directement être reliés au comportement thermique de la céramique sans mise en forme étudiée dans le chapitre 4 par ATG-HT : Les ATG-HT montraient en effet une stabilité thermique de celle-ci jusqu'à 1450°C. Dans le Tableau V-4, on voit en effet que la porosité ouverte de l'analogue massif n'évolue que très peu entre 1000 (**HTTTi5-80_10**) et 1400°C (**HTTTi5-80_14**) ce qui tend à confirmer la bonne stabilité de la structure après traitement à 1400°C. L'échantillon **HTTTi5-80_14** a une dureté Vickers de 15 ± 2 GPa qui augmente donc par rapport à celle de l'échantillon **HTTTi5-80_10** ; plus probablement en raison de la cristallisation de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$). Au-dessus de 1450°C, une perte de masse continue était identifiée par ATG-HT en raison d'un dégagement gazeux provoqué principalement par des réactions de carboréductions qui contribuent à la diminution de la teneur en azote des matériaux et à la formation de composites TiC/SiC exempts de carbone libre. Le dégagement de ces gaz laisse inévitablement des pores dans la structure des objets massifs ce qui contribue à augmenter considérablement la porosité ouverte (Tableau V-4) dans les échantillons **HTTTi5-80_16** et **HTTTi5-80_18**. Bien que l'évolution structurale des objets massifs doive être similaire à celle de leur analogue sous forme de poudre et étudiée dans le chapitre 4, ces matériaux ont été étudiés par DRX avant d'aborder leur caractérisation optique. Les diffractogrammes RX sont présentés sur la Figure V-15.

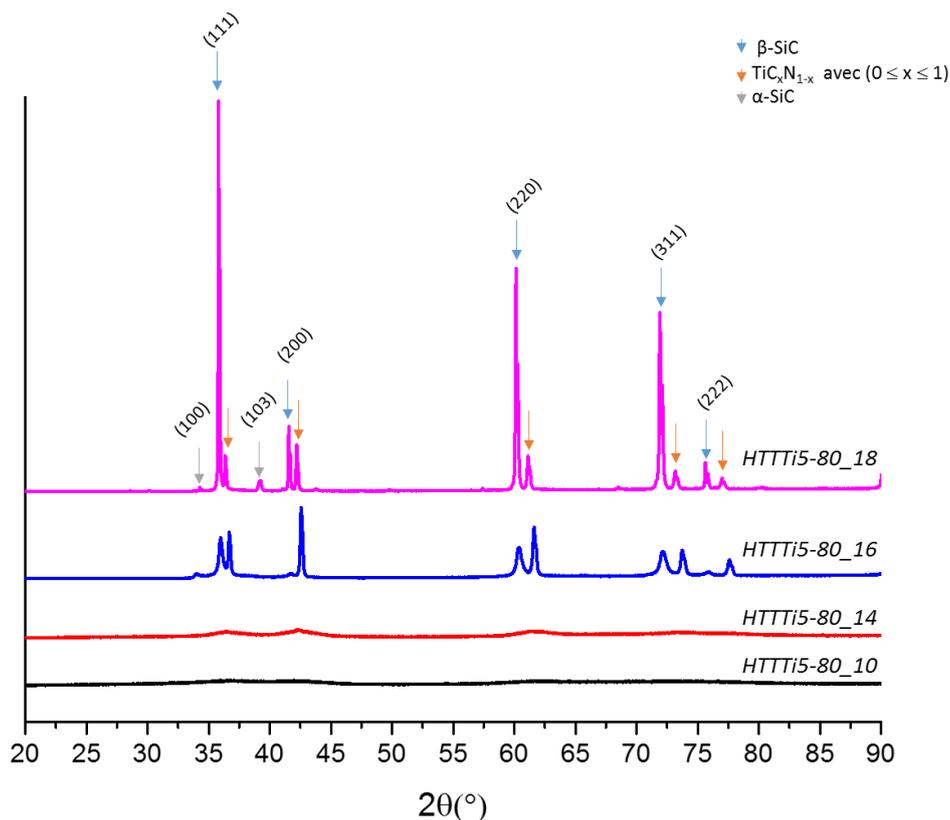


Figure V-15 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Comme attendu, les objets massifs ont une structure amorphe après pyrolyse à 1000°C (**HTTTi5-80_10**) comme le montre le diffractogramme de rayons X qui ne présente que des pics très diffus. Comme observé avec les poudres, les pics de diffraction de la phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) (Fiche PDF : 00-042-1488) apparaissent après pyrolyse à 1400°C (**HTTTi5-80_14**) alors que la phase $\beta\text{-SiC}$ (Fiche PDF : 00-029-1129) n'est identifiable qu'à partir de 1600°C (**HTTTi5-80_16**) à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). Après traitement thermique à 1800°C (**HTTTi5-80_18**), on forme un composite $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)/SiC et la phase SiC existe sous les formes cristallines β et α . La position des pics, et donc le paramètre de maille de la solution solide $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) suggère une composition $\text{TiC}_{0.46}\text{N}_{0.54}$, c'est-à-dire beaucoup plus riche en azote que précédemment mesuré sur poudre ($\text{TiC}_{0.71}\text{N}_{0.29}$). Cette constatation pourrait indiquer que la décomposition des objets massifs au-dessus de 1450°C est plus lente que celle de leurs analogues sous forme de poudres en raison probablement de chemins de diffusion (pour les gaz) beaucoup plus perturbés et dont la proportion est sans doute plus faible dans les objets massifs que dans les poudres. La libération d'azote provoquée par les réactions de carboréduction est ainsi ralentie. Les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces mêmes objets après polissage (Figure V-16).

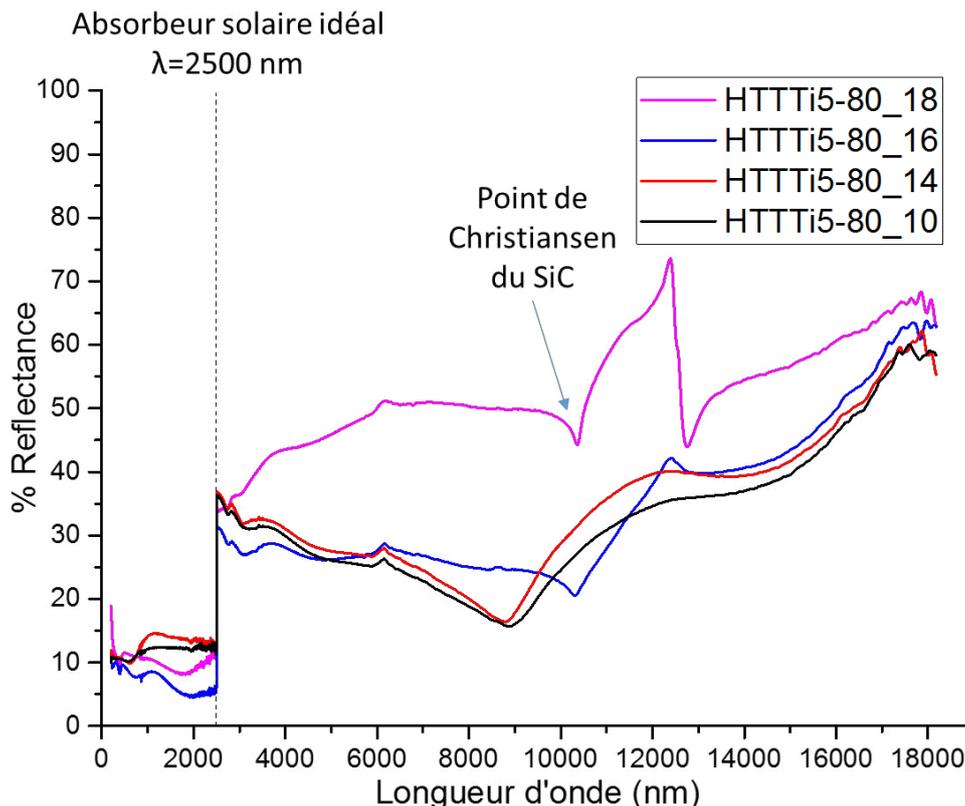


Figure V-16 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Le comportement optique de nos matériaux correspond au comportement typique d'un composite TiC/SiC [15] : une réflectance comprise entre 5 et 15% en-dessous de 2500 nm pour tous les échantillons et une augmentation brutale au-dessus de cette longueur d'onde et des différences notables entre les échantillons. Cette forte augmentation résulte de la présence d'une phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) dans le matériau. Alors que les valeurs de réflectance tendent à diminuer avec l'augmentation de la longueur d'onde jusqu'au point de Christiansen, on peut observer que l'échantillon **HTTTi5-80_18** se distingue des autres échantillons par une valeur de réflectance supérieure entre 2500 et 18000 nm (avec un saut entre 10000 et 13000 nm) et qui tend même à augmenter jusqu'à une valeur d'environ 50% entre 2500 nm et 10000nm, c'est-à-dire le point de Christiansen, la longueur d'onde à partir de laquelle on retrouve le comportement optique caractéristique du SiC [20] du fait de la forte proportion de SiC dans notre composite. Les valeurs d'absorptivité, d'émissivité et de sélectivité des différents matériaux sont résumées dans le Tableau V-5. Elles sont comparées par rapports aux valeurs d'un absorbeur solaire idéal.

Tableau V-5 : Propriétés optiques calculées pour les échantillons dérivés du polymère **HTTTi5** et pyrolysés à 1400, 1600 et 1800°C sous argon.

Échantillons	α Absorptivité	ϵ Emissivité	α/ϵ Sélectivité
Absorbeur idéal	1	0	∞
HTTTi5-80_14	0,882	0,684	1,289
HTTTi5-80_16	0,918	0,684	1,343
HTTTi5-80_18	0,893	0,466	1,917

L'échantillon **HTTTi5-80_18** possède le meilleur potentiel comme absorbeur solaire pour ce système et son comportement sélectif est également supérieur à celui d'**AHPCSB30Ti5-110_18** (Figure V-17) alors que sa porosité est largement supérieure.

