



Elaboration de céramiques hautes performances par voie polymère précéramique - Mise en forme par fabrication additive de type Digital Light Processing

Sébastien Vry

► To cite this version:

Sébastien Vry. Elaboration de céramiques hautes performances par voie polymère précéramique - Mise en forme par fabrication additive de type Digital Light Processing. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. ⟨NNT : 2021GRALI024⟩. ⟨tel-03230349⟩

HAL Id: tel-03230349

<https://theses.hal.science/tel-03230349v1>

Submitted on 19 May 2021

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.



HAL Authorization



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Sébastien VRY

Thèse dirigée par **Guillaume BERNARD-GRANGER**, Directeur de Recherche, Université Grenoble Alpes
et codirigée par **Marilyne ROUMANIE**, CEA

préparée au sein du **Laboratoire CEA Grenoble / LITEN** dans
**l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

**Elaboration de céramiques hautes
performances par voie polymère
précéramique - Mise en forme par fabrication
additive de type Digital Light Processing**

**Elaboration of high performance ceramics by
Digital Light Processing using polymer
derived ceramics synthesis.**

Thèse soutenue publiquement le **2 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur GUILLAUME BERNARD-GRANGER

CHERCHEUR, HDR, CEA CENTRE DE MARCOULE, Directeur de thèse

Monsieur SAMUEL BERNARD

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS CENTRE LIMOUSIN POITOU-
CHARENTES, Rapporteur

Madame CELINE CROUTXE-BARGHORN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE MULHOUSE -
HAUTE ALSACE, Rapporteuse

Madame CELINE DARIE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, GRENOBLE INP, Présidente

Madame CAROLINE TARDIVAT

CHERCHEUR, SAINT-GOBAIN RECHERCHE PROVENCE,
Examinatrice

Madame NOEMI FEILLÉE

DOCTEUR EN SCIENCES, SARTOMER EUROPE - RESEARCH
CENTER, Examinatrice

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de mon manuscrit et de ma soutenance. Je remercie les rapporteurs Samuel Bernard, Céline Croutxé-Barghorn, ainsi que Caroline Tardivat et Noémi Feillée. Je tiens à remercier la présidente du jury, Céline Darie, notamment pour m'avoir communiqué sa bonne humeur en présentiel, lors de ma soutenance. Je remercie les membres du jury invités, Marie-Christine Sainte-Catherine et Philippe Belleville pour leur participation.

Je souhaite aussi remercier sincèrement mes encadrants pour leurs conseils ainsi que leur soutien lors de ces trois années de thèse. Mon directeur de thèse, Guillaume Bernard-Granger, je te remercie pour tes conseils, tant sur ton expertise sur les céramiques mais aussi pour ton regard neuf sur certaines thématiques, ainsi que pour le temps passé ensemble pour la microscopie électronique. Mon encadrante, Marilyne Roumanie, qui a passé beaucoup de temps au quotidien, à la fois pour le soutien technique et aussi moral. Merci pour ces presque quatre années de partage, cela m'a permis de grandir sur le plan professionnel et relationnel.

Je remercie les personnes que j'ai rencontré dans le contexte de cette thèse, particulièrement les personnes du bâtiment E, mais aussi les personnes qui m'ont aidé pour des caractérisations fines et pour les traitements thermiques réalisés au CEA Occitanie. Je pense à Fabien S., Cécile F., Sébastien R., François S.A., Cyril G., Denis R., Christophe P., Pierre-Alain B. et Marie B.

Remerciement spécial au bureau des thésards, : Sophie, Mathias, Jérôme, Noé, Romain, Adrien, Ryan, Alexandre et tous les futurs thésards qui feront perdurer l'âme de ce bureau exceptionnel. Merci pour cette « safe zone », les discussions, et tous les moments passés aussi en dehors, pour partager mes passions, la montagne et la moto. Je remercie aussi Arnaud pour ton bref passage au bâtiment E, ce qui nous a permis de créer une amitié forte.

Cette thèse fut perturbée par le contexte sanitaire de la pandémie, à la fois pour mener à bien mon travail de laboratoire, ma rédaction, ainsi que pour ma soutenance, qui s'est tenue en visio-conférence. Je remercie alors toutes les personnes qui m'ont soutenues dans les moments difficiles.

Pour finir, je souhaite remercier du fond du cœur ma famille, particulièrement mes parents et mes frères qui m'ont aidés tout au long de mes études. Je les remercie pour leur présence pour surmonter les étapes de la vie, parsemée de défis.

Comme en alpinisme, il y a parfois un point de non-retour. Il faut alors s'engager jusqu'au bout de l'aventure, qu'elle qu'en soit l'issue. Cela peut aussi s'appliquer dans la vie, car le temps s'écoule sans retour.

Table des Matières

Remerciements	3
Table des Matières	5
Introduction	9
Chapitre I - Bibliographie	11
I.1. Le carbure de silicium.....	13
I.2. Procédés de synthèse, mise en forme et applications du SiC polycristallin dense	15
I.2.i. Synthèse historique de poudre et frittage	15
I.2.ii. Synthèse en phase vapeur.....	17
I.2.iii. Synthèse sol-gel suivi d'une carboréduction.....	17
I.2.iv. Synthèse par Reaction Bonding	18
I.2.v. Applications	19
I.3. Polymères pré-céramiques	21
I.3.i. Les familles de polymères pré-céramiques	21
I.3.ii. Procédés de mise en forme des polymères pré-céramiques	23
I.3.iii. Réticulation des polymères pré-céramiques.....	24
I.3.iv. Conversion du polymère réticulé vers la céramique	28
I.3.v. Conclusions	33
I.4. Propriétés des polymères pré-céramiques et céramiques converties correspondantes	34
I.4.i. Rendement céramique	34
I.4.ii. Composition chimique	35
I.4.iii. Densité post-traitement thermique de conversion.....	38
I.4.iv. Propriétés mécaniques.....	38
I.4.v. Conductivité thermique	40
I.5. Ajout de charges métalliques ou céramiques	42
I.6. Fabrication additive du carbure de silicium par stéréolithographie (SLA/DLP)	45
I.6.i. Procédé de mise en forme des céramiques par DLP et traitements thermiques.....	47
I.6.ii. Formulations photosensibles à base de poudres pour SLA/DLP	49
I.6.iii. Formulation photosensible à base de polymères pré-céramiques	51
I.7. Conclusions	55

Chapitre II - Caractérisation de polymères pré-céramiques commerciaux conduisant à du SiC 57

II.1. Étude des propriétés des polymères pré-céramiques	58
II.1.i. Polymères pré-céramiques à l'état commercial	58
II.1.ii. Étude de la réticulation thermique	77
II.1.iii. Étude de la décomposition thermique des polymères pré-céramiques	84
II.2. Étude des céramiques issues de la pyrolyse	88
II.2.i. Analyse de la cristallinité par diffraction des rayons X en fonction de la température de pyrolyse.....	88
II.2.ii. Analyse chimique des céramiques converties et calcul des phases	91
II.2.iii. Analyse microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)	98
II.3. Conclusions	110

Chapitre III - Développement de formulations photopolymérisables à base de polymères pré-céramiques et impression par DLP 113

III.1. Formulations photopolymérisables – objectifs et méthodes de caractérisation	115
III.1.i. Objectifs et développement de la formulation pour l'impression DLP	115
III.1.ii. Approches pour le développement de formulations.....	116
III.2. Développement de formulations photopolymérisables	123
III.2.i. Constituants de la formulation	123
III.2.ii. Développement de formulations photosensibles pour atteindre une épaisseur de couche cible.....	129
III.2.iii. Étude de la variation de la teneur en photoamorceur dans la formulation contenant le BBOT.....	132
III.2.iv. Influences de la variation de la teneur en Silres H62C dans la formulation contenant le BBOT.....	135
III.2.v. Influences de l'ajout du photoabsorbeur BBOT ou du Sudan I.....	140
III.2.vi. Conclusions.....	144
III.3. Fabrication additive par DLP	145
III.3.i. Impression par DLP	145
III.3.ii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de BBOT	148
III.3.iii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de Sudan I	153
III.4. Conclusions	155

Chapitre IV - Conversion en céramique des monocouches imprimées	157
IV.1. Conversion en céramique des monocouches polymérisées	158
IV.1.i. Etude de la réticulation sur la décomposition thermique par thermogravimétrie	158
IV.1.ii. Morphologie des monocouches : de la température de réticulation jusqu'à 1700°C	160
IV.1.iii. Analyses chimiques des monocouches converties après pyrolyse	163
IV.1.iv. Observation microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)	165
IV.2. Ajout d'une charge réactive dans les monocouches	168
IV.2.i. Ajout de silicium	168
IV.2.ii. Compatibilité de la formulation intégrant une charge de silicium métallique avec le procédé de DLP	169
IV.2.iii. Conversion en céramique d'une formulation photopolymérisable contenant une charge de silicium	170
IV.3. Conclusions	177
 Conclusions	 179
 Références Bibliographiques	 183
 Annexes	 193
 Liste des publications	 199

Introduction

Les technologies de fabrication additive ne sont aujourd'hui plus simplement destinées au prototypage rapide mais offrent désormais, aussi, des solutions pour la réalisation de pièces pour un usage opérationnel. Le développement de ces procédés au cours de ces dernières années a permis la réalisation d'objets possédant des structures de plus en plus complexes, ne pouvant pas être atteintes par des procédés conventionnels. Les enjeux de l'utilisation de ces technologies, en combinaison avec des méthodes numériques avancées, ouvre la voie à la réduction des besoins en matière première et à la réduction de la consommation énergétique par l'allègement des structures. La stéréolithographie et ses variantes, telles que le Digital Light Processing (DLP), font partie des technologies de fabrication additives pouvant répondre à ces enjeux. Le procédé de DLP fait intervenir une source lumineuse, émettant généralement dans la gamme des UV, permettant la polymérisation couche par couche d'une résine photosensible. La gamme actuelle de matériaux commerciaux offerte avec ces procédés se concentre sur les matériaux polymères et céramiques. Cependant cette offre est encore limitée par des verrous technologiques, généralement associés à la compatibilité optique entre le procédé et le matériau impliqué.

Le carbure de silicium est un matériau largement utilisé dans l'industrie automobile, spatiale et en tant que matériau abrasif, du fait de ses excellentes propriétés mécaniques à haute température, de sa résistance à l'oxydation, de sa conductivité thermique élevée et de sa bonne résistance aux chocs thermiques, par exemple. Traditionnellement, les céramiques à base de SiC sont produites par un pressage de poudre suivi d'un frittage. Les géométries associées sont par conséquent limitées et l'obtention de géométries complexes nécessite un usinage coûteux. La densification du SiC requiert également une température de frittage supérieure à 2000 °C, l'ajout d'additifs et parfois l'assistance d'un frittage sous pression.

En réponse à ces problèmes et face à une demande croissante de l'industrie pour ce type de matériaux devant présenter des géométries spécifiques souvent complexes pour certaines applications, une nouvelle voie d'élaboration sera étudiée dans le cadre de cette thèse, mettant en jeu la combinaison du procédé de DLP et l'utilisation de polymères pré-céramiques. Cette approche est issue des difficultés rencontrées lors de l'utilisation de SiC, sous forme de poudre, dans une formulation photopolymérisable. En effet, il existe une incompatibilité optique entre le SiC pulvérulent et la source UV du procédé de DLP, conduisant à des difficultés de mise en forme majeures. Les polymères pré-céramiques ont émergés des études relatives à l'élaboration de fibres céramiques non oxydes, par la conversion pyrolytique de polycarbosilanes, polysilazanes et de polysiloxane, par exemple. En effet, leurs propriétés physico-chimiques permettent d'envisager plusieurs voies d'élaboration, dont la DLP, pour atteindre des formes complexes en SiC.

Cette première thèse sur le sujet, réalisée au CEA Grenoble, avec le soutien de la DGA, rassemble des démarches pluridisciplinaires pour la sélection d'un polymère pré-céramique commercial, répondant à la fois aux critères d'obtention d'une céramique de type SiC, après conversion, et à des critères de compatibilité avec le procédé de DLP.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une étude bibliographique, présentant de manière générale la céramique SiC, ses propriétés usuelles ainsi que les méthodes de mise en forme et de frittage conventionnelles. Ensuite l'étude des différentes familles de polymères pré-céramiques, ainsi que leur aptitude à se convertir en céramique SiC polycristalline lors d'un traitement thermique, seront développées.

Le second chapitre s'intéressera à trois polymères pré-céramiques commerciaux identifiés et potentiellement utilisables dans le cadre de cette thèse, à leurs propriétés chimiques et à leurs évolutions en température jusqu'à une conversion en céramique. Cette étude détaillée permettra de mettre en évidence la formation de la phase de SiC à haute température.

Le troisième chapitre portera sur le développement de formulations photopolymérisables chargées en polymère pré-céramique et une attention particulière sera portée sur leur compatibilité avec le procédé de DLP. Pour cela, une étude des propriétés optiques et des cinétiques de polymérisation sous rayonnement UV sera réalisée. La sélection d'une formulation adaptée pour le procédé DLP sera faite, permettant d'envisager un transfert des développements effectués en deux dimensions (couches fines) vers la mise en forme d'objets massifs tridimensionnels.

Le quatrième et dernier chapitre traitera principalement de la conversion en céramique de la formulation photopolymérisable à base de polymère pré-céramique. Une voie d'amélioration pour optimiser la proportion finale de SiC cristallin après conversion sera explorée.

Pour finir, une conclusion générale résumera l'ensemble des travaux réalisés et des perspectives de poursuite du sujet seront évoquées.

Chapitre I - Bibliographie

Ce premier chapitre présentera une étude bibliographique qui porte tout d'abord sur la céramique étudiée, le carbure de silicium (SiC), ainsi que ses procédés d'obtention et de mise en forme conventionnels. Ensuite, il sera abordé les matériaux polymères pré-céramiques conduisant aux céramiques de type SiC et SiOC issues de traitements thermiques sous atmosphère non oxydante. La quatrième partie s'intéressera aux propriétés de ces céramiques. Il sera aussi abordé la possibilité d'ajouter dans ces polymères, des additifs sous forme de charge métallique ou céramique. Enfin, la dernière partie présentera des développements relevés de la littérature, portant sur la stéréolithographie de céramiques de type SiC et SiOC.

Table des matières

I.1. Le carbure de silicium.....	13
I.2. Procédés de synthèse, mise en forme et applications du SiC polycristallin dense	15
I.2.i. Synthèse historique de poudre et frittage	15
I.2.ii. Synthèse en phase vapeur.....	17
I.2.iii. Synthèse sol-gel suivi d'une carboréduction.....	17
I.2.iv. Synthèse par Reaction Bonding	18
I.2.v. Applications	19
I.3. Polymères pré-céramiques	21
I.3.i. Les familles de polymères pré-céramiques	21
I.3.i.a. Les polysiloxanes et polysilsesquioxanes	22
I.3.i.b. Les polycarbosilanes	22
I.3.ii. Procédés de mise en forme des polymères pré-céramiques	23
I.3.iii. Réticulation des polymères pré-céramiques.....	24
I.3.iii.a. Les modes de réticulation	24
I.3.iii.b. Agents de couplage pour améliorer la réticulation	26
I.3.iv. Conversion du polymère réticulé vers la céramique	28
I.3.iv.a. Polymères pré-céramiques de type polycarbosilane	28
I.3.iv.b. Polymères pré-céramiques de type polysiloxane	30
I.3.v. Conclusions	33
I.4. Propriétés des polymères pré-céramiques et céramiques converties correspondantes	34
I.4.i. Rendement céramique	34
I.4.ii. Composition chimique	35
I.4.ii.a. Système Si-C issu des polycarbosilanes	36
I.4.ii.b. Système Si-O-C issu des polysiloxanes	37
I.4.iii. Densité post-traitement thermique de conversion.....	38

I.4.iv. Propriétés mécaniques.....	38
I.4.v. Conductivité thermique.....	40
I.5. Ajout de charges métalliques ou céramiques.....	42
I.6. Fabrication additive du carbure de silicium par stéréolithographie (SLA/DLP).....	45
I.6.i. Procédé de mise en forme des céramiques par DLP et traitements thermiques.....	47
(1) Préparation de la formulation photopolymérisable.....	47
(2) Impression couche par couche par DLP (Figure I-38).....	47
(3) Traitements thermiques.....	48
I.6.ii. Formulations photosensibles à base de poudres pour SLA/DLP.....	49
I.6.iii. Formulation photosensible à base de polymères pré-céramiques.....	51
(1) Polymères pré-céramiques photopolymérisables.....	51
(2) Polymère pré-céramique dans une formulation photosensible à base d'acrylates	53
(3) Polymère pré-céramique et charges de SiC dans une formulation photosensible à base d'acrylates.....	54
I.7. Conclusions.....	55

I.1. LE CARBURE DE SILICIUM

En tant que matériau utilisé largement dans l'industrie automobile, spatial et en tant que matériau abrasif, le carbure de silicium (SiC) est une céramique de choix pour ses excellentes propriétés mécaniques à haute température, sa résistance à l'oxydation, sa conductivité thermique élevée et sa résistance aux chocs thermiques, par exemple. Plusieurs méthodes de synthèse du SiC ont été développées depuis plus d'un siècle, les premières ayant été proposées par Cowless and Cowless en 1885 [1] puis en 1892 par Acheson [2]. La réalisation d'objets denses en SiC est depuis lors un sujet très étudié car la difficulté provient notamment des liaisons chimiques Si-C possédant une covalence élevée (87%). La densification des poudres de carbure de silicium pures nécessite des pressions élevées ou bien des températures d'au moins 2000°C [3]. L'utilisation d'additifs de frittage est rendue indispensable pour pouvoir densifier ce matériau à des températures plus basses et/ou pour tendre vers une porosité résiduelle nulle.

Le carbure de silicium cristallise principalement sous forme hexagonale, rhomboédrique ou cubique avec différents polytypes pour chaque réseau de Bravais associé.

Le polymorphisme est la capacité d'un matériau à pouvoir cristalliser sous différentes structures cristallines. Le polytypisme est un cas particulier du polymorphisme, il se restreint aux possibilités de cristallisation dans une même structure, mais sur un empilement atomique variable (un module). Les polytypes se différencient par l'empilement de différents modules, par translation ou par rotation.

Le module principal du carbure de silicium est formé par un atome de carbone en site tétraédrique entouré de quatre atomes de silicium. Ces tétraèdres sont arrangés de sorte que tous les atomes s'alignent parallèlement, formant un réseau hexagonal. L'alternance de l'orientation des couches de tétraèdres selon l'axe $\vec{c}$ mène à différentes structures.

Les différents polytypes sont classés à l'aide des réseaux de Bravais :

- la lettre correspondant à la structure (C : Cubique, H : Hexagonale ; R : Rhomboédrique),
- et le nombre indiqué correspond au nombre de bicouches nécessaires pour décrire la structure.

Les polytypes les plus courants sont présentés ci-dessous et Figure I-1 :

β -SiC	- 3C : tous les tétraèdres sont orientés de la même manière,
α -SiC	- 2H : alternance des tétraèdres gauche et droite,
	- 4H : empilement de deux tétraèdres gauches et de deux tétraèdres droits,
	- 6H : empilement de trois tétraèdres gauches et de trois tétraèdres droits,
	- 15R : empilement de trois tétraèdres gauches et de deux tétraèdres droits, ce motif étant répété trois fois.

De manière pratique, le polytype cubique 3C-SiC est aussi appelé β -SiC. Les polytypes à structure non cubique sont appelés α -SiC. Les poudres de SiC de haute pureté sont colorées. Le polytype 6H possède une couleur verte, par exemple.

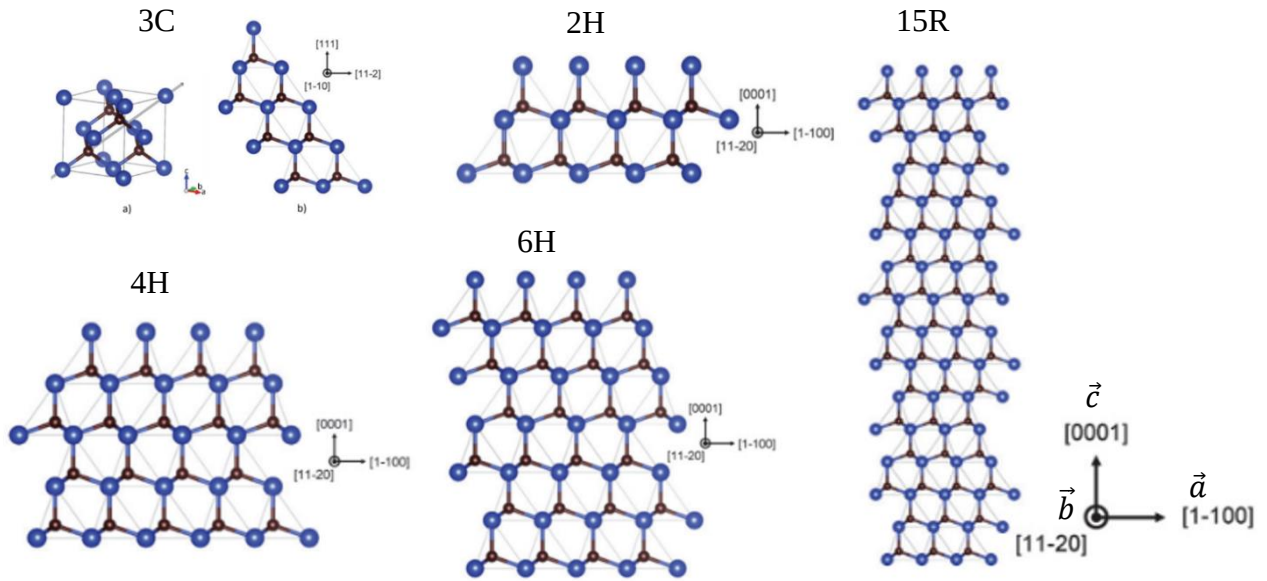


Figure I-1 : Projection des atomes de silicium (bleu) et de carbone (rouge) dans les polytypes de carbure de silicium[4]

La stabilité des différents polytypes établie par Knippenberg [5] en 1963 est toujours une référence. La Figure I-2, résultant de ses travaux, a été obtenue en prenant des conditions de germination spécifiques. Comme ce qui se fait généralement, Knippenberg a employé une méthode faisant intervenir une phase vapeur. La Figure I-2 montre que le polytype 2H se forme dans une plage de températures restreinte, entre 1300 et 1600°C. Le 3C-SiC est présent jusqu'à 2750°C, mais dans des conditions hors équilibre (recristallisation ensuite de SiC hexagonal qui est complète après 90 min à 2750°C [5]). Au-dessus de 1800°C, on retrouve un mélange de polytypes 4H et 6H.

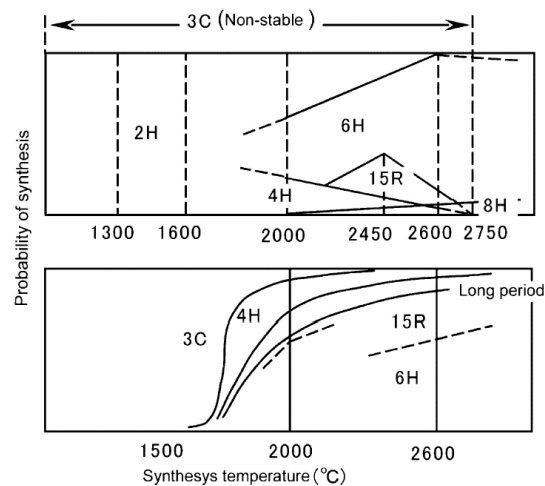


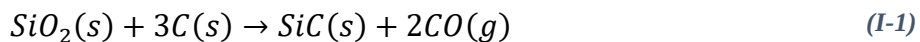
Figure I-2 : Diagramme de Knippenberg [5] - Stabilité des différents polytypes en fonction de la température

I.2. PROCÉDES DE SYNTHÈSE, MISE EN FORME ET APPLICATIONS DU SiC POLYCRISTALLIN DENSE

Plusieurs procédés de fabrication permettant l'obtention de SiC polycristallin dense existent actuellement.

I.2.i. Synthèse historique de poudre et frittage

Le procédé industriel Acheson est basé sur une méthode de réduction carbothermique (carboréduction) de poudre de silice (quartz) en présence de carbone, à haute température (2500°C), dans un four graphite, conformément à la réaction chimique (I-1). Ce type de synthèse conduit à de nombreux polytypes avec une pureté variable. Des impuretés comme l'oxygène, l'azote et l'aluminium provenant de la matière première (quartz) peuvent affecter certaines propriétés (par exemple mécaniques) d'objets en carbure de silicium élaboré à partir de poudres synthétisées par cette voie.



La mise en forme de poudres de SiC passe par des procédés liés à la métallurgie des poudres, c'est-à-dire un frittage permettant la densification de structures. Le carbure de silicium présente une liaison Si-C fortement covalente (caractère global à 87 % covalente et 13 % ionique) [6], ce qui limite les processus de diffusion et rend difficile l'obtention d'un matériau polycristallin dense, sans utilisation d'additifs de frittage. Les objets en SiC peuvent être mis en forme par voie humide (formulation d'une barbotine et coulage en moule poreux, par exemple) ou par voie sèche (mélange de poudres, pressage uniaxial et/ou isostatique à froid). Un usinage en cru, suivi d'une phase de frittage en voie solide ou liquide, permet d'obtenir des pièces ayant une densité relativement élevée (entre 96 % et 98,5 %).

Le frittage à pression atmosphérique (*pressureless sintering*), à l'aide d'un gaz neutre et avec l'addition de faibles quantités de carbone et de bore, permet de densifier des structures crues par frittage en phase solide. Pour une température de frittage de 2100°C et une concentration en carbone et en bore égale à 0,8 %pds et 0,36 %pds, respectivement, la densité relative maximale atteinte est de l'ordre de 96 % [7]. Ce procédé est applicable aux poudres fines de type α -SiC et β -SiC. De bonnes propriétés mécaniques sont généralement atteintes, avec, par exemple, une résistance à la flexion trois points comprise entre 400 et 550 MPa pour un SiC fritté naturellement en phase solide [8–10].

Dans le cas d'un SiC fritté en phase liquide, avec l'application d'une pression de gaz (GPS) les propriétés mécaniques peuvent être sensiblement améliorées avec une résistance à la flexion trois points pouvant atteindre 570 à 700 MPa [11,12]. Dans le cas où un usinage en cru n'est pas suffisamment performant pour obtenir des cotes précises, il est parfois nécessaire de procéder à un usinage post-frittage qui s'avère très coûteux, notamment en outillages, car le SiC fritté possède des propriétés mécaniques importantes [13,14].

L'ajout d'additifs de frittage en plus grande quantité (entre 2 et 10 %pds) permet de fritter à plus basse température (Figure I-3). On parle alors de frittage en phase liquide, car les additifs incorporés forment une phase liquide à la température de frittage. Les additifs les plus utilisés sont l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) qui forment un eutectique à 1826°C (YAG [15]). Le frittage s'effectue de ce fait, en dessous de 2000 °C, préférentiellement dans l'intervalle 1750-1900°C et conduit à un matériau de densité relative élevée (98 %) ayant un module de Young important (400-430 GPa), une haute résistance à la flexion (600 MPa) et une haute ténacité ($6,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [16].

La morphologie des grains de SiC frittés en phase liquide dépend du polytype (Figure I-4). Le α -SiC fritté donne des grains de forme équiaxes. Le β -SiC (polytype cubique 3C) donne des grains de morphologie aciculaire. Ceci est expliqué par le fait que le polytype cubique change de structure cristalline, en évoluant vers la structure hexagonale à la température de frittage, qui se situe entre 2100 et 2200°C (Figure I-2, Diagramme de Knippenberg, page 14). De nombreux défauts d'empilements, sont créés ce qui conduit à une croissance préférentielle des grains selon certaines orientations cristallines.

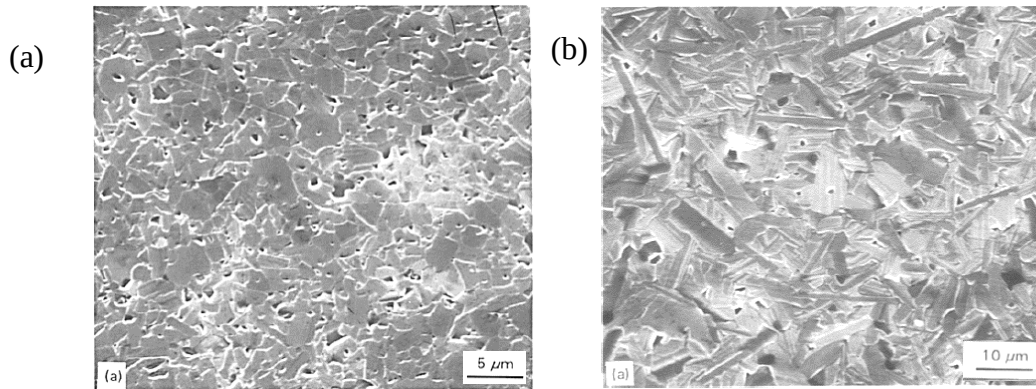


Figure I-3 : Comparaison du frittage (a) en phase liquide et (b) en phase solide. Microstructures observées par MEB. (a) β -SiC avec 6 %pds Al_2O_3 et 4 %pds Y_2O_3 fritté à 2000°C, pendant 60 min, densité relative de l'ordre de 99%; (b) β -SiC avec 3 %pds carbone et 1 %pds B_4C fritté à 2100°C, pendant 60 min, densité relative de l'ordre de 98 % [17]

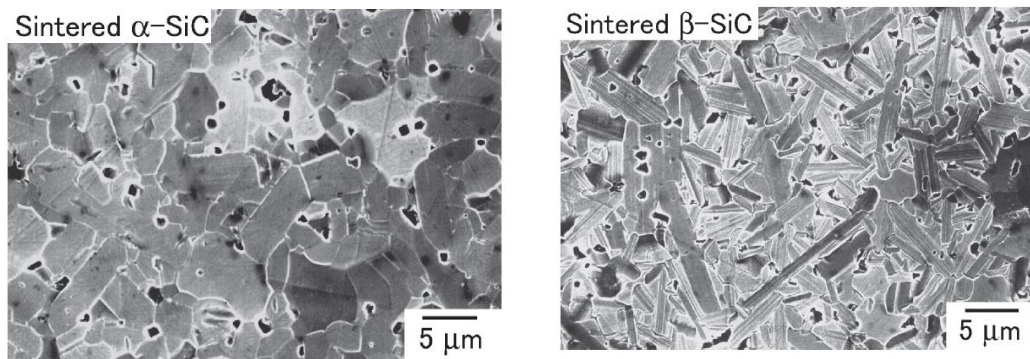


Figure I-4 : Microstructures du α -SiC et β -SiC fritté à 2100°C [18]

A titre complémentaire, les travaux de Zhan et al. [19] se sont focalisés sur l'influence de la température d'un recuit, réalisé sous pression, sur la conversion du β -SiC en α -SiC. La poudre de départ est un mélange de β -SiC et d'additifs de frittage (7 %pds Al_2O_3 , 2 %pds Y_2O_3 , 1,8 %pds CaCO_3). Une petite quantité de germes de la variété α -SiC (2,7 %pds) est également introduite dans la formulation. Le frittage est effectué à 1750 °C, pendant 40 min, sous une pression de 25 MPa de gaz d'argon (frittage sous pression de gaz, GPS). Des cycles de recuits, réalisés entre 1800 et 1950 °C avec ou sans application d'une pression de 25 MPa sont ensuite réalisés. Cela conduit à un changement de structure cristalline plus ou moins marqué vers la phase α -SiC suivant la température utilisée et l'adjonction éventuelle de pression. Les microstructures de la Figure I-5 montrent un grossissement des grains et des facteurs de forme d'autant plus élevés que les recuits ont été réalisés à une température élevée (SC4 et SC8). Le matériau recuit à 1850 °C sous pression (SC6), atteint une résistance à la flexion de 860 MPa.