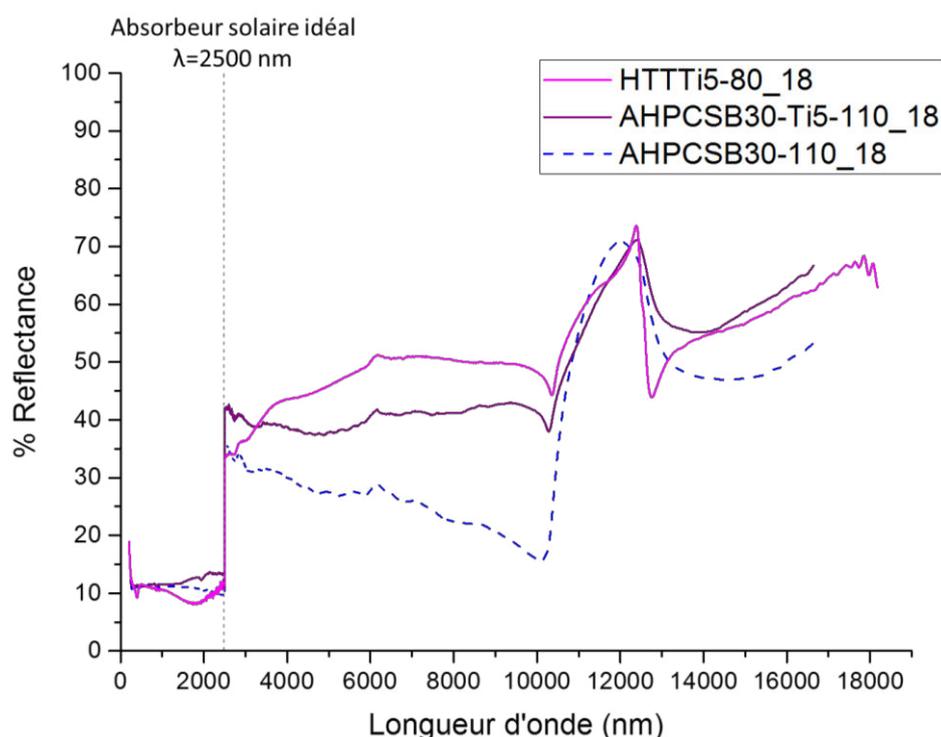


Figure V-17 : Comparaison de mesures de réflectance spectrale entre les échantillons **HTTTi5-80_18**, **AHPCSB30Ti5-18** et **AHPCSB30-80_18**

En effet, **HTTTi5_80-18** possède le meilleur comportement de sélectivité spectrale des échantillons composites mis en forme, ici, par pressage à chaud de polymères précéramiques modifiées. Il semble qu'il y ait un effet combiné de la cristallinité des matériaux - les matériaux les plus cristallisés possèdent la meilleure sélectivité spectrale - et de la composition - la présence d'azote, au moins lié au titane, semble bénéfique. La structure de cet échantillon

HTTTi5-80_18 a été observée plus précisément par imagerie MEB couplée à une analyse EDX (Figure V-18).

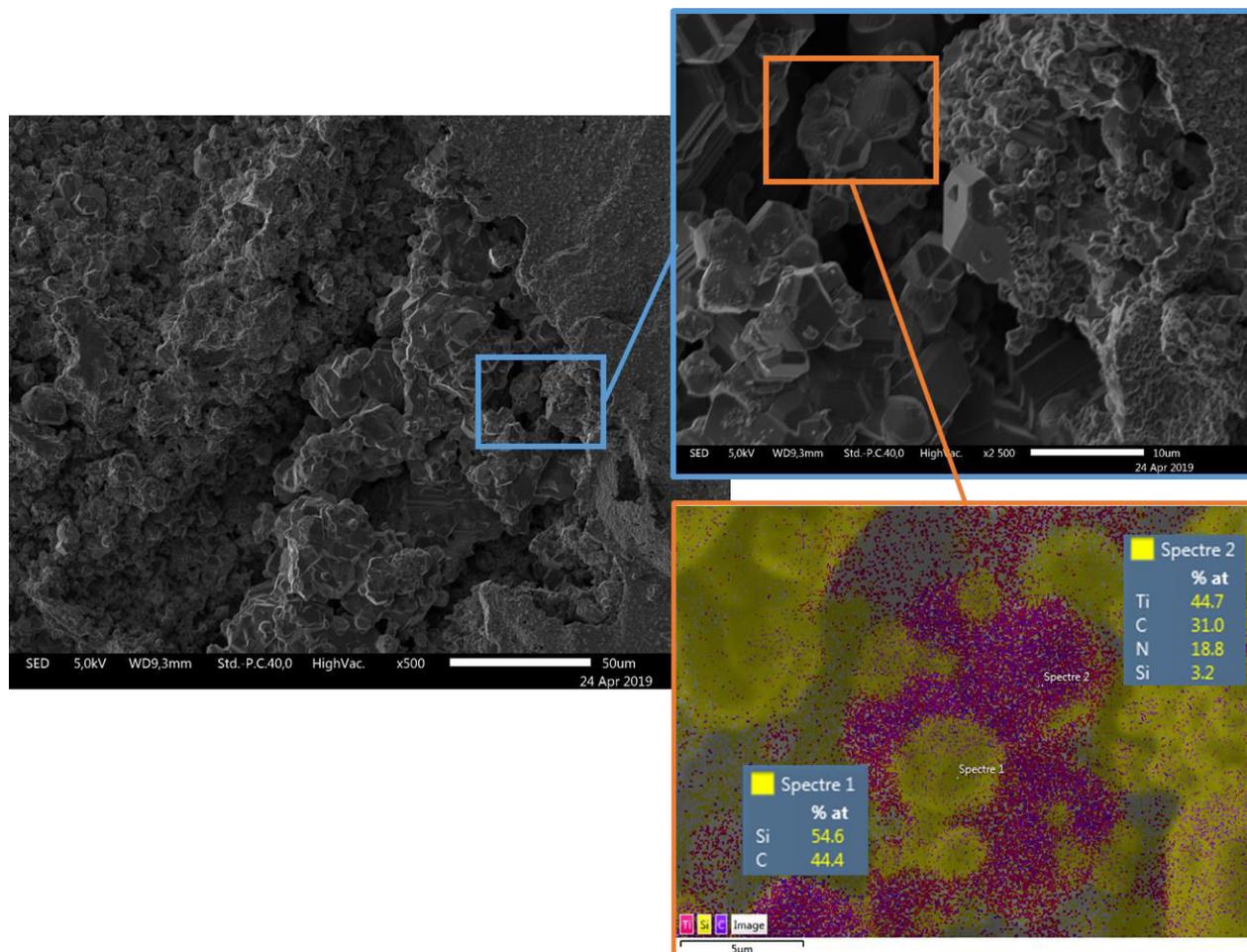


Figure V-18 : Images MEB du massif **HTTTi5-80_18**

L'observation par MEB confirme la nature poreuse de l'échantillon à travers la présence de pores en surface du massif ainsi que l'état cristallin prononcé du matériau. L'analyse EDX confirme la présence d'azote et que celui-ci est lié au titane. La cristallisation des phases, entraîne l'affleurement en surface de nombreux cristaux TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) qui contribue probablement aux bonnes propriétés optiques de cet échantillon. Comme pour l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18**, cela pourrait altérer la résistance à l'oxydation de ce matériau qui n'a pas pu être réalisée mais qui va faire l'objet de travaux à travers un stage Master à compter de janvier 2020.

II.3. Conclusions partielles

La voie PDCs permet l'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés de sélectivité spectrale appropriées pour une potentielle application comme absorbeurs solaires.

En effet, la modification chimique de polymères commerciaux par un composé moléculaire à base de titane a permis l'élaboration de composite TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/ Si(B,N)C qui peuvent être mis en forme d'objets massifs par pressage à chaud des polymères. L'évolution de composition chimique et structurale des matériaux est identique à celle des poudres issues de ces mêmes systèmes. Bien que non optimisées, les propriétés mécaniques de ces objets, en particulier ceux obtenus à 1800°C (les plus performants optiquement), restent limitées bien qu'une utilisation sous sollicitation soit possible. La libération de gaz au cours de la pyrolyse ou encore la cristallisation de la phase amorphe au-dessus de 1000°C et les pertes de masse subites par les matériaux au cours des traitements thermiques à haute température entraînent en effet de fortes contraintes, la présence de pores dans les objets massifs élaborés et un important retrait volumique. Néanmoins, nous pouvons tirer quelques enseignements de l'étude précédente et apporter des pistes de développement intéressantes. Tout d'abord, la présence d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) cristallisée est nécessaire pour maximiser la réflectance au-dessus de 2500 nm. Ensuite, la matrice du matériau composite doit être cristallisée pour proposer une réflectance maximale au-dessus de 2500 nm ce qui signifie que le matériau doit être préparé à haute température. Enfin, il semble que la présence d'azote soit bénéfique pour la sélectivité spectrale. Tout cela nous a amené en fin de thèse à considérer le frittage flash de poudres qui fait l'objet d'une étude préliminaire dans la suite de ce chapitre. En effet, le frittage flash implique de hautes températures ce qui doit permettre de cristalliser le matériau comme nous le verrons. Il peut être appliqué sur les poudres amorphes préparées dans les chapitres 3 et 4 ce qui permettra dans un futur proche d'élaborer les composites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C avec une porosité limitée et des propriétés mécaniques améliorées. Avant de se focaliser sur l'élaboration d'objets massifs composites, nous nous sommes attelés à étudier le frittage flash des poudres amorphes dérivées du polymère **AHPCSB30**.

III. Mise en forme par frittage flash sous charge

Nous avons vu précédemment que les PDCs peuvent être produits sous la forme d'objets massifs par pyrolyse directe d'un compact polymère qui aura été préalablement obtenu par pressage à chaud d'un polymère solide. Des voies alternatives consistent à utiliser des polymères précéramiques comme liants (jusqu'à 30% en poids) [21–23] ou à préparer des poudres céramiques par pyrolyse directe des polymères précéramiques. Ces poudres pourront alors être frittées en utilisant un procédé de frittage tel que le pressage à chaud, le pressage isostatique ou encore le frittage flash en appliquant un courant électrique pulsé de forte intensité (SPS pour Spark Plasma Sintering) [7, 9, 24–26]. Bien que le contrôle de la structure du composite soit moins précis que la voie utilisant le pressage à chaud de polymère, cette approche est très attrayante pour élaborer des céramiques avec un taux de porosité

faible et un haut degré de cristallinité. Elle est aussi particulièrement intéressante pour fabriquer des objets massifs de composition complexe (ex. composées de trois éléments ou plus) par frittage de poudres PDCs qui ne peuvent pas être préparées par la technologie classique de métallurgie de poudres céramiques.

Dans cette seconde partie du chapitre 5 qui doit être considérée comme une étude préliminaire nécessaire à la mise en place du frittage de poudres PDCs de composition complexe, nous mettons en œuvre le frittage flash des poudres amorphes dérivées du polymère **AHPCSB30** (chapitre 3) avec (SPS) et sans (RHP) courant électrique pulsé ce qui permettra de comparer certains des résultats obtenus avec ceux issus du pressage à chaud de ce même polymère.