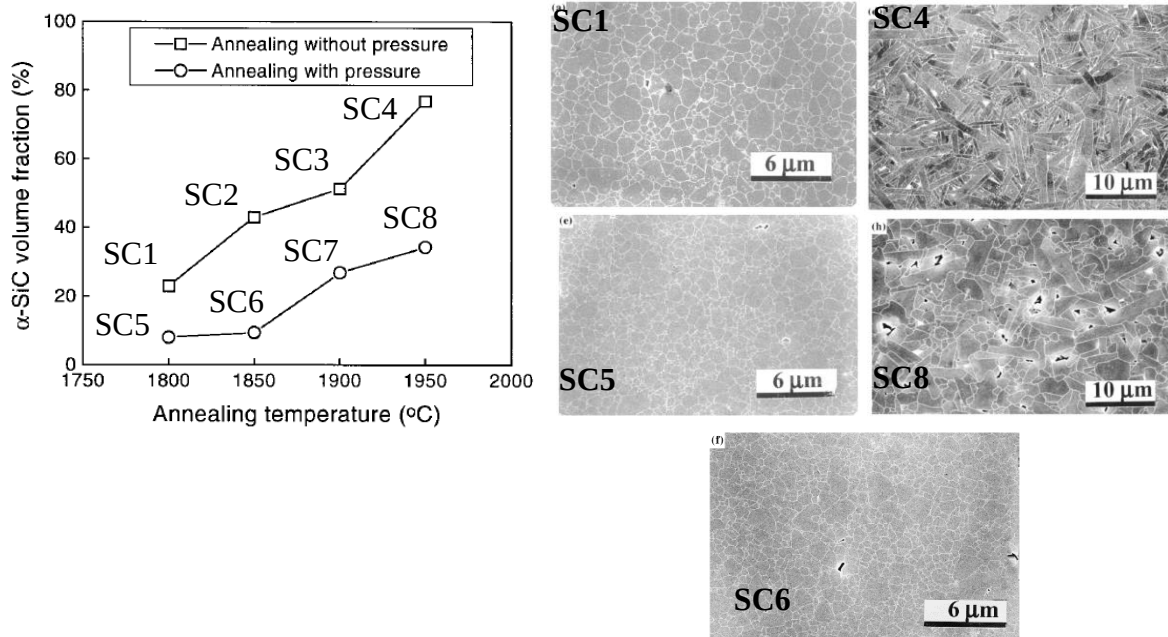


Figure I-5 : Proportions de changement de phase de β vers α en fonction de la température de recuit, avec ou sans pression, et microstructures associées [19]

I.2.ii. Synthèse en phase vapeur

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) [20], permet à la fois de synthétiser et de mettre en forme une phase solide sur des particules ou une surface. Ce procédé permet de synthétiser du SiC avec différentes morphologies (films minces, poudres, filaments, etc...) à partir de précurseurs organiques du type silane [21] ou bien chlorosilane [22], avec ou sans l'aide de catalyseurs. Une température comprise entre 900 et 1100 °C et un gaz vecteur d'azote sont généralement utilisés. Cette technique est cependant limitée à des géométries de structures n'excédant pas le millimètre d'épaisseur. Parmi ses avantages, on trouve la possibilité d'obtenir un dépôt SiC de haute pureté. D'excellentes propriétés thermiques peuvent être atteintes pour ces dépôts, avec une conductivité thermique de 170 W/m.K et un coefficient de dilatation thermique de $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23]. Cependant ce procédé reste limité à des applications de niche car il est coûteux [3,14].

I.2.iii. Synthèse sol-gel suivi d'une carboréduction

Les précurseurs sol-gel pour la synthèse de céramiques oxydes (silice, alumine, zircone, dioxyde de titane...) sont développés depuis les années 80 [24]. Ce sont des alcoxydes de type $M(OR)_n$ dans lesquels M est un métal et R un groupement alkyle ($-C_nH_{2n+1}$). Ces précurseurs permettent la création d'un réseau moléculaire tridimensionnel grâce aux réactions d'hydrolyse et de condensation. On passe alors d'un précurseur organique à une structure tridimensionnelle inorganique ou hybride.

La carboréduction d'un précurseur sol-gel permet, par exemple, de synthétiser des poudres de β -SiC de taille nanométrique [3]. La combinaison de différents précurseurs sol-gel permet de synthétiser des nanocomposites (métal/SiC). La formation, par exemple, in-situ de métaux dans un matériau SiC permet de moduler les propriétés diélectriques en dopant le SiC. Néanmoins, à l'échelle industrielle, il est difficile de contrôler de grandes quantités de réactifs sous forme

liquide, les réactions sol-gel étant difficiles à contrôler et sensibles aux variations de procédé telles que la température, l'humidité, la quantité de réactifs et l'atmosphère.

I.2.iv. Synthèse par Reaction Bonding

La synthèse du SiC par liaison réactionnelle (*Reaction Bonding*, RB-SiC) [14,25] s'effectue in-situ par la réaction du silicium liquide autour de 1400°C au contact de carbone libre (Figure I-6). Cette voie de synthèse est applicable aux matériaux poreux obtenus par différents procédés de mise en forme (mousses polymères, impression 3D, feuilles laminées, pressage puis frittage, objet cru issu d'une mise en forme en barbotine etc...). Par exemple, une mousse polymère peut être pyrolysée pour générer une préforme poreuse à base de carbone, puis infiltrée par du silicium liquide. Ce procédé permet de réaliser des objets à base de SiC à basse température (1400°C) et avec une multitude de géométries accessibles. Cependant, le silicium liquide n'est généralement pas totalement converti en SiC et le matériau final peut être assimilé à un matériau composite dénommé *Si-SiC* ou *RB-SiC*. L'inconvénient majeur de cette technique est l'épaisseur finale des pièces qui est limitée par la profondeur d'infiltration du silicium. Néanmoins elle permet d'obtenir des pièces suffisamment denses pour avoir une porosité fermée. A titre informatif, il est possible d'obtenir des pièces avec une résistance à la flexion 3-points de l'ordre de 280 MPa. Il est cependant à noter que les propriétés mécaniques des objets seront très impactées par la présence de la phase silicium qui n'aura pas réagi avec le carbone et qui peut atteindre 15 %pds.

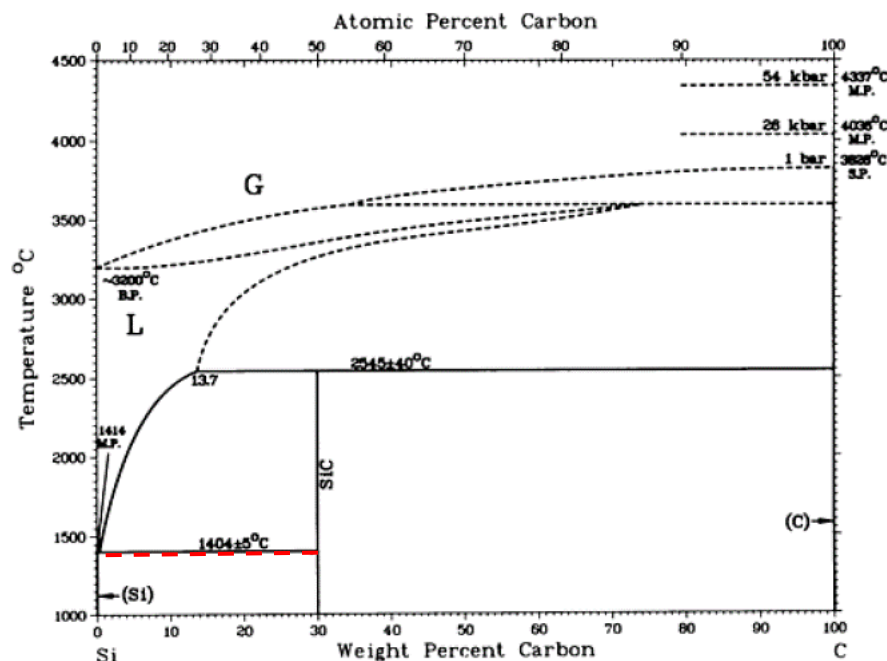


Figure I-6 : Diagramme de phase binaire silicium-carbone [26]

I.2.v. Applications

Le carbure de silicium dense, à porosité fermée est un matériau haute performance possédant des propriétés mécaniques et thermiques élevées. Il est utilisable pour de nombreuses applications (Figure I-7). Les principales concernent la protection balistique (blindage de véhicule, équipement de fantassins) et les céramiques réfractaires (hautes températures, résistance à la corrosion et aux chocs thermiques). D'autres applications, telles que les supports de wafer pour l'industrie des semi-conducteurs, les bagues d'étanchéité, les échangeurs de chaleur, les réacteurs pour la chimie, l'instrumentation optique (pièces de structure, miroirs de télescope) concernent un marché de plus petit volume.



Figure I-7 : Applications du SiC polycristallin dense (a) Protection balistique d'avions, plaques prédécoupées [27] ; (b) Joints mécaniques d'étanchéité pour le convoyage de fluides corrosifs [10] ; (c) Structure et supports de détecteurs optiques [10] ; (d) Support pour l'inspection et la lithographie de wafer [10] ; (e) Miroir de scanner pour les systèmes LIDAR (OptoSiC [28])

La production en série de pièces en SiC polycristallin fritté de formes complexes et/ou avec des états de surfaces optimaux (rugosité, minimisation des porosités résiduelles, par exemple) reste un challenge. Les étapes d'usinage, de rectification en cru et/ou post-frittage et/ou de polissage peuvent avoir un impact très significatif sur leur coût final.

Il est à noter qu'il existe actuellement une solution commerciale pour réaliser des pièces complexes à base de SiC synthétisé par *Reaction-Bonding*. Ces pièces complexes sont réalisées par fabrication additive de type *Binder Jetting* à partir d'une poudre de graphite. La préforme poreuse obtenue est ensuite infiltrée par du silicium liquide pour former du SiC au contact avec le carbone. On peut citer ExOne™, qui est un fournisseur d'imprimantes du type *Binder Jetting* et qui développe des matériaux de type carbures (SiC, B₄C, WC). Schunk Carbon Technology est le fournisseur de la gamme IntrinSiC®. Ce matériau composite Si-SiC possède une température maximale de service de 1380°C pour des applications telles que les brûleurs dans les fours à haute température. Cependant, il n'est pas adapté pour des applications mécaniques sévères car la quantité en silicium résiduel est assez élevée (15 %pds), ce qui conduit à des propriétés mécaniques de résistance à la flexion 4-points relativement médiocres (150 MPa).

Une alternative à l'utilisation d'une voie classique de fabrication du SiC massif polycristallin basée sur la métallurgie des poudres est de passer par l'utilisation d'un précurseur organique. La mise en forme de polymères pré-céramiques, associée à un traitement thermique adapté permet l'obtention d'un matériau SiC polycristallin plus ou moins dense suivant l'application finale visée [29]. Cette approche basée sur l'utilisation de polymère pré-céramique ouvre la porte à la fabrication additive pour l'obtention d'objets de forme complexe en SiC.

I.3. POLYMERES PRE-CERAMIQUES

I.3.i. Les familles de polymères pré-céramiques

Les polymères pré-céramiques de type organosilicones permettent de produire des céramiques à base de silicium en leur appliquant des traitements thermiques sous air ou sous atmosphères inertes. Il est possible de moduler les propriétés de la céramique finale en contrôlant la chimie des précurseurs et les traitements thermiques associés.

L'ensemble des classes de polymères à base de silicium est présentée Figure I-8.

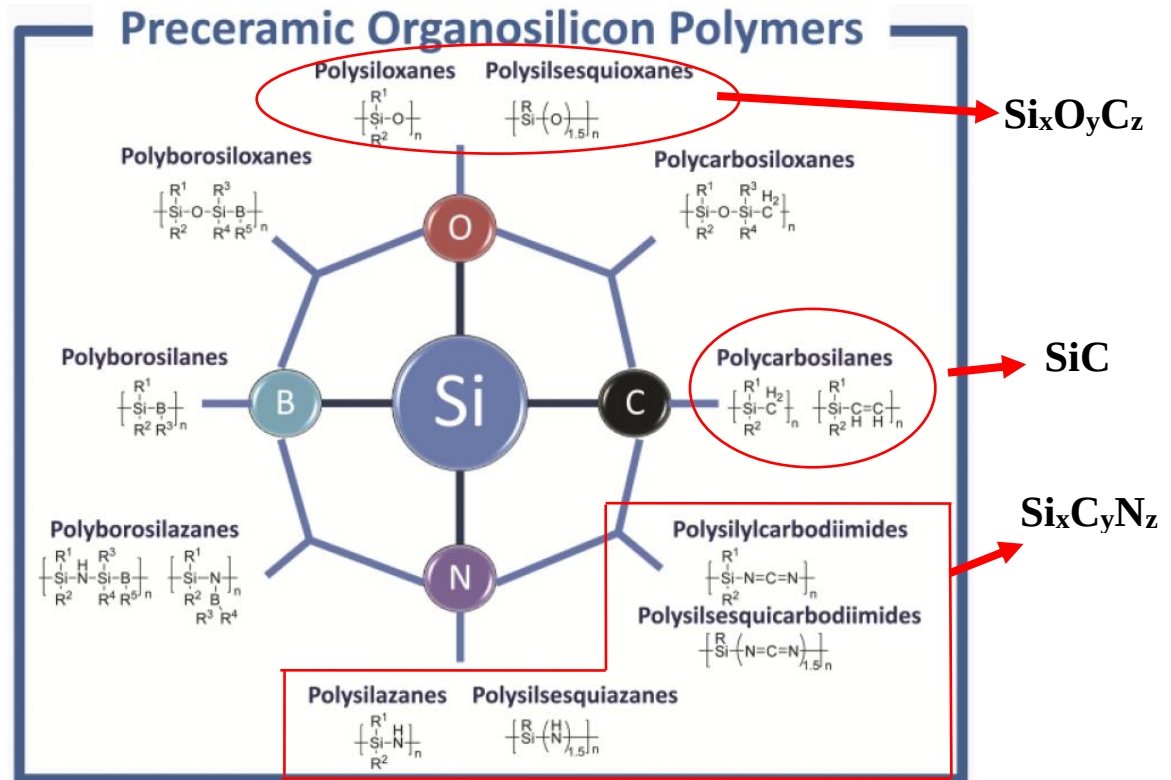


Figure I-8 : Les différentes familles de polymères pré-céramiques à base de silicium [29]

En faisant varier la nature de l'atome X (B, C, N, O), les différentes familles de silicones sont obtenues (Figure I-9). On retrouve notamment les polycarbosilanes, les polysiloxanes et les polysilazanes, respectivement précurseurs des céramiques SiC, SiOC et SiCN. De plus, il est possible d'utiliser des polymères hybrides, comme les polyborosilazanes, qui possèdent deux groupements fonctionnels, le bore et l'azote, menant à une céramique de type SiBCN.

La nature des groupements R_1 et R_2 des polymères à base de silicium (Figure I-9) permet de moduler les propriétés telles que la solubilité, la stabilité chimique, la viscosité et les propriétés optiques. On retrouve des groupements classiques (méthyl, éthyl, phényle) qui n'apportent pas de réactivité particulière, mais peuvent influencer la composition chimique finale de la céramique, notamment le taux de carbone résiduel. Des groupements de réticulation sont possibles et particulièrement intéressants (fonctions alcool, méthoxy/ethoxy, silyle, vinyle etc...) car ils permettent la création d'un réseau tridimensionnel au sein du polymère pré-céramique. La réticulation peut influencer la composition chimique de la céramique finale et ainsi permettre de moduler les pertes de masse, les propriétés chimiques et physiques.

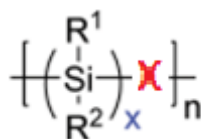


Figure I-9 : Structure générale des polymères à base de silicium

I.3.i.a. Les polysiloxanes et polysilsesquioxanes

Les polysiloxanes appartiennent à la classe des organosilicones. Leur synthèse s'effectue généralement à partir d'un précurseur chlorosilane en présence d'eau [29]. D'autres voies de synthèse, telles que la polycondensation d'un polysilane linéaire et la polymérisation par ouverture de cycle d'un silaéther mènent à des polymères riches en silicium, combinant les propriétés des polysiloxanes et des polysilanes.

Les polysiloxanes ont un intérêt pour leur stabilité chimique et thermique, leur faible coût ainsi que leur facilité de mise en œuvre. Le polymère réticulé est sans odeur, résistant à l'eau, possède des propriétés diélectriques (utilisation pour du packaging électronique) et est stable aux températures d'environ 200°C. Ce matériau est généralement employé lorsque les thermoplastiques classiques atteignent leurs limites thermiques. Leur utilisation est répandue pour la formulation des mastics, des lubrifiants, des adhésifs et des peintures, par exemple.

Une sous classe importante des polysiloxanes est celle des **polysilsesquioxanes**, ayant pour formule $R-Si-O_{1.5}$. Les nombreuses ramifications en font un matériau possédant diverses configurations (échelle, cage, aléatoire). Cette sous classe est généralement solide à température ambiante.

La pyrolyse des polysiloxanes peut être effectuée sous air ou sous atmosphère inerte et conduit à de faibles pertes de masse, environ 20 %pds. Sous air, le polymère conduit à une céramique à base de silice amorphe ou cristalline. En fonction de la température de traitement, pouvant aller de 1000°C à 2000°C, sous atmosphère inerte, le polymère conduit à une céramique amorphe ou cristalline, contenant des liaisons Si-C et Si-O, en présence de carbone libre amorphe.

I.3.i.b. Les polycarbosilanes

La classe de polymères pré-céramiques se convertissant en une céramique ayant un ratio Si:C le plus proche de 1 sont les polycarbosilanes qui appartiennent aussi à la famille générique des organosilicones.

Leur synthèse passe avant tout par la préparation d'un intermédiaire de type polysilane. L'approche la plus répandue permettant de synthétiser les polysilanes se nomme *Wurtz-type reductive dehalogenation* (*Wurtz coupling reaction*). Cette synthèse s'effectue dans des conditions très oxydantes et c'est pourquoi une petite gamme de groupements fonctionnels peut être synthétisée (alkyles, aryles, silyles). La réaction du polysilane vers le polycarbosilane a été présentée pour la première fois par Kumada et al. [30] et est maintenant connue sous le nom de réarrangement de Kumada [31].

Deux techniques de synthèse ont été largement étudiées pour obtenir un polycarbosilane à haut **rendement céramique** (rapport entre la masse du résidu céramique et la masse de polymère initial) après conversion, celui-ci pouvant atteindre 93 %pds.

La première, présentée par Yajima et al. [32], utilisent un polysilane traité autour de 450°C, sous atmosphère inerte (argon ou azote) avec une pression élevée générée par la décomposition de gaz (100 atm) [31].

La seconde initialement présentée par Fritz et al. (1965) puis reprise par Hasegawa et al.[33], brevetée en 1986 [34] est réalisée sous vide, à 750 °C, à partir aussi de silane. Les deux méthodes conduisent à la formation de produits de décomposition gazeux (CH_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, SiH_4). Cette étape est suivie par une distillation pour séparer les éléments lourds des plus volatils. Certaines synthèses peuvent être réalisées à pression atmosphérique mais, nécessitent des catalyseurs métalliques tels que AlCl_3 , MnCl_3 , CrCl_3 , VCl_3 , TiCl_3 , GaCl_3 [35]. La problématique majeure de ce type de catalyseurs est la difficulté de les séparer du produit final.

Il est à noter qu'il est possible de synthétiser du carbure de silicium à partir d'autres polymères pré-céramiques appartenant à la famille des organosilicones comme les polysilazanes, les polyborosilanes ou les polymères hybrides (polyborosilazanes par exemple). Cependant les éléments chimiques initialement présents dans le polymère, tels que l'oxygène, l'azote et/ou le bore pourront se retrouver dans la céramique finale après conversion. Ces éléments légers permettent, en particulier, de moduler les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques du carbure de silicium obtenu au final.

L'ajout de catalyseurs (complexes métalliques) ainsi qu'une optimisation des traitements thermiques sont aussi des pistes potentielles [36,37].

I.3.ii. Procédés de mise en forme des polymères pré-céramiques

Les polymères pré-céramiques peuvent être thermoplastiques et sont donc éligibles à une multitude de procédés de mise en forme. Ils sont relativement stables dans le temps, entre 6 mois et 1 an pour ceux commercialement disponibles.

Les procédés de mise en forme des thermoplastiques sont par exemple le moulage par injection, le pressage à chaud, le fibrage, l'extrusion (Figure I-10). Sous forme liquide, il est possible de réaliser des revêtements, des fibres [38] ou d'imprégner une matrice poreuse.

Les polycarbosilanes sont utilisés principalement pour la synthèse de fibres de SiC, comme par exemple les fibres Hi-Nicalon™ (NGS) utilisées à titre de renforts pour les composites à matrice polymères, céramiques [39] ou métalliques.

<i>Shaping technique for PDCs</i>	<i>Blowing/foaming</i>
<i>Casting/freeze casting</i>	<i>Machining</i>
<i>Impregnation/infiltration</i>	<i>Joining</i>
<i>Formation of nanostructures by pyrolysis</i>	<i>Rapid prototyping</i>
<i>Tape casting</i>	<i>Ink jetting</i>
<i>Coating (spraying, dip- or spin-coating, CVD)</i>	<i>Electro-hydrodynamic-spraying/spinning</i>
<i>Pressing (cold/warm—uniaxial, cold—isostatic)</i>	<i>Aerosol spraying</i>
<i>Injection molding, extrusion</i>	<i>Self-assembly</i>
<i>Fiber drawing</i>	<i>Microcomponent processing</i>
	<i>Microfluidics processing</i>
	<i>Emulsion processing</i>

Figure I-10 : Procédés de mise en forme des thermoplastiques applicables aux polymères pré-céramiques [29,38,40,41]

I.3.iii. Réticulation des polymères pré-céramiques

Le processus général de transformation thermique des polymères pré-céramiques est représenté sur la Figure I-11. Les matériaux étudiés sont initialement sous forme de monomère. L'étape de polymérisation appartient à la synthèse du polymère et ne sera pas abordée. Les étapes de réticulation et de conversion en céramique seront détaillées par la suite.

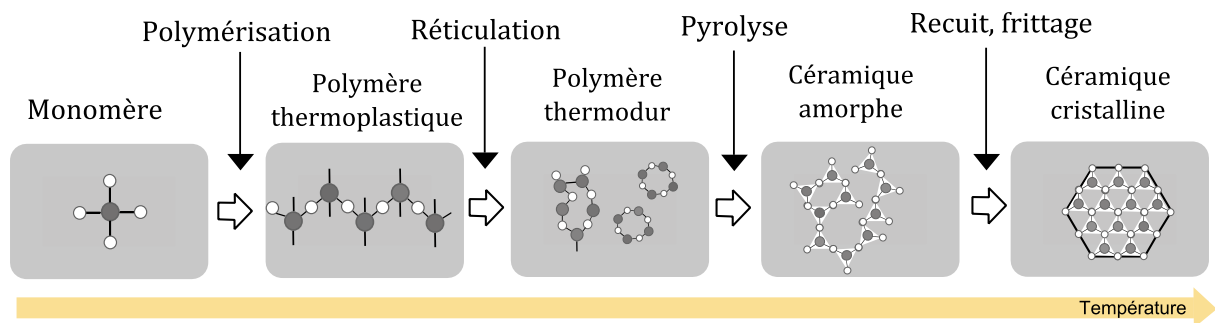


Figure I-11 : Transformation thermique du polymère vers la céramique [42]

I.3.iii.a. Les modes de réticulation

On retrouve trois principaux modes de réticulation, comme montré Figure I-12.

- **la polycondensation** des alkoxydes de silicium: l'hydrolyse et la condensation sont les mécanismes de réticulation des **polysiloxanes** possédant des fonctions hydrolysables (-Si-OR) et des fonctions silanols (-Si-OH),
- **l'hydrosilylation**: ce mécanisme est mis en jeu notamment pour des **polysiloxanes et les polycarbosilanes** possédant des fonctions silyles (R-Si-H) en présence de composés possédant des liaisons insaturées comme une fonction vinyle, par exemple.
- **la polyaddition** des fonction insaturées, telles que les fonction vinyiles.

Il est à noter que les polymères présentant des fonctions silyles et vinyles possèdent alors un mode de réticulation par hydrosilylation et par polyaddition, et qu'il est difficile de dissocier les deux mécanismes mis en jeu.

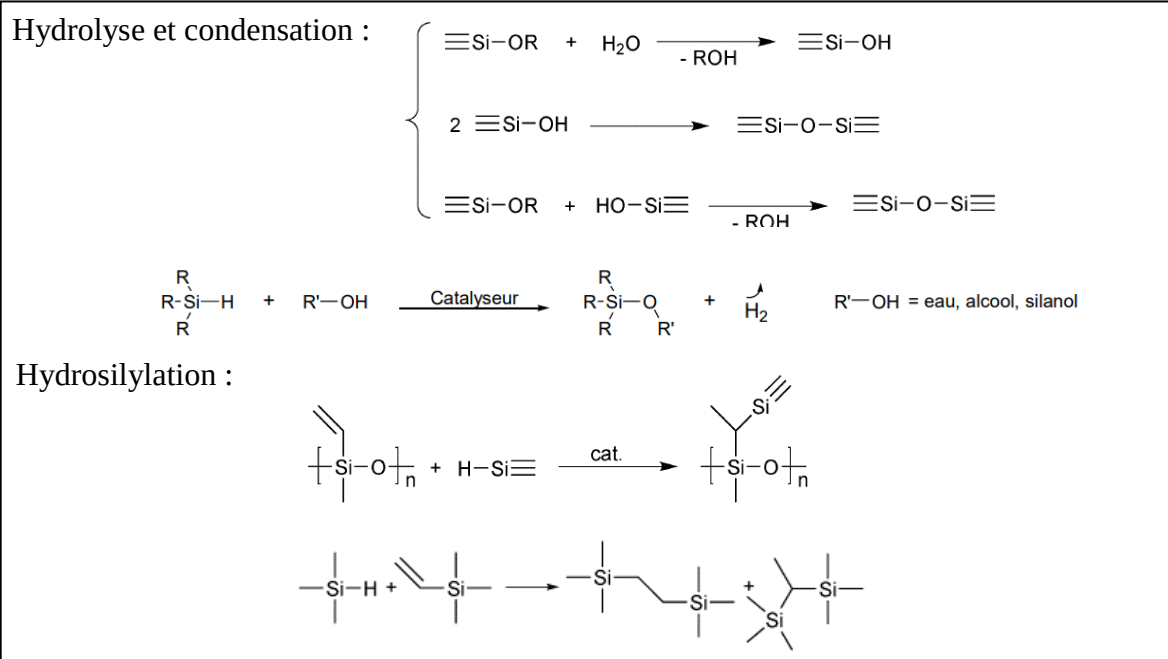


Figure I-12 : Mécanismes de réticulation thermique des polymères pré-céramiques de type polysiloxanes et polycarbosilanes, par hydrolyse et condensation et par hydrosilylation [43]

Les polymères pré-céramiques peuvent être réticulés thermiquement et les mécanismes sont activés entre 100 et 400°C. Certains polymères peuvent l'être en présence d'humidité, à température ambiante ou sous l'action des UV. Lors de la réticulation, le polymère est converti en un thermodur.

L'utilisation de catalyseurs permet de réticuler à plus basse température. Les peroxydes ou bien les composés de coordination à base d'aluminium, de chrome ou de platine, comme le catalyseur de Karstedt (Figure I-13), sont généralement utilisés.

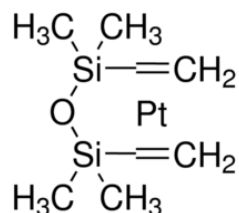


Figure I-13: Catalyseur de Karstedt – Catalyseur de l'hydrosilylation

I.3.iii.b. Agents de couplage pour améliorer la réticulation

Il est parfois difficile d'activer thermiquement la réticulation de certains polymères pré-céramique et cela même en présence de catalyseurs. L'utilisation d'agents de couplage permet alors d'accélérer les cinétiques de réticulation du système et d'augmenter le rendement céramique du polymère initial.

Yu et al. [44] ont montré que la réticulation d'un polycarbosilane de synthèse avec 10 %pds de divinylbenzene (DVB), en présence d'un catalyseur thermique (peroxyde de cyclohexanone et naphtéate de cobalt(II)), permet d'augmenter le rendement céramique de 45 à 70 %pds, à 1000°C, sous azote (Figure I-14).