Nous avons en effet mentionné dans la première partie de ce chapitre que nous ajoutons du bore à l'échelle moléculaire sur l'AHPCS pour augmenter le degré de réticulation de l'AHPCS et obtenir un polymère réticulé solide **AHPCSB30** qui puisse être mis en forme par pressage à chaud (1^{ère} partie de ce chapitre). Le bore a également un intérêt pour le frittage du SiC. Le SiC contient souvent une petite quantité d'additifs de frittage (par exemple, bore (B, au moins 0,3% en poids), carbone (C, 3% en poids)) [27,28] pour activer la poudre et favoriser son frittage à haute température (> 2000 °C) et sous haute pression. Le carbone inhibe le transport de masse inefficace, tandis que le bore favorise la diffusion et donc la densification du SiC. Puisque le polymère **AHPCSB30** conduit à des poudres SiC contenant du carbone libre et du bore, nous nous attendons à ce que le frittage de ces poudres permette d'obtenir des objets massifs avec une densité maximisée, de bonnes propriétés mécaniques et préparés à une température de frittage plus basse que ce qui est reporté dans la littérature pour le frittage de poudres dérivées de l'AHPCS (2100-2200 °C pour consolider les poudres par SPS et former des objets avec une densité relative de 95-96 %) [29,30]. Seuls les matériaux élaborés par le procédé RHP ont été caractérisés optiquement.

III.1. Frittage SPS des poudres céramiques dérivées du polymère **AHPCSB30**

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non conventionnelle dérivé du pressage à chaud traditionnel et développée dès les années 60 par des chercheurs japonais [31]. Ces derniers ont mis ainsi au point un procédé auquel est associé des séries d'impulsions de courant électrique de forte intensité entraînant l'élévation de la température par effet Joule. Cette technique (Figure V-19) permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire par là même le temps disponible pour le grossissement des grains.

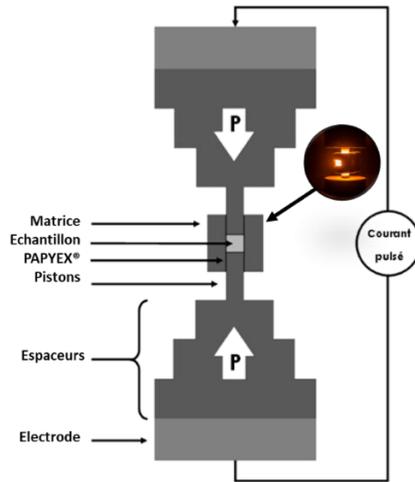


Figure V-19 : Schéma de principe d'un montage Spark Plasma Sintering

Expérimentalement, 1g de poudre, enveloppée de Papyex® (*Papyex, Mersen, France*), est placé dans une matrice en graphite ($\varnothing=13\text{mm}$). L'enceinte de travail est placée sous un vide primaire dynamique (quelques Pascals). Un pré-compacte est réalisé avant le traitement thermique. Le four SPS utilisé est un montage Dr. Sinter SPS 825 (Fuji, Japon). La densification des pièces est réalisée à travers un cycle unique présenté en Figure V-20.

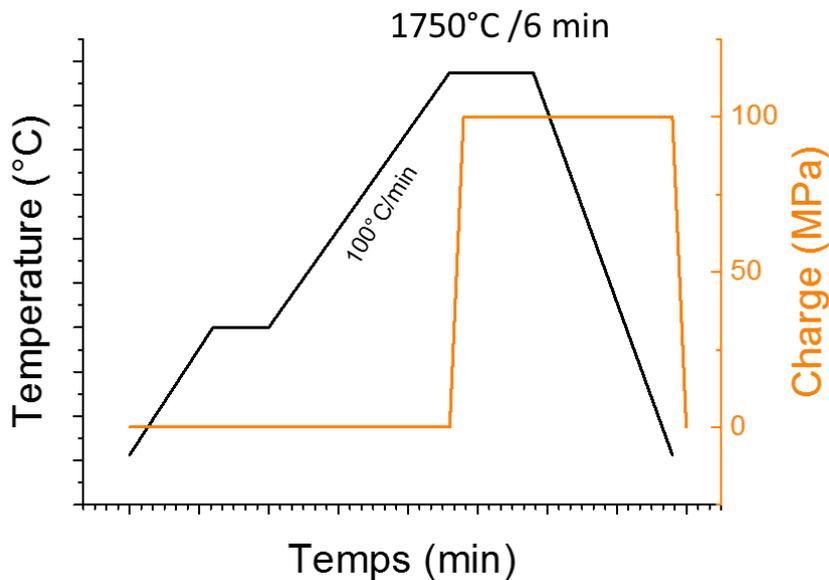


Figure V-20 : Paramètres du cycle SPS effectué

Il faut savoir que la densification peut être limitée par la présence de gaz piégés dans les pores du compact cru car lorsque la taille de ceux-ci diminue, la pression de gaz augmente. De ce point de vue, le frittage sous vide peut conduire à un meilleur taux de densification. Ceci permet entre-autres de réduire la porosité des matériaux crus, d'éliminer la porosité résiduelle pendant le frittage et d'atteindre des densités relatives élevées. Le frittage SPS a donc été mis en œuvre sous vide et la température de frittage et le temps de palier à cette température ont été

fixés à 1750°C et 6 min, respectivement. L'application de la charge à chaud permet d'améliorer la cinétique de densification.

III.1.1. Mise en forme des poudres initiales

Le Tableau V-6 présente les échantillons étudiés : les poudres dérivées de la pyrolyse des polymères **AHPCSB30** à 800°C (**AHPCSB30_8**) et à 1000°C (**AHPCSB30_10**). Les formules chimiques $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.03}\text{C}_{1.7}\text{H}_{0.8}\text{O}_{0.1}$ (**AHPCSB30_8**) et $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.03}\text{C}_{1.7}\text{H}_{0.5}\text{O}_{0.1}$ (**AHPCSB30_10**) des poudres montrent que le rapport atomique Si/B est pratiquement inchangé par rapport à celui fixé dans le polymère ($\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.034}\text{C}_{1.6}\text{H}_{4.7}$). Le rapport Si/C montre un excès de carbone. Nous avons testé le frittage de ces poudres, amorphes, élaborées à deux températures différentes (800 et 1000°C) afin d'étudier leur effet sur la consolidation des objets massifs dérivés (voir chapitre 3).

Tableau V-6 : Récapitulatif des pièces élaborées par SPS

Polymère initial	Broyage polymère	T _{Pyrolyse} (°C)	Broyage post-céramisation	T _{SPS} (°C)	Nom échantillons
AHPCSB30	Broyage planétaire des polymères en jarre acier Inoxydable	800	Broyage manuel (désagglomération)	1750	AHPCSB30_8_1750SPS
AHPCSB30	Broyage planétaire des polymères en jarre acier Inoxydable	1000	Broyage manuel (désagglomération)	1750	AHPCSB30_10_1750SPS

Les échantillons frittés sont présentés sur Figure V-21 .

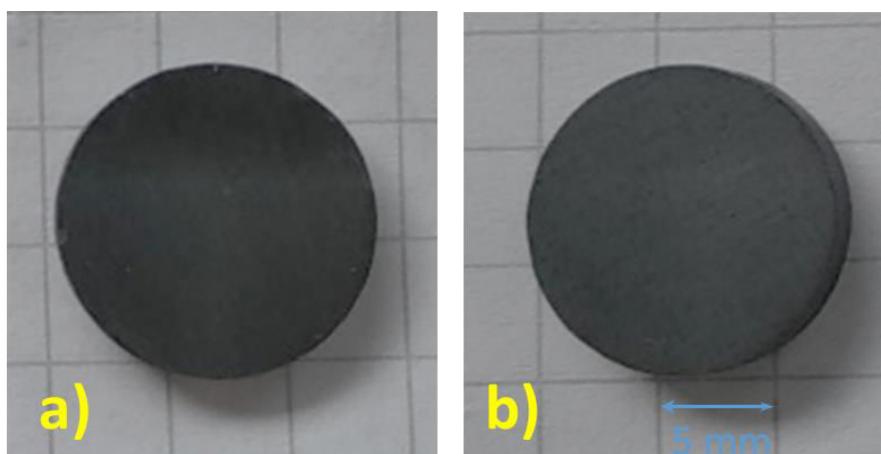


Figure V-21 : Photos des échantillons a) **AHPCSB30_8_1750SPS** et b) **AHPCSB30_10_1750SPS**

III.1.2. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie

L'analyse EDX (Tableau V-7 & Tableau III-8) qui permet d'accéder à une formule chimique identique pour les deux échantillons, $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.2}\text{C}_{2.0}\text{O}_{0.1}$, confirme la présence de bore dans les échantillons ainsi qu'un large excès de carbone (environ 20m%) dans ces objets. La teneur en oxygène reste faible.

Tableau V-7 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons AHPCSB30_8_1750SPS et AHPCSB30_10_1750SPS

Échantillons	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	O (m%)
AHPCSB30_8_1750SPS	51	4	43	2
AHPCSB30_10_1750SPS	52	4	42	2

La caractérisation de ces objets par MEB (Figure V-22) met en évidence des surfaces avec une porosité résiduelle. Ces pores peuvent résulter du broyage que nous n'avons pas cherché à optimiser et donc d'une faible compaction des poudres avant le frittage, de pores liés aux dépôts gazeux subis lors du cycle de frittage (puisque le frittage est réalisé sous vide et à une température à laquelle la céramique se décompose) ou d'une température de frittage trop faible. Nous avons donc caractérisé ces objets par pesée hydrostatique.

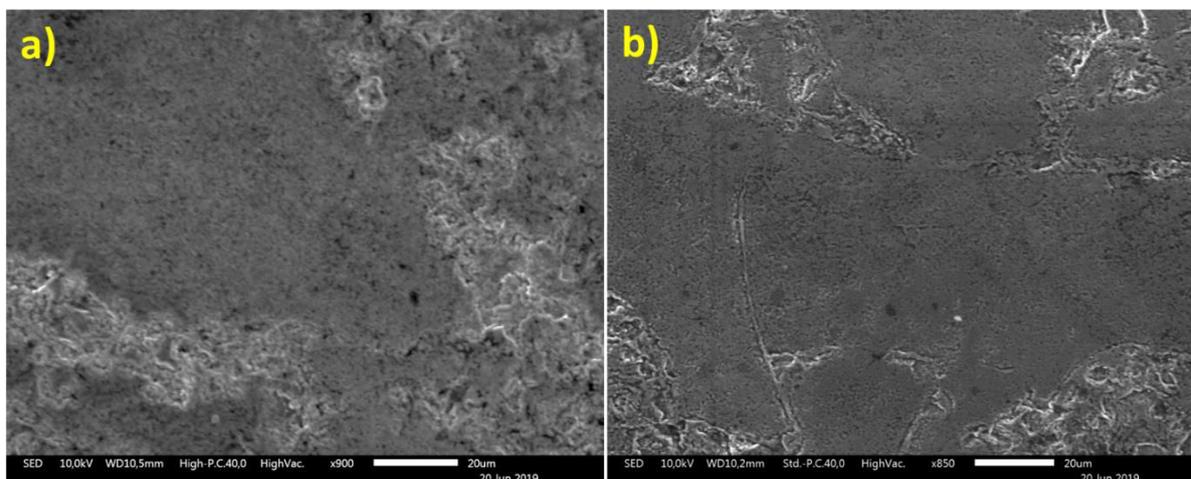


Figure V-22 : Images MEB des échantillons AHPCSB30_8_1750SPS (a) et AHPCSB30_10_1750SPS (b)

III.1.3. Mesures par pesée hydrostatique

Les mesures par pesée hydrostatique (Tableau V-8) ont été réalisées dans l'éthanol. Les valeurs de porosité ouverte, faibles, de ces deux échantillons ne reflètent pas la porosité de surface observée sur les images MEB ci-dessus ce qui pourrait indiquer que la porosité en surface est causée par le polissage. On peut noter que les échantillons frittés par SPS possèdent une masse volumique solide apparente très élevée. En particulier, l'échantillon AHPCSB30_10_1750SPS possède la masse volumique solide apparente la plus élevée ce qui pourrait démontrer que le frittage des poudres dérivées de la pyrolyse de l'AHPCSB30 à

1000°C soit plus efficace que celui des poudres dérivées de la pyrolyse de ce même polymère à 800°C. Les valeurs de masse volumique apparentes, inférieures au 3,21 g.cm⁻³ théorique du SiC, indiquent toujours la présence de carbone libre mais dans des proportions très inférieures à celles déduites par analyse EDX. À travers la loi des mélanges, on calcule en effet que l'objet massif **AHPCSB30_10_1750SPS** contient 10 m% de carbone libre ($\rho_{\text{graphite}} = 2,62 \text{ g.cm}^{-3}$).

Tableau V-8 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique et module de Young mesuré par échographie par impulsions ultrasonores des échantillons **AHPCSB30_8_1750SPS** et **AHPCSB30_10_1750SPS**

Échantillons	Pesée hydrostatique			Propriétés mécaniques
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)	Module de Young (GPa)
AHPCSB30_8_1750SPS	3,01	3,07	2	342
AHPCSB30_10_1750SPS	2,97	3,11	4	290

On remarque enfin que le module de Young augmentent logiquement avec la diminution de la porosité des matériaux [32].

III.1.4. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les phases en présence dans chacun des échantillons ont été identifiées par DRX (Figure V-23). La phase β -SiC (*Fiche PDF : 00-029-1129*) est identifiable à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). On note également la présence de carbone sous forme de graphite avec l'apparition du pic (002) à $2\theta = 26^\circ$ mais pas la phase α -SiC, à travers le pic de diffraction (101) qui doit apparaître à $2\theta = 34.1^\circ$ (*Fiche PDF : 00-022-1317*). Le calcul, par la formule de Scherrer, des tailles de cristallites SiC montre que le frittage SPS accentue considérablement la cristallisation de la phase β -SiC (Tableau V-9) puisque des tailles de cristallites supérieures à 100 nm sont calculées. Les tailles des cristallites SiC sont très élevées et l'effet du bore n'est probablement pas étranger à cela. En effet, cela a été démontré expérimentalement sur d'autres systèmes PDCs, notamment les verres d'oxycarbure de bore et de silicium [33] ainsi que dans les céramiques de carbonitride de bore et de silicium [34, 35].

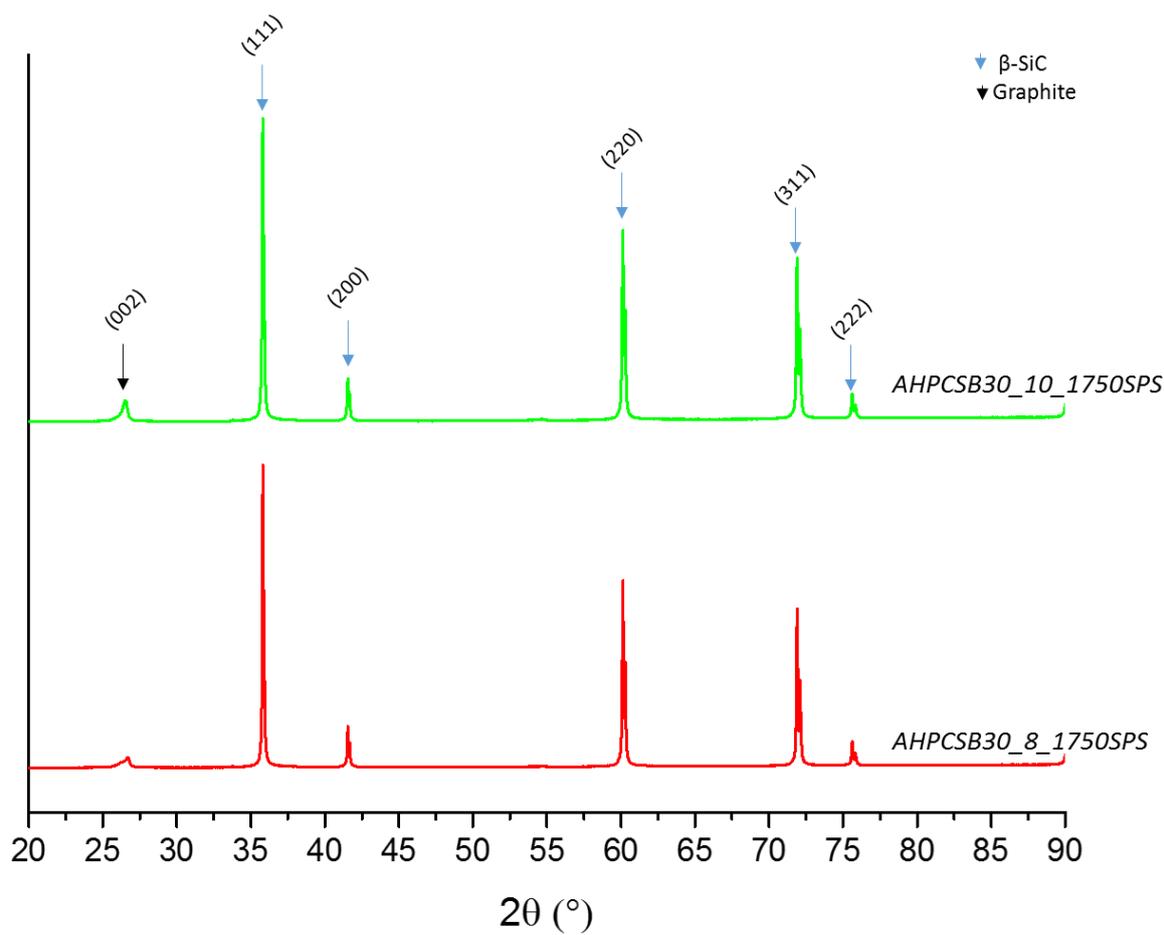


Figure V-23 : Diffractogrammes RX des pièces élaborées par SPS

Comme démontré par S. Kaur *et al.* [36], le paramètre de maille β -SiC n'est pas affecté par la teneur en bore des échantillons. Les valeurs calculées sont inférieures à celles trouvées pour les poudres de SiC sans bore préparées à 1900°C (non frittées sous pression) [36]. Considérant qu'une augmentation du paramètre de maille β -SiC est due à l'incorporation de bore dans la phase β -SiC [37] alors que sa réduction est associée à la formation d'une solution solide de SiC/C [38], ceci confirme les résultats de S. Kaur *et al.* dans un système similaire (poudres de SiC dopé B recuites à haute température) [36] : le bore n'est pas incorporé dans la phase β -SiC dans les échantillons frittés. Il reste donc probablement sous forme amorphe au contact du carbone également présent.

Tableau V-9 : Tailles de cristallites par DRX des massifs SPS

	Taille de cristallites (β -SiC ; (220)) (nm)	Paramètre de maille de la phase β -SiC (nm)
AHPCSB30_8_1750SPS	113,1	0,435
AHPCSB30_10_1750SPS	92,3	0,435

III.1.5. Conclusions

L'étude préliminaire menée par frittage SPS des poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** et pyrolysées à 800 et 1000°C a montré que nous étions capables d'obtenir des objets massifs dérivés de ces poudres très cristallisés avec des masses volumiques solides apparentes proches de celle théorique du SiC et un faible taux de porosité ouverte. Ces résultats sont prometteurs pour la suite de cette étude sur le frittage SPS. Dans le cadre de ce chapitre, nous avons décidé de mettre en œuvre un second type de frittage flash, le RHP qui n'utilise pas de courant pulsé.

III.2. Frittage RHP des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30

Les essais de frittage RHP ont été menés à l'institut de chimie inorganique (IIC) de l'académie des sciences de Slovaquie (SAS) à Bratislava (Slovaquie). Il s'agit d'un procédé de frittage sous charge (50 MPa) à 1750 et 1800°C (chauffage résistif) sous argon sans application de courant électrique au contact de l'échantillon. Les conditions de frittage étant différentes (charge et atmosphère), il est par conséquent difficile de comparer les résultats obtenus avec ceux du frittage SPS. Néanmoins, nous allons pouvoir comparer les résultats présentés dans cette partie avec ceux obtenus par pressage à chaud du polymère **AHPCSB30**.

La Figure V-24 représente le profil de température mis en œuvre pour le frittage des poudres céramiques obtenues par pyrolyse directe du polymère **AHPCSB30** à 800°C sous argon (Tableau V-10). Les objets massifs résultants sont appelés **AHPCSB30_8_1750RHP** et **AHPCSB30_8_1800RHP**.

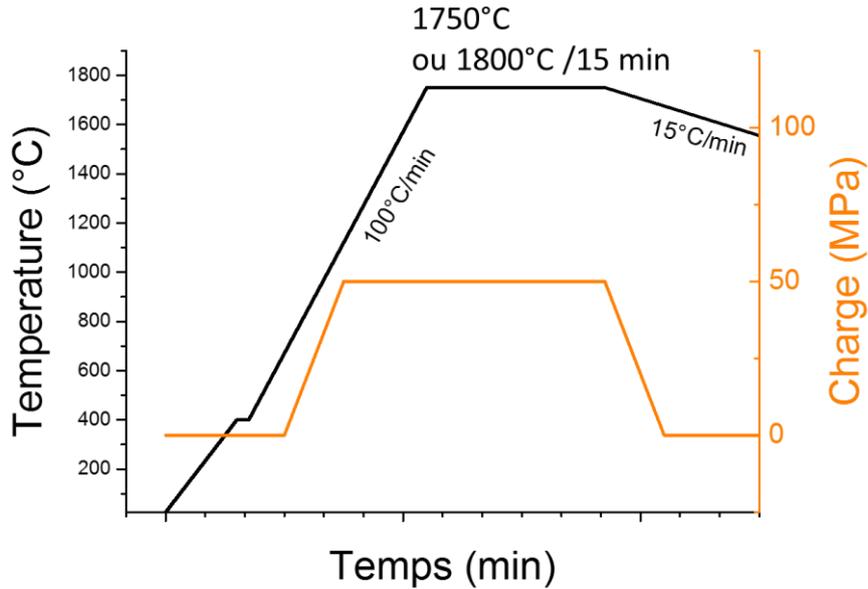


Figure V-24 : Paramètres du cycle RHP effectué

Tableau V-10 : Récapitulatif des pièces élaborées par RHP

Polymère initial	Broyage polymère	T _{Pyrolyse} (°C)	Broyage post-céramisation	T _{RHP} (°C)	Nom échantillons
AHPCSB30	Broyage manuel	800	Broyage automatique en agate (2h)	1750	AHPCSB30_8_1750RHP
AHPCSB30	Broyage manuel	800	Broyage automatique en agate (2h)	1800	AHPCSB30_8_1800RHP

Les pièces massives ont un diamètre d'environ 20 mm après frittage RHP (Figure V-25) et sont facilement manipulables. Elles ont été polies au papier SiC jusqu'à 5 µm pour être caractérisées en détails comme le présente la partie suivante.