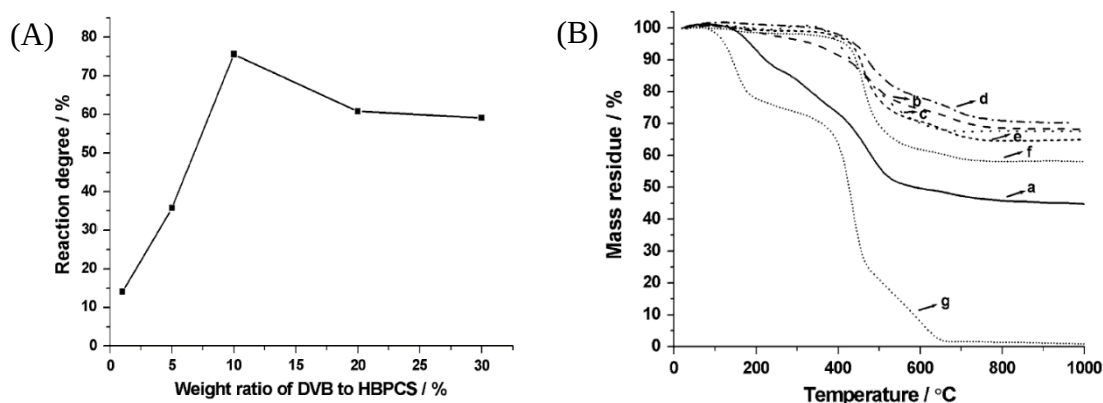


Figure I-14 : (A) Effet de la quantité de divinylbenzene (DVB) sur le taux de conversion des fonctions vinyl ($\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1}) ; (B) Courbes ATG du polycarbosilane initial, (a) réticulé avec (b) 1 %pds de DVB, (c) 5 %pds DVB, (d) 10 %pds DVB, (e) 20 %pds DVB, (f) 30 %pds DVB et (g) DVB réticulé seul

L'agent de couplage peut aussi être un polymère pré-céramique qui est plus réactif que le polymère initial. Zhong et al. [45] ont mélangé un polycarbosilane de synthèse et un polycarbosilane commercial (SMP-10, Starfire Systems Inc.) possédant des fonctions vinyliques réactives sous exposition UV.

La Figure I-15 présente les principaux résultats de la réticulation sous UV à 365 nm pour des durées allant de 1 à 30 min du mélange de polycarbosilane de synthèse avec 5 %pds de SMP-10. Le suivi de la conversion des fonctions vinyliques est effectué par RMN et les analyses ATG montrent des rendements céramiques d'autant plus élevés que les temps d'insolation sont longs, ce qui montre que les UV permettent de réticuler ce type de mélange.

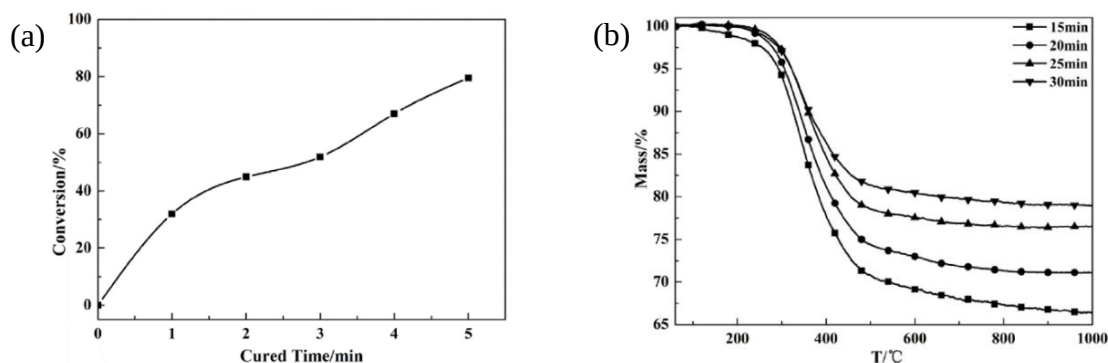


Figure I-15 : (a) Taux de conversion des fonctions vinyliques après insolation UV (suivi par RMN); (b) ATG du mélange de polycarbosilane de synthèse et de 5 %pds de SMP-10 après différents temps d'insolation UV

Matthews et al. [37] ont étudié la réticulation sous azote d'un polycarbosilane de synthèse et ont montré que l'élimination des volatils s'effectue à partir de 130 °C. Leurs travaux ont également montré qu'une réticulation à 200°C, toujours sous azote, permet d'augmenter le rendement céramique d'un facteur 5, celui-ci passant de 16,4 % à 80,5 % après pyrolyse à 1500°C sous azote (rampe de montée en température fixée à 2 °C/min).

Des catalyseurs thermiques, de type peroxyde, permettent de réticuler les polymères pré-céramiques contenant des fonctions de polyaddition et d'hydrosilylation à basse température et rapidement. Li et al. [46] se sont intéressés à la réticulation thermique d'un polycarbosilane liquide hyperbranché. Ils ont montré que l'ajout de 1 %pds d'initiateur de radicaux tert-butyl peroxybenzoate (TBPB) permet de réticuler à 80°C, en 15 minutes, sous air sec, les systèmes comportant des fonctions vinyliques. Un haut rendement céramique de l'ordre de 80 %pds à 1000°C (sous argon) est atteint (Figure I-16). Il est à noter, que les polycarbosilanes peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et subir une dégradation partielle ou totale en fonction de la température [47].

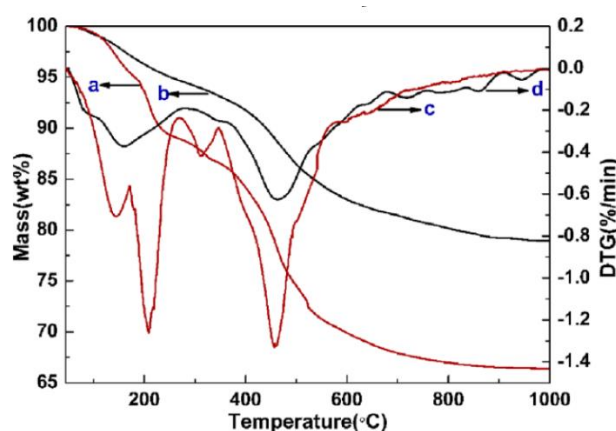


Figure I-16 : Analyse thermogravimétrique du polycarbosilane liquide hyperbranché (LHBPCS) (a) initial et (b) réticulé à l'aide de 1 %pds de catalyseur TBPB. (c) et (d) dérivées respectives

Même avec l'utilisation d'agents de couplage pouvant aider à la réticulation, des problèmes de gonflement peuvent être présents, dû à l'emprisonnement de bulles de gaz et de volatils légers. Ces problématiques peuvent être résolues en réalisant un dégazage sous vide du polymère avant son utilisation. Une mise sous vide primaire (8-13 mPa), à une température de 60°C, permet d'éliminer une partie de l'oxygène dissout dans le polymère et aussi les oligomères les plus volatils [48]. Ensuite pour faciliter l'élimination des composés volatils, la réticulation thermique doit s'effectuer de manière progressive.

I.3.iv. Conversion du polymère réticulé vers la céramique

La pyrolyse des polymères pré-céramiques s'effectue entre 400 et 1000°C. La perte d'éléments légers sous forme gazeuse et la dégradation des espèces organiques conduit à une structure inorganique généralement amorphe. A plus haute température, une cristallinité partielle ou totale peut être obtenue.

I.3.iv.a. Polymères pré-céramiques de type polycarbosilane

La conversion en céramique des polycarbosilanes est décrite Figure I-17 et Figure I-18.

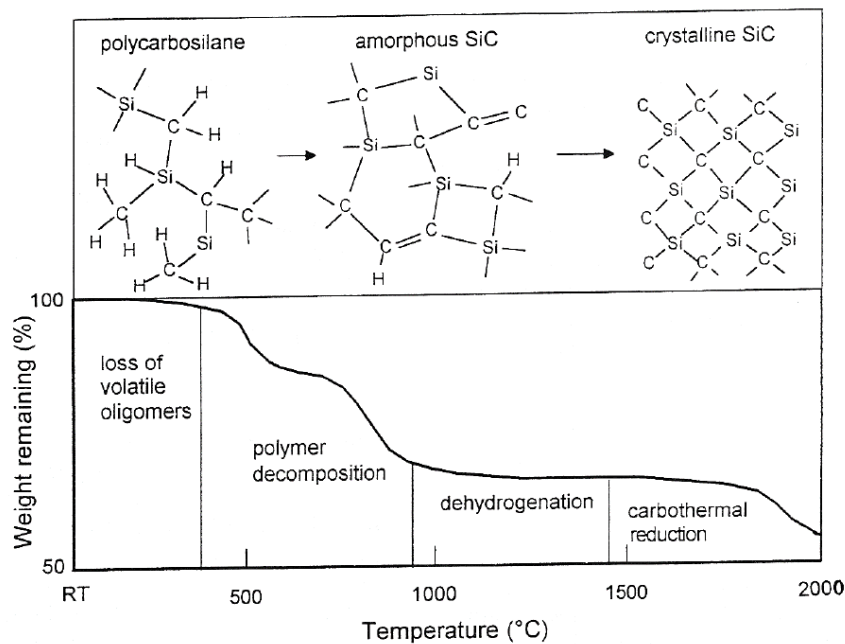


Figure I-17 : Transformation structurelle pendant la décomposition thermique d'un polycarbosilane [49]

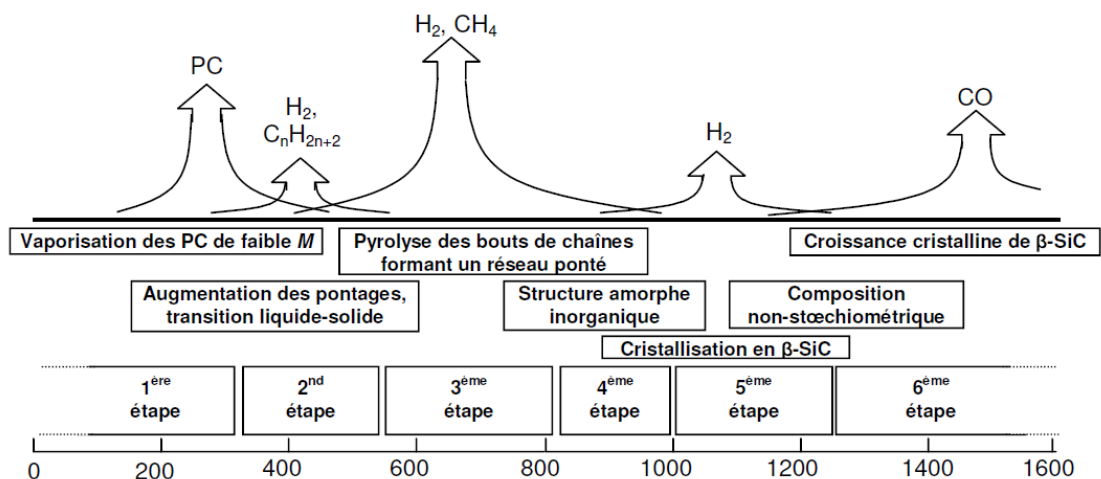


Figure I-18 : Processus de conversion céramique d'un polycarbosilane [50]

Une transition organique-inorganique s'effectue entre 400 et 800°C. La rupture des liaisons Si-H et C-H entraîne la perte d'hydrogène et la rupture des liaisons carbonées entraîne le dégagement d'espèces hydrocarbonées légères (méthane et éthane). Le dégagement d'espèces méthylsilanes ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$) résulte du départ des groupements en bout de chaîne polymère [51]. Ces ruptures de liaison conduisent à la formation de radicaux libres.

A partir de 800°C, une réorganisation des radicaux libres conduit à la formation de liaisons vinyliques [52]. A ce stade, la céramique est amorphe et est constituée de SiC et d'un excès de carbone libre. La cristallisation débute à partir de 1000°C, suite à la diminution du taux d'hydrogène avec l'apparition de noyaux de SiC cristallins [53,54].

La Figure I-19a présente la détection de gaz émis lors de la pyrolyse d'un polycarbosilane modifié [55]. Ces mesures sont effectuées par analyse thermogravimétrique (ATG), couplée à un spectromètre de masse (MS). Un dégagement gazeux de méthane, de monoxyde de carbone et de SiO sont présents à partir de 950 °C. Du dihydrogène est aussi observé entre 500 et 800°C, probablement dû à la dégradation des liaisons silyliques.

La Figure I-19b présente l'évolution des diffractogrammes issus des analyses par diffraction des rayons X (DRX) en fonction de la température de pyrolyse, du polycarbosilane commercial PCS Nippon Carbon. On observe l'intensification des pics de diffraction à haute température correspondant à la formation de cristallites de β -SiC.

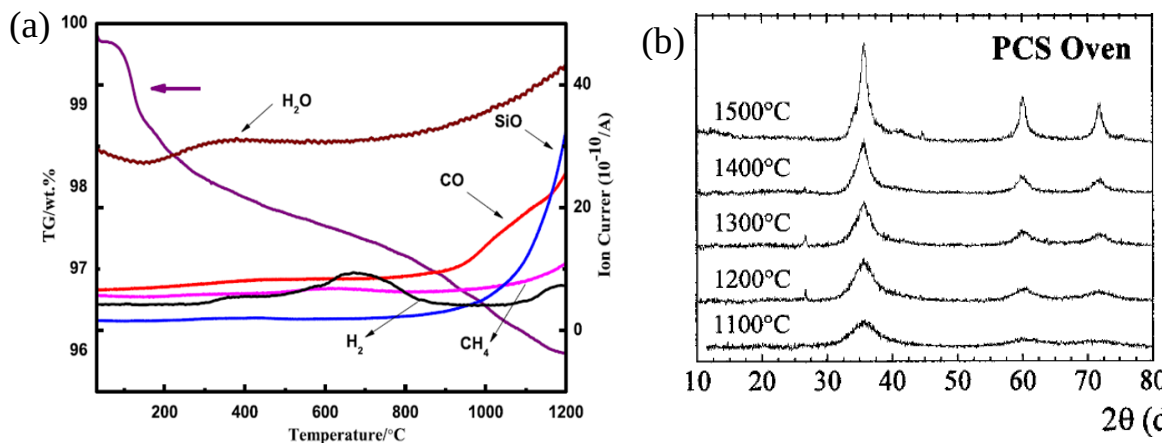


Figure I-19 : (a) Analyse ATG/MS d'un polycarbosilane modifié [55] et (b) analyse DRX de polycarbosilane traité à différentes températures en four conventionnel

I.3.iv.b. Polymères pré-céramiques de type polysiloxane

La conversion céramique des polysiloxanes débute entre 400 et 600°C. Elle est marquée par la perte sous forme de gaz d'hydrocarbures (méthane) et de molécules issues des extrémités des chaînes polymères et par la redistribution des liaisons Si-H, Si-C et Si-O comme présenté dans les résultats de spectrométrie de masse.

A partir de 600°C, jusqu'à 1000°C, la rupture des liaisons C-H, Si-C, Si-O conduit à un matériau céramique avec la perte d'hydrocarbures et d'hydrogène (Figure I-20). Le matériau obtenu est amorphe et est constitué d'un mélange de SiC hydrogéné, de SiOC, de silice et de carbone libre.