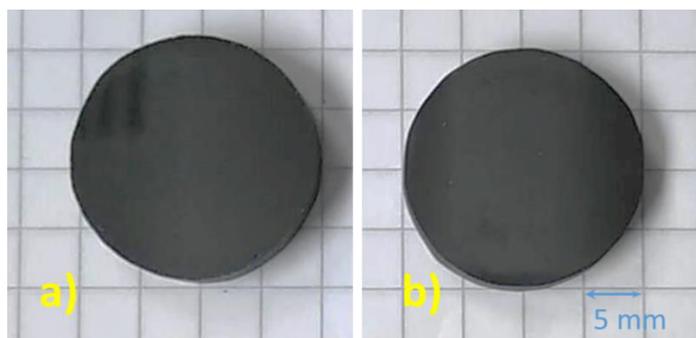


Figure V-25: Photo des échantillons a) AHPCSB30_8_1750RHP et b) AHPCSB30_8_1800RHP

III.2.1. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie

Les analyses élémentaires des échantillons obtenues par EDX sont reportées dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

Échantillons	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	O (m%)	Formule chimique
AHPCSB30_8_1750RHP	56,1	4,1	38,7	1,1	Si _{1,0} B _{0,2} C _{1,6} O _{0,03}
AHPCSB30_8_1800RHP	54,2	4,0	38,2	3,6	Si _{1,0} B _{0,2} C _{1,6} O _{0,1}

Les analyses EDX confirment la présence de bore et montrent que la teneur en carbone correspond aux valeurs trouvées dans les poudres brutes et sont assez proches (bien que la teneur en carbone soit inférieure) de celles mesurées sur les objets massifs élaborés par SPS. Elles suggèrent par conséquent un excès de carbone dans les échantillons. Ceci est confirmé dans le Tableau V-12 par le calcul du pourcentage massique de chaque phase dans les échantillons à partir des résultats d'analyses EDX.

Tableau V-12 : Composition de phases des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

Échantillons	SiC (m%)	C (m%)	B (m%)	SiO ₂ (m%)
AHPCSB30_8_1750RHP	79,1	14,9	4,3	1,7
AHPCSB30_8_1800RHP	74,6	15,3	4,2	5,9

Comme prévu, les échantillons sont constitués majoritairement de SiC et de carbone libre. Une petite quantité de silice est présente dans tous les échantillons, quantité qui a augmenté dans l'échantillon fritté à 1800°C pour une raison inconnue. Cela pourrait affecter les propriétés physiques de ces échantillons. La Figure V-26 montre que les deux échantillons présentent une bonne cohésion de grains en surface et une densité relative surfacique relativement élevée.

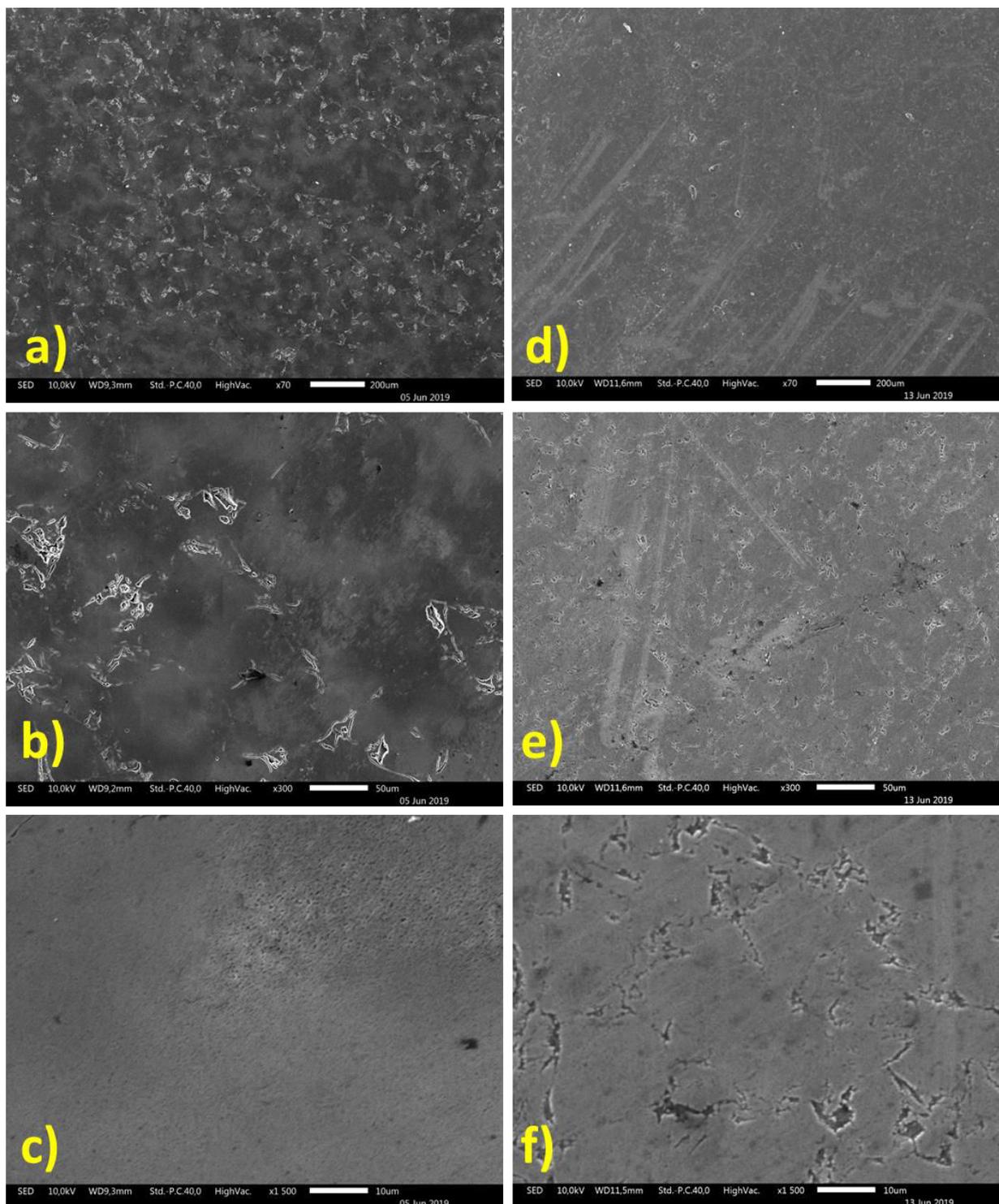


Figure V-26 : Images MEB des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP (a-c) et AHPCSB30_8_1800RHP (d-f)

Il semble même que les conditions de frittage idéales soient atteintes en comparant les images à plus fort grossissement des échantillons bien que l'échantillon **AHPCSB30_8_1800RHP** présente des pores en surface, présence sans doute due à un arrachement de grains au cours du polissage. Néanmoins, ces observations, si on compare par rapport au frittage de poudres dérivées d'AHPCS (sans bore) [29,30], montrent l'intérêt d'intégrer le bore dans le l'AHPCS et

donc dans réseau SiC et qu'une teneur en bore d'environ 4% en masse dans les échantillons a un effet bénéfique sur le comportement au frittage du SiC dérivé de l'AHPCS.

III.2.2. Mesures par pesée hydrostatique

Cette excellente « frittabilité » est confirmée par les mesures de pesée hydrostatique (Tableau V-13) réalisées dans l'éthanol.

Tableau V-13 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des échantillons **AHPCSB30_8_1750RHP** et **AHPCSB30_8_1800RHP**

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	Masse volumique solide apparente (g.cm ⁻³)	Porosité ouverte (%)
AHPCSB30_8_1750RHP	2,97	3,03	2
AHPCSB30_8_1800RHP	2,93	2,94	0

Les taux de porosité ouverte de ces deux échantillons sont très proches et très en-deçà des valeurs mesurées sur les échantillons obtenus par pressage à chaud du polymère **AHPCSB30**. On peut noter que l'échantillon **AHPCSB30_8_1750RHP** a la masse volumique solide apparente la plus élevée, légèrement inférieure à celle relevée pour les objets frittés par SPS mais 30% supérieure à celle mesurée pour l'échantillon **AHPCSB30-110(80)_10** (1^{ère} partie) (Tableau V-2). Comme pour les analyses EDX, les valeurs de masse volumique apparente, inférieures au 3,21 g.cm⁻³ théorique du SiC, indiquent la présence de carbone libre.

III.2.3. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les phases en présence dans chaque échantillon sont identifiées par DRX (Figure V-27).

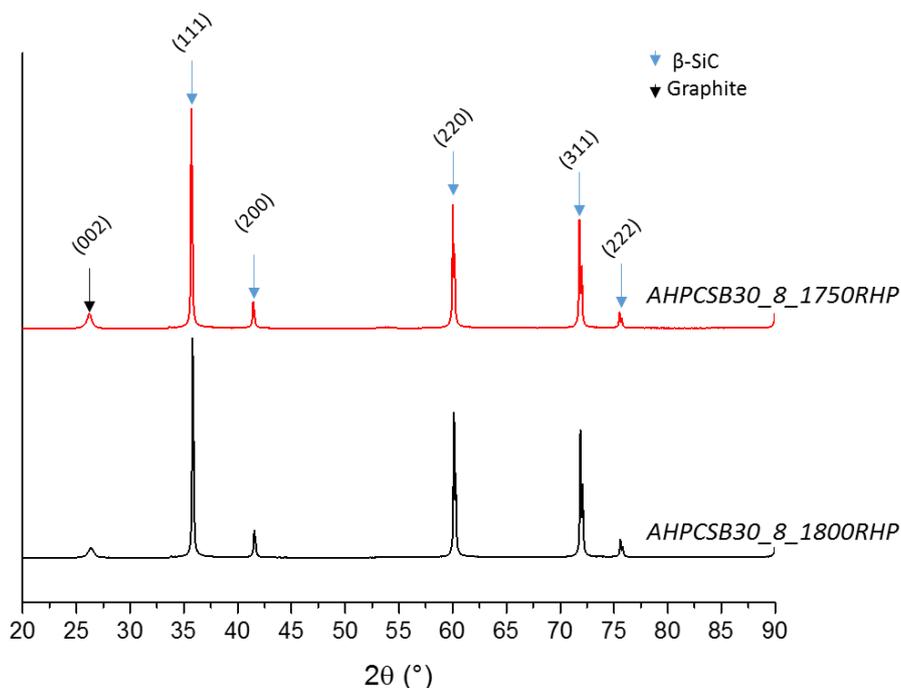


Figure V-27 : Diffractogrammes RX des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

La phase β -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129) est identifiable à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). On note également la présence de carbone sous forme de graphite avec l'apparition du pic (002) à $\sim 26^\circ$ dont le pic semble plus étroit que celui observé sur les objets frittés par SPS. Aucune autre phase n'est détectée par DRX. La taille des cristallites SiC est calculée par la formule de Scherrer (Tableau V-14). Nous avons également calculé le paramètre de maille de la phase β -SiC.

Tableau V-14 : Taille de cristallites et paramètre de maille de la phase β -SiC dans les échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

Échantillons	Taille de cristallites (β -SiC ; (220)) (nm)	Paramètre de maille de la phase β -SiC (nm)
AHPCSB30_8_1750RHP	74,0	0,436
AHPCSB30_8_1800RHP	79,8	0,435

Les tailles des cristallites SiC sont inférieures à celles calculées pour les objets frittés par SPS ce qui montre que l'application d'un courant pulsée et/ou d'un cycle réalisé sous vide est bénéfique à la cristallisation des objets massifs. Le paramètre de maille diminue légèrement avec l'augmentation de la température de frittage mais comme pour les échantillons frittés par SPS, le bore n'est pas intégré à la maille SiC.

III.2.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons sont reportées dans le Tableau V-15. Nous avons notamment mesuré la dureté de Vickers et le module de Young des échantillons frittés.

Tableau V-15 : Propriétés mécaniques des échantillons **AHPCSB30_8_1750RHP** et **AHPCSB30_8_1800RHP**

Échantillons	Propriétés mécaniques	
	Module de Young (GPa)	Dureté Vickers HV (GPa)
AHPCSB30_RHP1750	233	16,8 ± 2,2
AHPCSB30_RHP1800	175	10,1 ± 1,5

Tout d'abord, l'isotropie des échantillons en propriétés élastiques a été vérifiée avec la méthode d'échographie par impulsions ultrasonores. En effet, en raison du traitement de compression à chaud uniaxial, des orientations spécifiques des grains auraient pu être favorisées perpendiculairement au chargement axial.

En général, les valeurs telles que mesurées sont inférieures à celles attendues pour le SiC dense (c'est-à-dire un module d'Young de 460 GPa et une dureté Vickers de 27 GPa [39]). Ils sont liés à la présence de carbone libre dans les matériaux finaux. La dureté du carbone turbostratique sp^2 est de 0,9 GPa [39]. Cependant, les valeurs de dureté obtenues pour les échantillons frittés à 1750°C (HV = 16,8 ± 2,2 GPa (**AHPCSB30_8_1750RHP**)) sont significativement plus élevées que celles rapportées pour les objets massifs préparés par SPS de poudres céramiques dérivées de l'AHPCS à des températures similaires (HV = 6,0 ± 0,3 GPa après SPS à 1700°C et HV = 9,0 ± 0,3 GPa après SPS à 1800°C) [29, 30] ainsi que pour celles obtenues pour les objets obtenus par pressage à chaud. Cela met en évidence l'intérêt de modifier l'AHPCS avec du BDMS pour ajouter du bore à l'échelle moléculaire et améliorer la « frittabilité » des poudres de SiC dérivées de l'AHPCS.

Les propriétés mécaniques les plus élevées sont obtenues pour l'échantillon fritté à 1750°C (HV = 16,8 ± 2,2 GPa; E = 233 GPa ± 3) c'est-à-dire l'échantillon ayant également la masse volumique solide apparente la plus élevée. Il semble donc apparaître que les conditions optimales de frittage RHP soient atteintes pour l'échantillon **AHPCSB30_8_1750RHP**.

III.2.5. Propriétés optiques

Les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces objets massifs (Figure V-28).

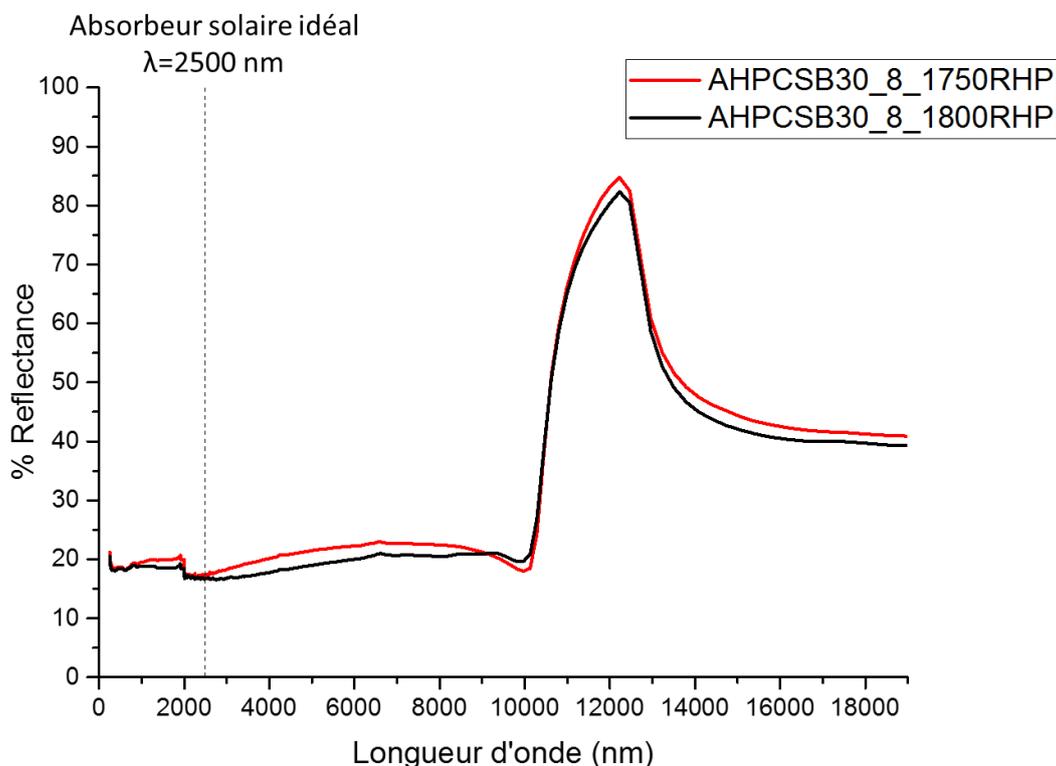


Figure V-28 : Mesures de réflectance spectrale pour les échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

Le comportement optique de ces échantillons est quasiment identique à celui de référence du SiC massif dense [15,20]. Il s'agit d'un comportement d'absorbance aux basses longueurs d'onde mais non sélectif plus les hautes longueurs d'onde. Les données d'absorptivité et d'émissivité sont calculées et reportées dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 : Propriétés optiques calculées des échantillons AHPCSB30_8_1750RHP et AHPCSB30_8_1800RHP

	α Absorptivité	ϵ Émissivité	α/ϵ Sélectivité
Absorbeur idéal	1	0	∞
AHPCSB30_8_1750RHP	0,798	0,588	1,357
AHPCSB30_8_1800RHP	0,813	0,603	1,338

Comme observé sur les courbes de réflectances, les sélectivités α/ε calculées sont faibles et ne correspondent pas au comportement idéal d'un absorbeur solaire. Ce comportement résulte de la phase majoritaire présente (β -SiC). Il semble cependant que l'incorporation de bore réduit sensiblement l'émissivité et donc améliore légèrement la sélectivité.

III.2.6. Conclusions

Bien que le comportement optique des objets massifs préparés par RHP soit logiquement semblable à la référence SiC puisqu'ils sont exempts de phases TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$), l'objectif était ici de montrer que le frittage flash RHP de poudres céramiques dérivées de l'**AHPCSB30** puisse conduire à l'élaboration à basse température d'objets massifs denses avec des propriétés mécaniques très supérieures à ce qui est proposé par les objets massifs préparés par pressage à chaud de ce même polymère et par les objets massifs obtenus par frittage SPS de poudres dérivées de l'AHPCS. Tout comme le frittage SPS, l'étude de ce type de frittage flash sera poursuivie dans le cadre de notre projet ANR CARAPASS.

IV. Conclusion

Le but principal de ce chapitre était de mettre en forme les nanocomposites et composites préparés dans les chapitres 3 et 4 et de mettre en lumière pour certains d'entre eux l'intérêt d'ajouter une phase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) au SiC pour développer la sélectivité spectrale de ce dernier. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre différents procédés de mise en forme des polymères et des poudres céramiques préparées dans les chapitres 3 et 4 afin d'élaborer des objets massifs.

La première partie de ce chapitre a étudié le développement du procédé de pressage à chaud de polymères. Cette étude a notamment permis de montrer que la température de pressage était un paramètre important à contrôler pour éviter l'effondrement du compact polymère au cours de la pyrolyse et la présence de pores dans la structure de l'objet. Le couplage du procédé de pressage à chaud et de la voie PDCs permet de contrôler finement l'évolution structurale et compositionnelle des matériaux au cours de leur élaboration comme on peut le faire avec les poudres et d'aboutir à des objets massifs avec un bon contrôle de leur structure et de leur composition. Bien que ce couplage ne permette pas une densification optimale des objets massifs ce qui conduit à des propriétés mécaniques faibles, nous avons démontré un comportement sélectif des matériaux $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) / Si(B,N)C élaborés à haute température (1800°C) qui dépend de l'état cristallin du matériau et de sa teneur en azote. Cette sélectivité est même supérieure à celles reportées dans la littérature pour des compositions similaires. L'amélioration de la densité des nanocomposites nous a amené à considérer le frittage flash de poudres qui a fait l'objet d'une étude préliminaire dans la seconde partie de ce chapitre.

Deux procédés de frittage ont été testés à 1750 et 1800°C sous deux atmosphères différentes pour les poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** dont le pressage à chaud a été étudié dans la première partie de ce chapitre. Le frittage SPS des poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** et pyrolysées à 800 et 1000°C a permis d'atteindre des masses volumiques solides apparentes très proches de celle, théorique, du SiC ainsi qu'un degré de cristallisation maximisé des objets. Dans la continuité de cette action, des objets massifs Si(B)C de densité élevée avec une dureté Vickers et un module d'élasticité atteignant respectivement 16,8 GPa et 233 GPa ont pu être produits par frittage flash de type RHP à des températures aussi basses que 1750°C ce qui constitue une plus-value par rapport aux objets massifs obtenus par pressage à chaud du polymère **AHPCSB30** et par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature sur le frittage de poudre SiC dérivées de polycarbosilanes. La réponse optique de ces objets est logiquement très proche de celle du SiC classiquement obtenu. Cette étude préliminaire tend à démontrer que le couplage de la voie PDCs avec le frittage flash, qu'il soit

RHP ou SPS, est une approche prometteuse pour la préparation de composites base SiC
denses avec des propriétés mécaniques et optiques ajustables.