A 1000°C, la quantité d'hydrogène diminue et le carbone présent aux interfaces des zones SiOC et SiC joue le rôle de barrière de diffusion, ce qui favorise la nucléation de SiC en limitant la croissance des grains. Les noyaux de SiC, d'un diamètre de l'ordre de 3 nm, restent stables [51].

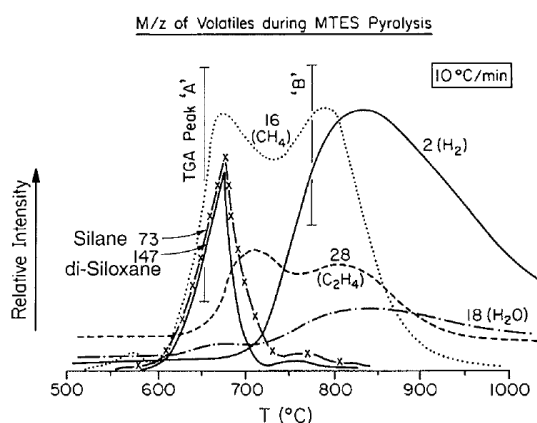


Figure I-20 : ATG/MS de la pyrolyse d'un polysiloxane, le polydimethylsiloxane avec une rampe de 10°C/min. Des fragments de silane et de disiloxane sont observés autour de 650°C (pic A) puis du méthane, de l'hydrogène et de l'éthylène sont présents autour de 780°C (pic B) [51]

A plus haute température ($T > 1200^\circ\text{C}$), deux mécanismes de cristallisation de SiOC ont été identifiés [56] :

- 1) la séparation de phase de la structure amorphe vers des compositions stœchiométriques de SiO_2 , SiC et C, suivi par la cristallisation,
- 2) la croissance de grains de β -SiC par la carboréduction de la silice.

A 1400°C , la formation de zones cristallines, telles que du graphite turbostratique et du β -SiC d'environ 10 nm de diamètre, sont observés par microscopie électronique en transmission (MET) et haute résolution (HRMET) (Figure I-21 et Figure I-22)

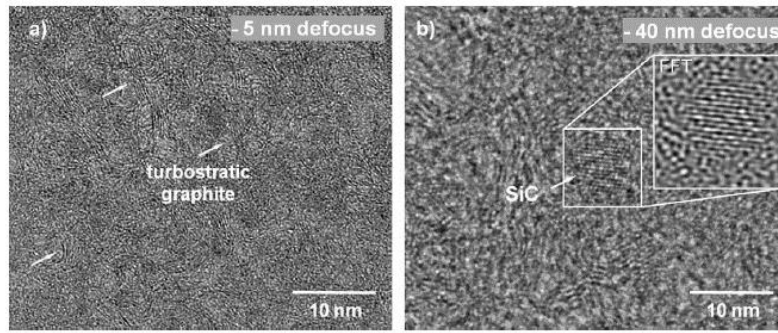


Figure I-21 : Microscopie Electronique en Transmission d'une céramique SiOC (RD684 Polyramic Starfire) traitée à 1400°C, sous argon. Présence de carbone turbostratique (à gauche) et de nano cristaux de β -SiC (à droite). Les deux images montrent la même zone de l'échantillon. [53]

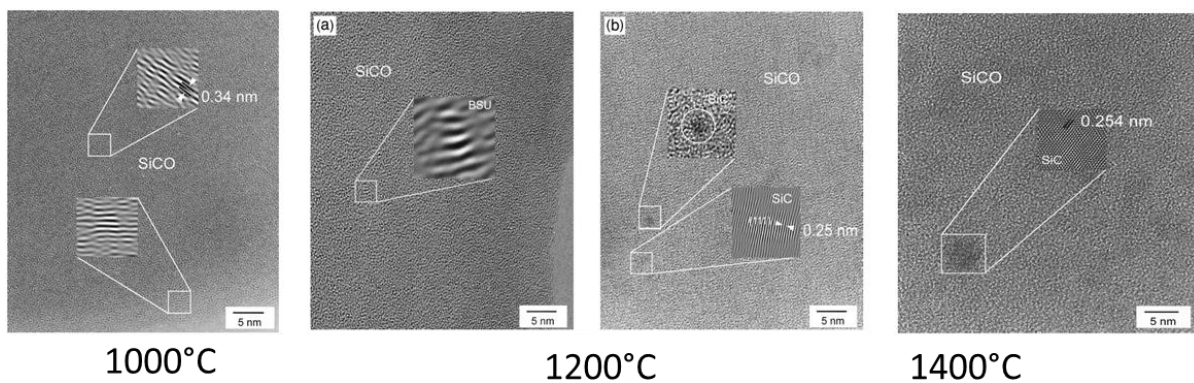
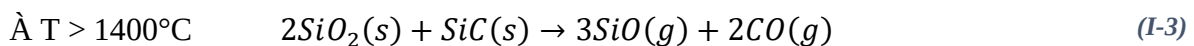
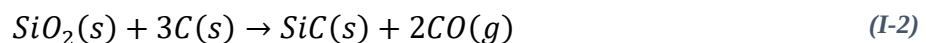


Figure I-22 : Images HRMET de céramiques SiOC traitées sous argon à 1000°C, 1200°C et 1400°C. Présence de structures ordonnées associées au carbone turbostratique et paramètre de maille observé comme étant égal à 0,25 nm correspondant à formation de nano cristaux de β -SiC à partir de 1200°C [54]

Le carbone libre joue un rôle important puisqu'il agit à la fois comme barrière de diffusion à la croissance des grains de SiC et est source de carbone pour la germination de ceux-ci du fait de la carboréduction de la silice, d'après les réactions (I-2) et (I-3).



La Figure I-23 présente la DRX d'un polysiloxane commercial (RD-684 Polyramic, Starfire Systems Inc) traité à 1100 et 1400°C, sous argon, présentant une évolution d'une structure totalement amorphe vers une structure comportant des cristallites de β -SiC [53]. Cela montre que les polysiloxanes ont aussi la capacité à former du SiC aux mêmes températures que des polycarbosilanes. Il est à noter que la littérature actuelle présente des résultats pour des températures de pyrolyse maximales égales à 1700°C en atmosphères non oxydantes de polysiloxanes dopés par du hafnium ou de l'aluminium [57,58].

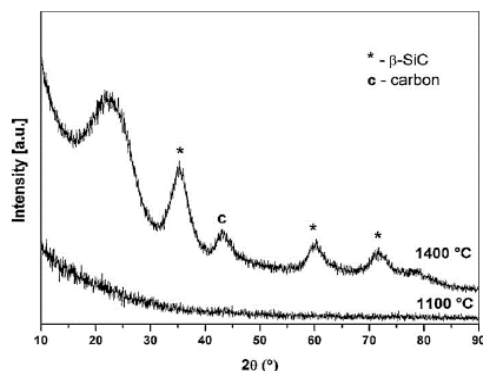


**Figure I-23 : Analyse DRX d'un polysiloxane commercial (RD-684 Polyramic, Starfire Systems Inc.).
Traitement thermique à 1100 et 1400 °C sous argon [53]**

La Figure I-24 regroupe les différents paramètres cristallographiques des phases attendues dans les céramiques converties. La présence de ces phases est dépendante des conditions de traitement thermique, comme vu précédemment. Sur cette figure, on y retrouve les systèmes cristallins et les groupes ponctuels associés, les distance inter-réticulaire et les indices de Miller des plans qui diffractent avec le plus d'intensité. Les données des phases relatives à la silice, au carbone graphite, aux polytypes α -SiC et β -SiC ainsi que celles inhérentes au silicium cubique sont présentées. Il est à noter cependant que pour cette dernière phase, aucun résultat ne semble montrer la présence de silicium dans les systèmes polysiloxane et polycarbosilane, ceci quelle que soit la température de formation de la céramique.

Table I. Compounds Expected in SiCO Glasses on Annealing*

Distance (nm)	Distance (nm ⁻¹)	Relative intensity	Miller indices	Distance (nm)	Distance (nm ⁻¹)	Relative intensity	Miller indices
Silica (SiO ₂ , cristobalite), tetragonal, $P4_12_12$ (No. 92)				Silicon carbide (β -SiC), cubic, $F43m$ (No. 216)			
0.40	2.5	100	(101)	0.22	4.5	18	(200)
0.14	7.0	11	(102)	0.15	6.5	40	(220)
0.12	8.2	14	(200)	0.13	7.6	28	(311)
0.33	3.0	100	(002)	0.10	10	11	(331)
Carbon (C, graphite), hexagonal, $C6/mmc$ (No. 194)				0.25	3.2	100	(111)
0.20	5.0	16	(101)	Silicon (Si), cubic, $Fd3m$ (No. 227)			
0.26	3.8	56	(101)	0.19	5.2	62	(220)
Silicon carbide (α -SiC), hexagonal, $P6_3mc$ (No. 186)				0.16	6.1	34	(311)
0.25	4.0	100	(102)	0.12	8.0	12	(331)
0.24	4.2	59	(103)	*Crystal systems, corresponding distances (in nm and nm ⁻¹), relative intensities, and Miller indices are also reported. Note that the relative intensities of the lines are extracted from calculated XRD patterns and that no lines with a relative intensity <10 are listed here.			
0.22	4.5	23	(104)				
0.17	6.0	11	(107)				
0.15	6.5	54	(110)				
0.25	4.0	100	(111)				

Figure I-24 : Systèmes cristallins et paramètres de réseau des composés attendus dans les céramiques de type SiOC [54]

I.3.v. Conclusions

La réticulation thermique est un processus irréversible qui conduit à un polymère thermodur. L'ajout de catalyseurs ou d'agents de couplage influence la cinétique et le degré de réticulation. La réticulation a un impact important sur le rendement céramique et potentiellement sur la composition chimique de la céramique finale.

L'évolution thermique des polymères pré-céramiques peut être caractérisée in-situ par ATG couplée à la détection de gaz par MS ou bien par spectroscopie infrarouge (FTIR). La microstructure peut être analysée par DRX et observée par MET. Les processus de transformation des polycarbosilanes et polysiloxanes présentent des similitudes, avec la perte d'hydrogène et d'espèces hydrocarbonées. Une température de pyrolyse supérieure à 1000°C est nécessaire pour observer la formation de cristallites de SiC. Le carbone libre joue un rôle important car il régit les cinétiques de nucléation du SiC et fait office de barrière de diffusion à la croissance des grains de SiC. A plus haute température (au-dessus de 1400°C), les phénomènes de carboréduction sont prépondérants et favorisent la formation de SiC par la consommation de la silice présente dans la phase amorphe SiOC.

Bien que les polysiloxanes aient la capacité de former du SiC, il est important de caractériser finement leurs possibilités de conversion (perte de masse/rendement céramique, retrait géométrique, porosité, densité relative) ainsi que la composition chimique obtenue au final après traitement thermique. Il est à noter que les polysiloxanes n'ont jamais été réellement étudiés à des fins de polymères pré-céramiques pour la fabrication du SiC. Ceci principalement lié au fait que les taux d'oxygène résiduels peuvent être conséquents.

I.4. PROPRIETES DES POLYMERES PRE-CERAMIQUES ET CERAMIQUES CONVERTIES CORRESPONDANTES

I.4.i. Rendement céramique

Le rendement céramique est une caractéristique fondamentale des polymères pré-céramiques. Il représente le ratio massique entre la masse du résidu céramique après pyrolyse et la masse initiale du polymère utilisé. L'élimination des composés organiques volatils et la décomposition thermique conduisent généralement à des pertes de masse de l'ordre de 20 à 50 %pds à 1000°C. Le polysiloxane Silres MK (Wacker Chemie, polysilsesquioxane) possède un rendement céramique de l'ordre de 80 %pds, à 1000°C, sous air (Figure I-25a). Cependant, ce traitement thermique sous air conduit à une céramique de type silice amorphe.

A 1000°C, sous atmosphère d'argon, le polycarbosilane PCS (Nippon Carbon) possède un rendement élevé de 70 %pds alors que le polycarbosilane HPCS (Starfire Systems) possède un rendement plus faible, de l'ordre de 45 %pds à 1100°C cette fois-ci (Figure I-25b). Cependant il est important de préciser que le polymère pré-céramique PCS ne possède pas de fonction de réticulation et est solide à température ambiante ($T_{\text{fusion}}=110^{\circ}\text{C}$, $M=1400$ g/mol), contrairement au constituant HPCS qui est liquide à température ambiante ($T_{\text{fusion}} < -40^{\circ}\text{C}$, $M=700$ g/mol) et qui possède, lui, des fonctions de réticulation par polyaddition/hydrosilylation. Lorsque le HPCS est réticulé, son rendement céramique peut atteindre 90 %pds à 1200 °C, sous argon. La nature du polymère et son prétraitement de réticulation a donc une forte influence sur le rendement céramique, comme expliqué dans la partie I.3.iii, page 24.

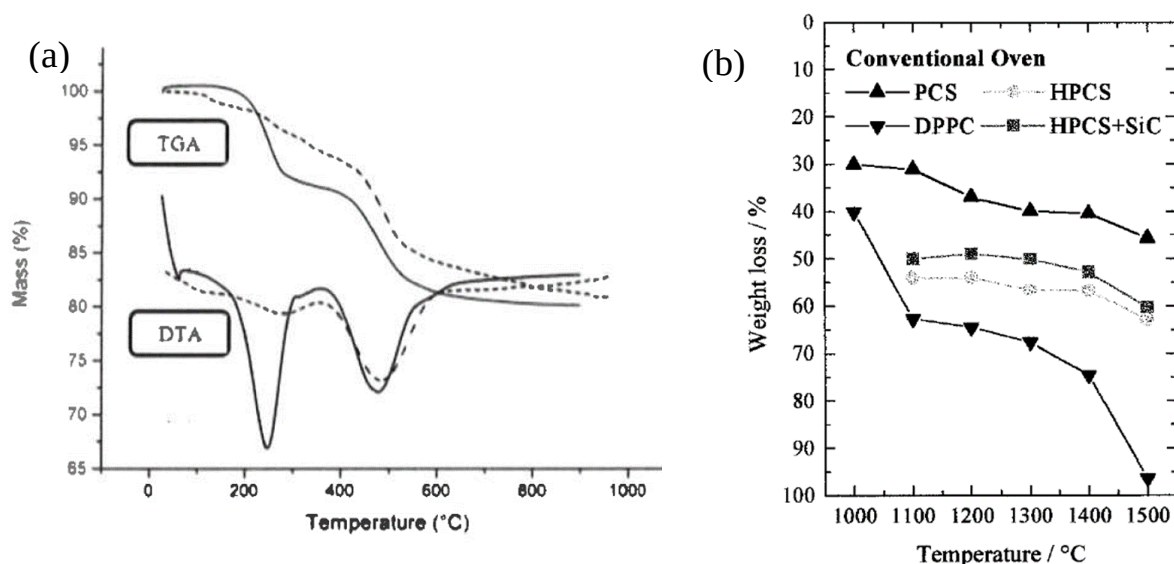


Figure I-25 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de (a) polysiloxane Silres MK (Wacker Chemie AG) sous air [59] et (b) de polycarbosilanes sous argon : (▲) PCS Nippon Carbon, (●) HPCS Starfire Systems, (▼) DPPC, Solvay, et (■) HPCS avec 1 %pds de β -SiC [60]

I.4.ii. Composition chimique

La composition chimique des polymères précurseurs et des céramiques converties est obtenue par analyse élémentaire de type « analyse instrumentale des gaz » (IGA), en mesurant les quantités d'oxygène, de carbone et d'hydrogène et aussi par spectroscopie d'émission plasma (ICP) en mesurant la quantité de silicium.