Références

- [1] R. Haug, M. Weinmann, J. Bill, et F. Aldinger, « Plastic forming of preceramic polymers », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 1, p. 1-6, janv. 1999.
- [2] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M. de Guire, et F. Aldinger, « Boron-modified polysilylcarbodi-imides as precursors for Si–B–C–N ceramics: Synthesis, plastic-forming and high-temperature behavior », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 12, n° 10-11, p. 725-734, 1998.
- [3] C. Konetschny, D. Galusek, S. Reschke, C. Fasel, et R. Riedel, « Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 16, p. 2789-2796, déc. 1999.
- [4] R. Harshe, C. Balan, et R. Riedel, « Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 12, p. 3471-3482, janv. 2004.
- [5] M. Schmidt *et al.*, « Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures », *Chemistry – A European Journal*, déc. 2017.
- [6] C. Durif *et al.*, « Open-celled silicon carbide foams with high porosity from boron-modified polycarbosilanes », *Journal of the European Ceramic Society*, août 2019.
- [7] S. Ishihara, H. Gu, J. Bill, F. Aldinger, et F. Wakai, « Densification of precursor-derived Si-C-N ceramics by high-pressure hot isostatic pressing », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 7, p. 1706–1712, 2002.
- [8] S. Ishihara, T. Nishimura, J. Bill, F. Aldinger, et F. Wakai, « Bulk consolidation of non-oxide ceramic powders derived from polymer precursors », in *Key Engineering Materials*, 2006, vol. 317, p. 15–18.
- [9] M. C. Bechelany *et al.*, « Preparation of polymer-derived Si–B–C–N monoliths by spark plasma sintering technique », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n° 5, p. 1361-1374, mai 2015.
- [10] J. Yuan *et al.*, « Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs) », *Inorganic chemistry*, vol. 53, n° 19, p. 10443–10455, 2014.
- [11] M. Schmidt, « Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes », Thèse de doctorat, Montpellier, 2017.
- [12] C. Durif, « Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée », Thèse de doctorat, Montpellier, 2017.
- [13] L. Gottardo *et al.*, « Chemistry, structure and processability of boron-modified polysilazanes as tailored precursors of ceramic fibers », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 16, p. 7739-7750, mars 2012.
- [14] P. Miele, S. Bernard, G. Moussa, et M. Bechelany, « Design, Processing and Properties of Boron- and Silicon-based Polymer Derived nano-Ceramics », in *8th China International Conference on High-Performance Ceramics - CICC-8*, Chongqing, China, 2013.
- [15] M. Coulibaly, G. Arrachart, A. Mesbah, et X. Deschanel, « From colloidal precursors to metal carbides nanocomposites MC (M= Ti, Zr, Hf and Si): Synthesis, characterization and optical spectral selectivity studies », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, p. 473–479, 2015.

- [16] H. Aréna *et al.*, « SiC-TiC nanocomposite for bulk solar absorbers applications: Effect of density and surface roughness on the optical properties », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, p. 199-208, mars 2019.
- [17] A. Soum-Glaude, A. Le Gal, M. Bichotte, C. Escape, et L. Dubost, « Optical characterization of TiAlN_x/TiAlN_y/Al₂O₃ tandem solar selective absorber coatings », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 170, p. 254-262, oct. 2017.
- [18] M. C. Bechelany *et al.*, « Nanocomposites through the Chemistry of Single-Source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-Type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 4, p. 832-845, 2017.
- [19] R. Kumar, Y. Cai, P. Gerstel, G. Rixecker, et F. Aldinger, « Processing, crystallization and characterization of polymer derived nano-crystalline Si-B-C-N ceramics », *Journal of materials science*, vol. 41, n° 21, p. 7088–7095, 2006.
- [20] E. Sani, L. Mercatelli, D. Jafrancesco, J. L. Sans, et D. Sciti, « Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization », *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, vol. 7, 2012.
- [21] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, et D. V. Szabó, « Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, n° 8, p. 703-715, janv. 1995.
- [22] W. Dreßler, A. Greiner, M. Seher, et R. Riedel, « Fabrication of nanostructured ceramics by hybrid processing », *Nanostructured Materials*, vol. 6, n° 1, p. 481-484, janv. 1995.
- [23] H.-J. Kleebe, H. Schmidt, W. Lehner, et G. Ziegler, « Organometallic precursors, an alternative route for the doping of silicon nitride powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 6, p. 955-961, juin 2002.
- [24] M. J. Gasch, J. Wan, et A. K. Mukherjee, « Preparation of a Si₃N₄/SiC nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders », *Scripta Materialia*, vol. 45, n° 9, p. 1063-1068, nov. 2001.
- [25] O. Majoulet *et al.*, « Silicon-boron-carbon-nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 36, p. 10991-11000, août 2013.
- [26] J. Yuan *et al.*, « Preparation of dense SiHf(B)CN-based ceramic nanocomposites via rapid spark plasma sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 16, p. 5157-5165, déc. 2017.
- [27] L. Stobierski et A. Gubernat, « Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon », *Ceramics International*, vol. 29, n° 3, p. 287-292, janv. 2003.
- [28] L. Stobierski et A. Gubernat, « Sintering of silicon carbide II. Effect of boron », *Ceramics International*, vol. 29, n° 4, p. 355-361, janv. 2003.
- [29] A. Rahman, A. Singh, S. P. Harimkar, et R. P. Singh, « Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering », *Ceramics International*, vol. 40, n° 8, p. 12081–12091, 2014.
- [30] F. Delobel, S. Lemonnier, É. Barraud, et J. Cambedouzou, « Influence of sintering temperature and pressure on the 3C-6H transition of silicon carbide », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n° 2, p. 150-156, févr. 2019.

- [31] M. Tokita, « Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology », *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, vol. 30, n° 11, p. 790–804, 1993.
- [32] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, et D. A. Petti, « Handbook of SiC properties for fuel performance modeling », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 371, n° 1, p. 329-377, sept. 2007.
- [33] M. A. Schiavon, C. Gervais, F. Babonneau, et G. D. Soraru, « Crystallization Behavior of Novel Silicon Boron Oxycarbide Glasses », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, n° 2, p. 203-208, 2004.
- [34] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, et J. Bill, « Effect of boron on the crystallization of amorphous Si-(B-)C-N polymer-derived ceramics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, n° 48, p. 2381-2389, nov. 2009.
- [35] D. Li *et al.*, « Role of boron addition on phase composition, microstructural evolution and mechanical properties of nanocrystalline SiBCN monoliths », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n° 4, p. 1179-1189, avr. 2018.
- [36] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, et E. Ionescu, « Effect of boron incorporation on the phase composition and high-temperature behavior of polymer-derived silicon carbide », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 4, p. 967–977, 2016.
- [37] Z. Li, W. Zhou, X. Su, F. Luo, Y. Huang, et C. Wang, « Effect of boron doping on microwave dielectric properties of SiC powder synthesized by combustion synthesis », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 3, p. 973-976, janv. 2011.
- [38] M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, et O. Andreyev, « Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β -SiC », *Diamond and Related Materials*, vol. 7, n° 10, p. 1466-1470, oct. 1998.
- [39] Z. Li, A. Ghosh, A. S. Kobayashi, et R. C. Bradt, « Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n° 6, p. 904-911, 1989.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont porté sur le développement de matériaux (nano)composites (qui englobent nanocomposites et composites) pour une utilisation potentielle comme absorbeurs solaires (type surfacique) dans une centrale solaire thermodynamique. Le matériau de référence pour cette application est le carbure de silicium (SiC). L'objectif de ce travail était d'améliorer les propriétés d'absorbance solaire du SiC par l'incorporation au sein d'une matrice SiC, d'une seconde phase, la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$), dont les propriétés intrinsèques d'absorbance sont meilleures. Le développement de ces (nano)composites de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C sous forme d'objets massifs s'effectue à travers le couplage d'une voie chimique d'élaboration de céramiques de type non-oxyde, la voie PDCs pour *Polymer-Derived Ceramics* et des procédés de mise en forme par pressage à chaud de polymères précéramiques (= précurseurs céramiques) et de frittage flash des poudres dérivées de ces polymères.

Le **chapitre I** présente **un état de l'art** sur les centrales solaires thermodynamiques et les problématiques liées aux matériaux absorbeurs solaires, éléments essentiels de ce mode de production d'électricité. Ensuite, la voie PDCs est décrite dans la seconde partie de cette revue bibliographique. Ce procédé innovant de préparation de matériaux céramiques issu principalement des travaux menés sur la chimie des polymères précéramiques à base de silicium (synthèse-pyrolyse-comportement haute température) est décrit pour préparer des (nano)composites à matrice SiC, Si-C-N et Si_3N_4 et des objets massifs.

Le **chapitre II** propose un descriptif des **matériaux et des méthodes** mises en œuvre dans ce travail de thèse. Il offre une présentation des polymères précéramiques commerciaux utilisés, polycarbosilanes et polysilazanes, ainsi que des protocoles de synthèse visant à les modifier, à travers notamment l'incorporation de titane et de bore à l'échelle moléculaire. Les équipements de traitement thermique, de mise en forme ainsi que les techniques de caractérisations mises en œuvre sont également décrits.

Le **chapitre III** discute les résultats obtenus sur l'élaboration de poudres **nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C** dérivés de la modification chimique d'un polycarbosilane hyperbranché commercial par un précurseur organométallique contenant du titane. L'étude des polymères formés montre que la chimie mise en œuvre derrière cette synthèse régit les teneurs en azote, carbone et en titane incorporés dans la structure du polymère. Elle détermine également les rendements céramiques des polymères, ainsi que la structure de la céramique amorphe élaborée à 1000°C sous argon. A plus haute température sous argon, la cristallisation successive de la nanophase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) vers 1400°C pour former des nanocomposites à matrice amorphe et de la matrice en β -SiC, vers 1500°C pour former

des nanocomposites cristallisés conduit à la formation de composite TiC/SiC contenant du carbone libre après traitement à 1800°C. Ces changements de structures, au-dessus de 1400°C, sont principalement induits par des réactions de carbo-réduction. L'incorporation préalable de bore au sein du polymère, présentée dans la seconde partie de ce chapitre, ne modifie que faiblement la nature chimique du polycarbosilane modifié par du titane. Cependant, des polymères solides sont obtenus ce qui permet d'entrevoir une mise en forme par pressage à chaud pour former des compacts polymères qui pourront alors être transformés en objets massifs céramiques en vue d'étudier leur sélectivité spectrale dans le chapitre V. L'ajout de bore à l'échelle moléculaire ne modifie pas le comportement à haute température des (nano)composites : l'évolution structurale entre 1000 et 1800°C sous argon conduit à la formation de composites TiC/SiC contenant du carbone libre.

Le **chapitre IV** suit une organisation proche du chapitre III. Il se focalise sur l'élaboration de **nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C** dérivés de la modification chimique d'un polysilazane commercial par le même précurseur organométallique contenant du titane. L'emploi de polysilazane permet d'offrir une fonction réactive supplémentaire pour le précurseur organométallique, et ainsi une meilleure réticulation du polymère formé. Ainsi, les polymères obtenus n'ont pas besoin d'être modifiés par du bore et sont utilisables directement comme précurseurs d'objets massifs. La plus forte teneur en azote des polymères induit une forte présence d'azote à l'état céramique. Cette présence accentue les réactions de carboréduction au-dessus de 1450°C et conduit à la formation de composites TiC/SiC exempts de carbone libre mais avec une très faible teneur en azote à 1800°C.

Le **chapitre V** met en œuvre des procédés de mise en forme pour l'**élaboration de pièces massives** dans les compositions étudiées dans les chapitres antérieurs. Deux principales voies de mise en forme sont reportées. Dans la première partie de ce chapitre, la mise en forme s'effectue directement sur les polymères solides, qui se déforment plastiquement en température, par un procédé de pressage à chaud. Les étapes de pyrolyse et de traitement hautes températures conduisent à la formation de matériaux relativement poreux dont le comportement spectral sélectif a été mis en évidence par des mesures de réflectance spectrale. De cette étude des propriétés optiques, il en ressort que le matériau composite doit être cristallisé et contenir de l'azote ; il est donc préférentiellement préparé à partir de polysilazane. Afin de réduire la porosité des objets massifs et de maximiser le degré de cristallisation, les procédés de frittage sous charge avec (SPS) et sans (RHP) courant pulsé sur des poudres pyrolysées dérivées de polymères précéramiques sont mis en œuvre dans la seconde partie du chapitre. Ils font plutôt l'objet d'une étude préliminaire et se concentrent donc sur un type de poudre contenant les éléments Si, B, C et H. La mise en œuvre de ces deux procédés de frittage a permis l'élaboration d'objets massifs denses et cristallisés de type

SiC avec des propriétés mécaniques élevées à des températures nettement inférieures à ce qui est rapporté dans la littérature ; plus vraisemblablement en raison de la présence de bore dans le matériau.

Les développements futurs et les perspectives de ce travail de thèse se situent à plusieurs niveaux et démontre que le travail est encore vaste et ouvert :

1) Au niveau de la chimie des polymères :

La synthèse des polymères modifiés par du titane reste un sujet à finaliser. Bien que la présence d'azote semble optimiser la réponse optique des (nano)composites de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C sous forme d'objets massifs, l'azote favorise les réactions de carbo-réduction à haute température en présence de carbone libre libérant du diazote et créant de la porosité dans le matériau. Pour limiter ce phénomène, l'utilisation de composés chlorés dérivés des titanocènes (Figure) s'avère être une solution pertinente : leur réaction avec des réactifs de Grignard avant que le précurseur obtenu ne soit additionné au polymère précéramique pré-formé comme un polycarbosilane doit permettre de synthétiser des polymères exempts d'azote et qui se déforment plastiquement en raison de la présence des cycles pentadiényles. Toutefois, cela devrait engendrer du carbone libre dans le matériau. La solution alternative est d'utiliser un polycarbosilane qui conduit à du SiC stœchiométrique non disponible commercialement mais que l'on peut synthétiser en laboratoire. L'absence de carbone libre devrait nous affranchir de la réactivité à haute température des phases nitrures.

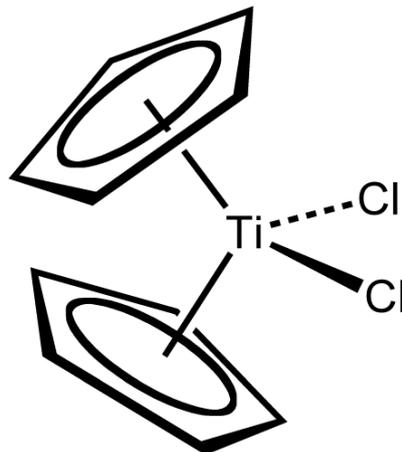


Figure : Structure du dichlorure de titanocène, Cp_2TiCl_2

2) Au niveau du procédé de mise en forme :

Le procédé de mise en forme par pressage à chaud de polymère précéramique est un procédé facile à mettre en œuvre et qui permet l'élaboration d'objets massifs dont la structure et la composition sont facilement contrôlables. Cependant les départs gazeux au cours de la pyrolyse induisent un retrait volumique qui peut être élevé (50-60%) alors que la cristallisation des phases à haute température génère des contraintes qui limitent la densification des objets massifs élaborés et donc leurs propriétés mécaniques. Par ailleurs, dans le cas d'une

application comme absorbeur solaire, la taille limitée des échantillons invite à trouver une solution alternative.

Les procédés de frittage sous charge, avec ou sans courant pulsé peuvent permettre l'obtention rapide et répétée d'objets massifs denses à partir de poudres dérivés de polymères précéramiques. Bien que la maîtrise de la granulométrie de la poudre élaborée doit être étudiée, les premiers résultats sont très encourageants. Le travail doit donc être accentué dans ce sens en étudiant par exemple :

- *la granulométrie des poudres* (le cryo-broyage des polymères précéramiques (éventuellement complété du broyage par attrition des poudres céramiques dérivées) devrait permettre d'atteindre des tailles de poudres homogène et fine-la technique de pyrolyse d'un aérosol (*Spray-pyrolyse*) de précurseurs permettrait d'atteindre des tailles nanométriques et homogène de poudres),
- *l'atmosphère de frittage voire le type de frittage* pour les échantillons contenant de l'azote (un frittage sous pression de gaz (GPS pour *Gas Pressure Sintering*) pourrait remédier aux problèmes de décomposition des phases nitrures lors du frittage SPS ou RHP))

Comme procédé de mise en forme alternatif, nous pouvons également imaginer le coulage en bande que nous avons récemment mis en œuvre à l'IRCER sur les polymères précéramiques⁸. Ce procédé, flexible, pourrait permettre d'élaborer des films relativement épais, auto-supportés, et dont l'état de surface pourrait être particulièrement adapté à l'application visée.

3) Au niveau de la pyrolyse des poudres :

Le présent travail s'est focalisé exclusivement sur des pyrolyses réalisées sous argon, en particulier pour les matériaux dérivés de polysilazanes. Des pyrolyses sous azote de ces matériaux devraient notamment limiter les phénomènes de décomposition à haute température.

4) Au niveau des propriétés des objets :

Une des conditions nécessaires pour utilisation d'un matériau comme absorbeur solaire devant fonctionner autour de 1000°C est la résistance à l'oxydation en condition d'utilisation. Le comportement à l'oxydation des matériaux développés au cours de ces travaux reste à étudier. Néanmoins, les premières études, par ATG-HT, montrent que la structure composite avec seulement 30 m% de renfort TiC au sein du SiC propose une bonne résistance à l'oxydation. Dans ce sens, les mesures de réflectance spectrale peuvent également être

⁸ D. Hotza, R. K. Nishihora, R. A. F. Machado, P.-M. Geffroy, T. Chartier, et S. Bernard, « Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review », *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol. 1, n° 1, p. 21-41, 2019.

effectuées en température afin de reproduire plus précisément conditions de fonctionnement d'un absorbeur solaire. Ce type de mesure permet à la fois de valider le maintien des propriétés de sélectivité spectrale du matériau en température et de confirmer la résistance à l'oxydation et donc le maintien de la tenue mécanique du massif étudié. Ce sont des études qui seront lancées au cours de la dernière année du projet ANR CARAPASS.

Résumés

Élaboration et caractérisation d'objets massifs nanocomposites base carbure de silicium comme absorbeurs solaires

Pour améliorer l'efficacité de la conversion solaire en électricité, les Centrales solaires thermodynamiques (CSP) doivent relever le défi industriel de fonctionner à des températures élevées (jusqu'à 1000 °C). Les recherches et développements au cours des dernières années ont donc mis l'accent sur les matériaux qui composent l'absorbeur solaire, ou récepteur, dont le rôle est clé dans la performance globale du système CSP. Le carbure de silicium (SiC) présente une inertie chimique, une résistance à l'oxydation à haute température et une robustesse compatibles qui font de cette céramique la référence des matériaux récepteurs dans les CSP. Dans le cadre de cette thèse, il est développé différentes compositions de matériaux composites à matrice en SiC, issues de toute la chimie des polymères précéramiques. L'incorporation chimique, dans ces polymères, d'éléments précurseurs d'une seconde phase carbonitride de titane permet d'améliorer la sélectivité optique du matériau final. Les précurseurs des systèmes $TiC_xN_{(1-x)}/Si(B)C$ et $TiC_xN_{(1-x)}/SiC(N)$ (avec $0 < x < 1$) ont principalement été étudiés par RMN solide et spectroscopie infrarouge. La céramisation de ces polymères a été suivie par ATG/MS. Et enfin, les phases céramiques obtenues ont été principalement caractérisées par DRX, Raman, MEB-EDX et TEM. L'élaboration en pièces denses de matériaux dans ces mêmes systèmes a également été développée dans ce travail de thèse par un procédé de compactage à chaud des polymères ou par des techniques de frittage flash sous charge des poudres amorphes. Des mesures de réflectance et de propriétés mécaniques ont ainsi pu être effectuées.

Mots-clés : Absorbeur Solaire, Polymères Précéramiques, (nano)composite TiC/SiC

Polymer-derived carbide and carbonitride nanocomposites through molecular engineering as high temperature absorber materials

A common industrial challenge to improve the efficiency of the solar-to-electricity conversion for concentrating solar power (CSP) is to operate at high temperatures (around 1000°C). Research and development efforts on over recent years have therefore focused on the materials that compose the solar absorber which plays the key role in the overall CSP system performance. Silicon carbide (SiC) exhibits a chemical inertness, a high temperature oxidation resistance and a robustness compatible with the operating conditions of further CSP systems. In this work, Polymer derived nanocomposites ceramics $TiC_xN_{(1-x)}/Si(B)C$ et $TiC_xN_{(1-x)}/SiC(N)$ (with $0 < x < 1$) have been developed to be use as solar absorber.

A complete characterization from the polymer to the final material is done using techniques as Solid-state NMR, FTIR, TGA, XRD, Raman SEM and TEM. The bulk shaping process was also investigated. Hot pressing at the polymeric state and Flash Sintering on amorphous PDCs powders has been done.

Keywords: Solar Absorbers, Polymer Derived Ceramics, (nano)composite TiC/SiC