En prenant comme hypothèse l'unique présence de liaisons Si-C, Si-O et C-C, il est possible de calculer la composition chimique de la céramique convertie, assumée comme étant du type $\text{Si}_x\text{O}_{2(1-x)} + y \text{ C}_{\text{libre}}$. La détermination des proportions des constituants SiC, SiO_2 et carbone libre est calculé à partir des équations du tableau visible sur la Figure I-26.

$\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$	Amount (mol)	Mol fraction (%)
SiO_2	$y/2$	$y/(2z+y) \times 100$
SiC	$x - (y/2)$	$2[x - (y/2)]/(2z+y) \times 100$
“free” C	$z - [x - (y/2)]$	$2\{z - [x - (y/2)]\}/(2z+y) \times 100$
Total	$z + (y/2)$	100

Figure I-26 : Calcul théorique des quantités de silice, de carbure de silicium, de carbone libre après conversion en céramique [53]

Il est possible de représenter les résultats de la composition chimique dans un diagramme ternaire Si-O-C, ce qui permet de suivre l'évolution théorique de la composition chimique en fonction de la température et :

- d'estimer la perte de CO pendant la céramisation,
- de statuer sur l'activité du mécanisme de carboréduction du SiO_2 par le carbone,
- de statuer sur la formation théorique de SiC.

La Figure I-27 présente trois diagrammes ternaires Si-O-C avec les compositions définies de CO, SiO_2 et SiC. Sur le diagramme (a), pour une composition initiale Z comprise dans le triangle CO-SiO₂-SiC, la perte de CO(g) est observée par la translation sur l'axe en rouge. La carboréduction est observée au moyen de la translation de la composition parallèlement à l'axe SiO₂-SiC. On peut alors calculer les fractions molaires en CO perdu, ainsi que la fraction molaire de cristaux de SiC dans le résidu après la décomposition totale, à partir des équations (I-4) et (I-5).

$$x_{\text{CO}} = \frac{c}{c + d} \quad (\text{I-4})$$

$$x_{\text{SiC}} = \frac{b}{a + b} \quad (\text{I-5})$$

Un point remarquable de ce type de diagramme est le point K, pour lequel la carboréduction est totale et qui est caractérisé par un mélange binaire SiC et CO. Dans le triangle hachuré SiC-K-C, la composition obtenue est un mélange de SiC et de carbone pour une carboréduction totale. Cette zone est intéressante pour la fabrication de carbure de silicium à partir des polycarbosilanes qui contiennent une faible proportion d'oxygène.

À partir de la Figure I-27a, on peut dire que les résidus des compositions :

- 1) se trouvant sur la ligne Z-CO auront la même composition en SiC,
- 2) se trouvant sur une ligne parallèle à SiO₂-SiC posséderont les mêmes pertes de masse (exprimé en %mol de CO).

Sur la Figure I-27b, la composition chimique est cette fois-ci exprimée en pourcentage massique. La composition se trouvant initialement à la composition Z aura une perte de masse de 30 % et atteindra une composition constituée par 70 %pds de SiC et 30 %pds de SiO₂ après carboréduction totale.

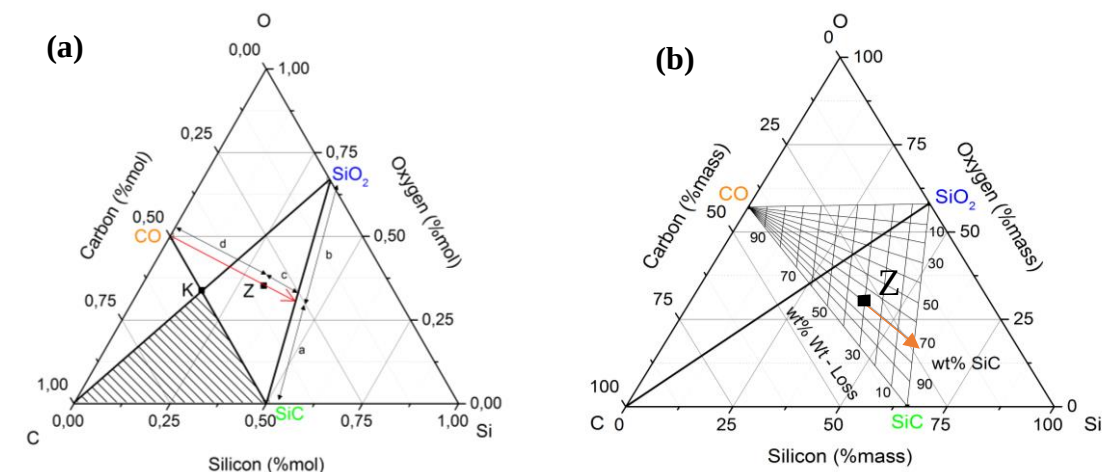


Figure I-27 : Diagramme ternaire Si-O-C: (a) en % molaire et (b) en % massique

I.4.ii.a. Système Si-C issu des polycarbosilanes

Le Tableau I-1 présente la composition chimique du polycarbosilane SMP-10 (Starfire Systems Inc.) traité soit à 750°C sous argon pendant 3 h, ou bien à 600°C dans une atmosphère d'ammoniac pendant 1 h [61]. De plus, une combinaison des deux atmosphères en commençant par l'ammoniac puis en passant sous argon a été réalisé. Le traitement sous argon conduit à une composition chimique de la céramique proche de la composition du SiC pur (ratio molaire Si:C=1). De l'oxygène est cependant présent quel que soit l'atmosphère de traitement. Il semblerait que la teneur en hydrogène soit dépendante de la température de traitement. Les analyses ATG/MS d'un polycarbosilane (Figure I-19, page 29) ont montré qu'un dégagement d'hydrogène s'effectue entre 500 et 800°C. Cela traduit le fait qu'à ces températures, la céramique formée est dans un état encore métastable.

Tableau I-1: Composition chimique du polycarbosilane SMP-10 (Starfire Systems Inc.) traité à 600°C sous ammoniac et/ou à 750°C sous argon [61]

Echantillon	% at. (%pds)						Formule empirique
	Si	C	C _{libre}	N	O	H	
SMP-10_Ar	35,8 (60,3)	47,3 (34,0)	14,0 (10,0)	0	5,2 (5,0)	11,7 (0,7)	SiC _{0,93} C _{0,39} O _{0,15} H _{0,33}
SMP-10_NH ₃	25,6 (59,3)	13,0 (13)	1,3 (1,3)	14,9 (17,3)	5,4 (7,0)	41,0 (3,4)	SiC _{0,46} C _{0,05} N _{0,58} O _{0,21} H _{1,60}
SMP-10_NH ₃ /Ar	36 (60,2)	37,0 (26,7)	9,5 (7,0)	6,8 (5,7)	6,9 (6,6)	13,4 (0,8)	SiC _{0,76} C _{0,27} N _{0,19} O _{0,19} H _{0,37}

I.4.ii.b. Système Si-O-C issu des polysiloxanes

La Figure I-28 présente la composition chimique du polysiloxane Silres MK en fonction de la température de pyrolyse, traitement réalisé sous argon. L'hydrogène est présent jusqu'à 1200°C puis la cristallisation débute à 1400°C, en accord avec les analyses ATG/MS et les observations MET et DRX [64]. Une synthèse des compositions chimiques de différents polysiloxanes, à différentes températures de pyrolyse, est représentée dans le diagramme ternaire Si-O-C en pourcentage molaire sur la Figure I-29. Les polymères Silres MK, Silres H44 et Silres 601, réticulés à 300°C sous air, se trouvent sur une même ligne SiO₂-C. La translation sur cet axe est le résultat d'une variation de la quantité de carbone et de silicium. On note alors que la quantité d'oxygène est stable avec la température. Pour l'échantillon Silres MK traité à 1400°C sous argon, l'évolution n'est pas significative sur cet axe, ce qui pourrait expliquer que la carboréduction n'ait pas eu le temps ou l'énergie suffisante pour s'activer. Les céramiques issues de Silres H44 et de Silres 601 converties à 1050°C sous vide s'approchent elles du point K et semblent donc être dans des conditions où la carboréduction pourrait être totale. Ces deux derniers polymères apparaissent donc plus intéressants que le polymère Silres MK pour former du SiC. Il est cependant à noter que ces trois constituants sont disponibles uniquement sous la forme de poudre solide.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Si	O	C	H
300 (cured)	1	1.52	0.96	2.88
800	1	1.52	0.70	0.80
1000	1	1.52	0.67	0.09
1200	1	1.52	0.66	0.03
1400	1	1.52	0.64	—

Figure I-28 : Composition chimique du polymère Silres MK après pyrolyse sous argon, teneurs normalisées par rapport au silicium [62]

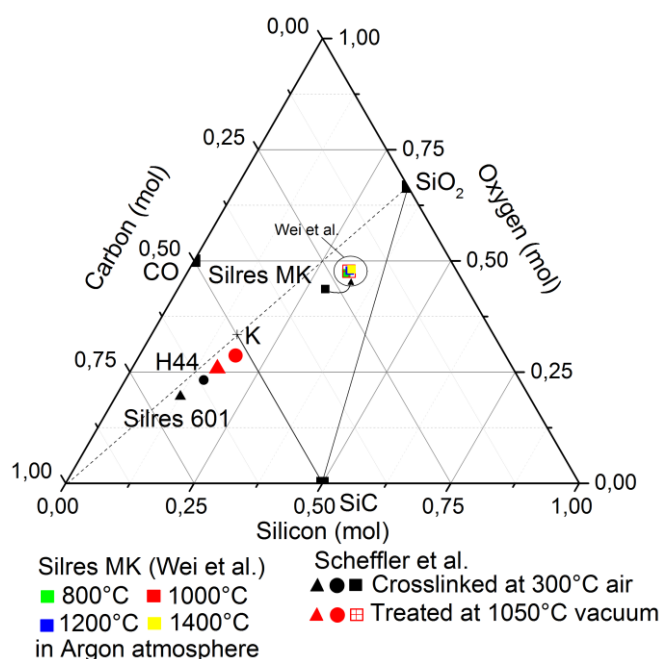


Figure I-29 : Diagramme ternaire Si-O-C en %mol. Données issues de la littérature d'après Wei [62] et Scheffler [63] ; ■ Silres MK, ▲ Silres 601, ● Silres H44

I.4.iii. Densité post-traitement thermique de conversion

La masse volumique des polymères pré-céramiques après traitement thermique de conversion est multipliée par un facteur 2 à 3, passant d'environ 1 g/cm³ à 2.2 - 2.6 g/cm³ pour des matériaux du type SiO₂ ou bien à 3,0 - 3.2 g/cm³ pour SiC ou Si₃N₄ [53].

Pour obtenir des échantillons les plus denses possible, il est nécessaire de prêter attention à plusieurs facteurs :

- la nature du polymère choisi qui impacte le rendement céramique et les gaz émis lors de la pyrolyse,
- l'élimination des volatils dans le polymère, par des dégazages sous vide et/ou des traitements thermiques lents avant réticulation, limitant la formation de porosités,
- L'adaptation d'un cycle de pyrolyse pour, à la fois, former des cristallites de SiC et moduler la taille et le nombre de pores résiduels.

I.4.iv. Propriétés mécaniques

L'étude de revue de Colombo et al. [29] présente une comparaison des propriétés mécaniques (module de Young, dureté Vickers, résistance à la flexion, ténacité) et thermique (coefficient de dilatation thermique) des céramiques SiCN et SiOC obtenues après conversion de polymères pré-céramiques (Figure I-30). On y retrouve les propriétés de matériaux massifs élaborés à partir de polymères pré-céramiques commerciaux tels que plusieurs polysiloxanes (Silres MK, SR350 et un issu d'une synthèse sol-gel), le polycarbosilane SMP-10 et plusieurs polysilazanes (Ceraset, NCP2000, VT50, HVNG/HPS). Les grandeurs mesurées sont assez dispersées, essentiellement du fait d'une différence dans la nature des précurseurs utilisés et de paramètres expérimentaux de conversion sensiblement différents d'un cas à l'autre. Les modules de Young ont été mesurés par indentation Vickers ou bien par la mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasons. Les modules mesurés sont compris entre 82 et 155 GPa, ce qui est très faible par rapport au module de Young du SiC fritté (440 - 460 GPa). De même, les autres propriétés mécaniques comme la résistance mécanique, la dureté Vickers et la ténacité sont sensiblement plus faibles que celles du SiC fritté. D'un autre côté, les coefficients de dilatation thermique mesurés sur les céramiques converties restent du même ordre de grandeur que pour le SiC fritté.

System	Bulk density, ρ (g/cm ³)	Elastic modulus, E (GPa)	Vickers hardness, HV (GPa)	Fracture strength, σ_F (MPa)	Poisson's ratio (ν)	Fracture toughness, K_{IC} (MPa · m ^{1/2})	Thermal expansion, α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
SiCN (Ceraset)	1.85–2.16 ^{217,†} 2.3 ²⁵²	82–140 ^{251,†} 155 ^{252,‡}	8.3–11.3 ^{251,‡} 15–26 ^{252,‡}	<1100 ^{252,‡}	0.21–0.24 ²⁵¹	0.56–1.3 ^{435,†} 2–3 ^{436,§}	—
SiCN(NCP200) ^{437,†}	2.32	110–130	11–15	<118	—	—	—
SiCN (VT50) ^{433,}	1.95	105	6.1	88–146	—	2.1	3.08–3.96 ^{**}
SiCN (HVNG/HPS) ^{438,††}	2.6 ^{‡‡}	109–118 ^{††}	7.9–12.8 ^{††}	80–235 ^{††}	—	—	—
Si(O)C (AHPCS) ^{439§§}	2.3–2.9 ^{§§}	—	9–13 ^{¶¶}	—	—	1.4–1.67	—
SiOC (sol-gel) ^{431,}	1.7–2.28	57–113	4.7–9.3	70–900	—	0.57–0.77 ⁴⁴⁰	3.21 ⁴⁴⁰
SiOC (MK) ^{441***}	2.23	101	6.4	—	0.11	—	—
SiOC (SR350) ⁴³²	2.35	97.9	8.5	133–612	—	1.8	3.14
SiC fritté [8]	3.1 - 3.21	440-460	20-32	550	0.14	2 - 4	2-4

Figure I-30 : Résumé des propriétés mécaniques et thermique d'échantillons céramiques massifs de SiCN et Si(O)C élaborés à partir de précurseurs commerciaux [29]. Comparaison avec du α -SiC fritté.

Le module de Young et la dureté peuvent être aussi mesurés par nano-indentation. La pointe utilisé est généralement de type Berkovitch (pyramide à base triangulaire). La mesure est réalisée en indiquant soit une profondeur maximale (quelques μm) ou bien une force maximale d'indentation (jusqu'à quelques Newtons). Cette technique permet de déterminer les propriétés mécaniques locales du matériau. Elle est cependant sensible à l'état de surface (rugosité, porosité).

Le Tableau I-2 présente les valeurs de module de Young et de dureté pour des polysiloxanes et des polycarbosilanes commerciaux, pyrolysés entre 900 et 1500°C sous azote ou argon. Les céramiques SiOC issues des polysiloxanes possèdent un module de Young compris entre 65 et 120 GPa et une dureté positionnée dans un intervalle allant de 9 à 12 GPa. Ces grandeurs concordent avec les mesures macroscopiques par indentation Vickers et ultrasons.

*Tableau I-2 : Résumé des grandeurs de module de Young et de dureté mesurées par nano-indentation d'échantillons céramique convertis. * Film mince réalisé par pulvérisation magnétron radiofréquence ; ** Polycarbosilane SMP-10 dilué à hauteur de 50 %pds avec du n-octane. *** Valeur moyennée par essai de traction, flexion 3 points et mesure de la fréquence de vibration (-) Valeur non communiquée.*

Système	Polymère – traitement thermique	Coefficient de Poisson	Module de Young (GPa)	Dureté (GPa)
SiOC [53]	RD-684 Polyramic® - 1100°C argon	-	66	8,6
SiOC [64]	SPR-212 – 1100°C N ₂	-	106	12
SiOC [65]	DVTMDS – 1000°C argon	0,25	120	11
SiOC [66]	Film mince *	-	60-220	8-20
SiCN [67]	Ceraset SN – 1000°C N ₂	-	150***	25-27
SiC [68]	SMP-10** - 900°C N ₂	0,17	122	14
	SMP-10** - 1200°C argon		108	13
	SMP-10** - 1500°C argon		91	11

Une large gamme de compositions de céramiques SiOC a été obtenue en utilisant une technique de dépôt de films et en faisant varier la pression partielle d'oxygène lors de la synthèse [66]. Les résultats montrent que le module de Young et la dureté varient avec la composition chimique (srappport entre le taux d'oxygène et de carbone), dans des valeurs limites encadrées par les références de α -SiC et de SiO₂ (Figure I-31).

La céramique issue du polysilazane Ceraset SN, pyrolysé à 1000°C sous azote, conduit à une dureté élevée, de l'ordre de 25 à 27 GPa. Il est cependant à noter que, dans ce cas précis, l'échantillon a été réticulé à 400°C dans une atmosphère non précisée, pendant 6 h, avec l'assistance d'une pression uniaxiale de 60 MPa avant la pyrolyse. Cette méthode permet d'obtenir un matériau exempt de porosité. La composition chimique obtenue tend vers un mélange de SiC, Si₃N₄ et de carbone, ce qui explique en particulier les duretés très élevées obtenues qui sont comparable à celles du α -SiC fritté.

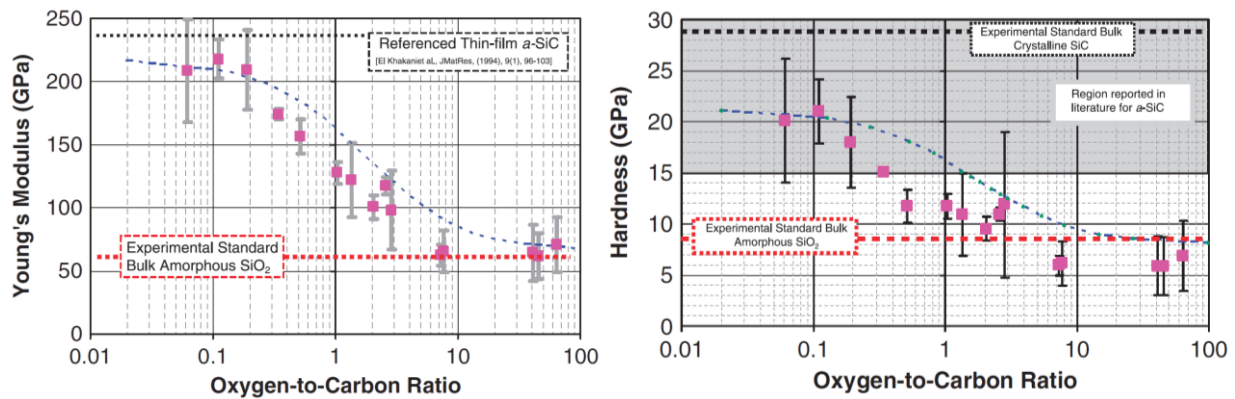


Figure I-31: Module de Young et dureté en fonction du ratio oxygène/carbone. Dépôts de films céramiques SiOC réalisés par pulvérisation magnétron radiofréquence [66]

I.4.v. Conductivité thermique

Très peu de données sont disponibles concernant la conductivité thermique des matériaux massifs de type SiOC. La Figure I-32 montre que leur conductivité thermique est faible, avec une valeur inférieure à 2 W/(m.K) sur la gamme 20 - 1130 °C. Il est également à noter que la porosité résiduelle a une forte influence sur la conductivité thermique dans cette gamme de température.

Les systèmes Si-C issus de la pyrolyse de polycarbosilanes purs n'ont jamais été réellement étudiés dans la littérature. Par contre, on retrouve certains travaux où ce polymère pré-céramique avait été mélangé à de la poudre de SiC [69], de graphite [70], ou bien à un précurseur de bore [71] avant réticulation et pyrolyse. On constate alors des valeurs de conductivité thermique plus importantes, typiquement comprises entre 7,5 et 25 W/(m.K), pour une gamme de température allant de l'ambiante à 900°C.

Composition	Densification method	SiO ₂ (vol%)	SiC (vol%)	"Free" carbon (vol%)	Open porosity (vol%)	Second phase (vol%)
SiO _{1.59} C _{0.66}	Hot-pressed @ 1600°C	77.5	9.11	13.35	0	—
SiO _{1.82} C _{0.42} Zr _{0.1}	Hot-pressed @ 1600°C	77.63	8.46	6.55	0	7.36
SiO _{1.77} C _{0.42} Hf _{0.06}	Hot-pressed @ 1600°C	80.46	7.79	7.22	0	4.52
SiO _{1.54} C _{0.53}	Sintered @ 1100°C	72.0	9.11	6.2	12	—

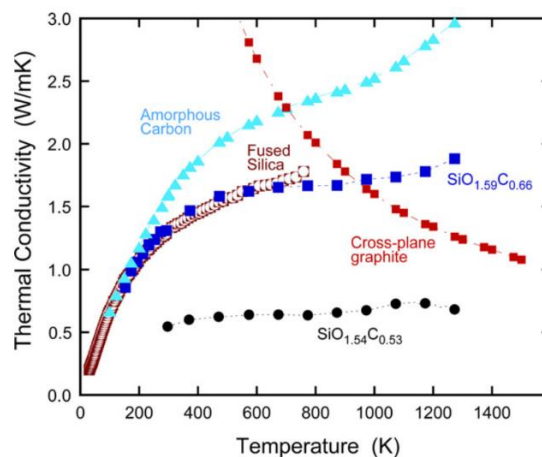


Figure I-32 : Composition des céramiques Si-O-C et évolution de la conductivité thermique en fonction de la température de ces céramiques comparées à du carbone amorphe, de la silice et du graphite [72]

On notera cependant qu'une valeur de conductivité thermique a été mesurée pour une céramique convertie à 1800°C sous argon à partir d'un polycarbosilane de synthèse [73]. La conductivité de cette céramique est de 8,4 W/(m.K) à température ambiante. Le mélange de ce polymère avec différentes teneurs en divinylbenzène (DVB) suivi du même traitement thermique à 1800°C a permis de moduler la composition chimique ainsi que la microstructure. L'ajout de 10 %pds de DVB permet d'atteindre une céramique possédant une composition chimique de SiC pur, ayant une conductivité thermique de 74 W/(m.K) à température ambiante. Pour une incorporation en DVB égale à 20 %pds, la conductivité thermique s'abaisse à 31 W/m.K, toujours à température ambiante. Cette dernière proportion semble conduire à une microstructure saturée en carbone, puisque le ratio atomique est égal à $\text{Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$. Il est à noter cependant que ce dernier échantillon possède une conductivité supérieure à celui ne contenant pas de DVB. Il est alors plus intéressant de posséder une microstructure riche en carbone plutôt qu'une microstructure poreuse pour maximiser la conductivité thermique de matériaux issus de polymères pré-céramiques (Figure I-33).

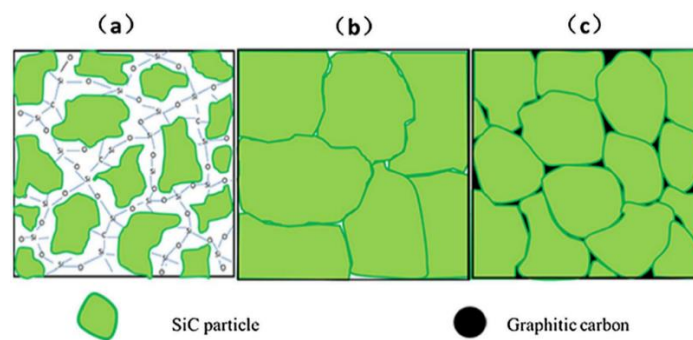


Figure I-33 : Illustration des structures céramiques de trois échantillons en fonction de la proportion de DVB mélangé et du ratio atomique en Si et C de la céramique convertie ; (a) polycarbosilane post conversion donnant la formule $\text{Si}_{0,48}\text{C}_{0,4}\text{O}_{0,12}$; (b) polycarbosilane avec l'incorporation de 10 %pds de DVB post conversion donnant SiC pur; (c) polycarbosilane avec incorporation de 20 %pds de DVB post conversion donnant $\text{Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}$ [73]

I.5. AJOUT DE CHARGES METALLIQUES OU CERAMIQUES

L'ajout de particules dans les polymères pré-céramiques permet de réduire le retrait lors de la phase de conversion en céramique. Ce retrait qui peut être important, de 20 à 30 %, est accompagné par des pertes de masse importantes (25 à 50 %). Ces particules permettent aussi de fonctionnaliser le matériau pour modifier ses propriétés mécaniques, thermiques et/ou électriques. Les charges introduites peuvent l'être sous la forme de fibres ou de particules de polymère, de céramique ou de métal.

Les charges sont classées en deux catégories, les charges passives (*Inert Fillers*) et les charges actives (*Active Fillers*) (Figure I-34).

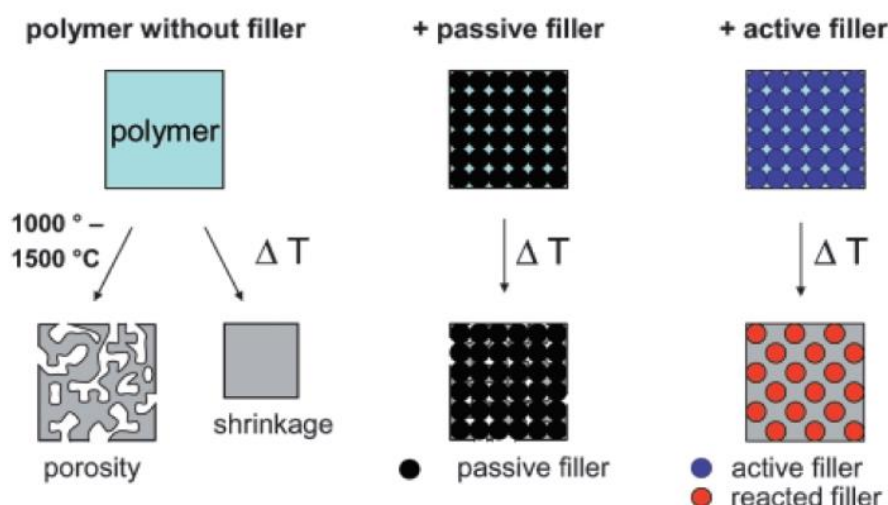


Figure I-34 : Représentation schématique de l'action des charges actives et passives [74]

Concernant les charges passives, aucune réaction n'a lieu avec le polymère pré-céramique, les produits de décomposition ou l'atmosphère du traitement thermique. A contrario, les charges actives peuvent réagir avec les produits de décomposition ou l'atmosphère de pyrolyse. Il est aussi possible d'estimer le retrait linéaire du système polymère pré-céramique/charge active, en prenant en compte le retrait dû au polymère pré-céramique et le retrait résultant de la transformation de la charge.

Des résultats théoriques d'estimation du retrait linéaire final sont rassemblés Figure I-35 [75].

Par exemple, en ce qui concerne l'ajout de charges actives de silicium métallique dans un polymère pré-céramique converti (encadré dans la Figure I-35) on constate un retrait linéaire lors d'une carburation en phase solide et une légère expansion lors d'une carburation en phase gazeuse.

Filler	$\alpha^{TM}\beta^{TM}$		
	Carburization (solid) ^a	Carburization (gaseous)	Nitridation (gaseous)
<i>Elemental fillers</i>			
Ti	0.76 (TiC)	1.14 (TiC)	1.08 (TiN)
V	0.79 (VC)	1.28 (VC)	1.27 (VN)
Cr	0.83 (Cr ₃ C ₂)	1.25 (Cr ₃ C ₂)	1.50 (CrN)
Zr	0.79 (ZrC)	1.09 (ZrC)	1.03 (ZrN)
Nb	0.85 (NbC)	1.27 (NbC)	1.35 (NbN)
Mo	0.95 (Mo ₂ C)	1.22 (Mo ₂ C)	^b
Hf	0.83 (HfC)	1.17 (HfC)	1.04 (HfN)
Ta	0.86 (TaC)	1.27 (TaC)	1.25 (TaN)
W	0.84 (WC)	1.32 (WC)	^b
Al	1.09 (Al ₄ C ₃)	1.53 (Al ₄ C ₃)	1.26 (AlN)
B	0.93 (B ₄ C)	1.20 (B ₄ C)	2.42 (BN)
Si	0.70 (SiC)	1.07 (SiC)	1.13 (Si ₃ N ₄)
Fe	0.88 (Fe ₃ C)	1.10 (Fe ₃ C)	1.39 (FeN)
<i>Binary fillers</i>			
TiB ₂	1.00 (TiC, B ₄ C)	1.12 (TiC, B ₄ C)	2.14 (TiN, BN)
ZrB ₂	1.02 (ZrC, B ₄ C)	1.46 (ZrC, B ₄ C)	1.95 (ZrN, BN)
HfB ₂	1.00 (HfC, B ₄ C)	1.45 (HfC, B ₄ C)	1.95 (HfN, BN)
TaB ₂	1.10 (TaC, B ₄ C)	1.72 (TaC, B ₄ C)	2.46 (TaN, BN)
MoSi ₂	0.96 (Mo ₂ C, SiC)	1.48 (Mo ₂ C, SiC)	
FeSi	0.97 (Fe ₃ C, SiC)	1.47 (Fe ₃ C, SiC)	
TiSi ₂	0.90 (TiC, SiC)	1.47 (TiC, SiC)	1.53 (TiN, Si ₃ N ₄)
CrSi ₂	0.93 (Cr ₃ C ₂ , SiC)	1.54 (Cr ₃ C ₂ , SiC)	1.23 (CrN, Si ₃ N ₄)

^a $\alpha^{TM} = 1$.

^b Mo and W nitrides decompose at temperatures $> 700^\circ\text{C}$; volume change $\Delta V/V_0 = \alpha^{TM}\beta^{TM} - 1$; densities of the filler and filler reaction products for calculating $\alpha^{TM}\beta^{TM}$ were taken from Kieffer and Benesovsky [35].

Figure I-35 Variation des volumes spécifiques au cours de la pyrolyse pour différentes charges actives [75]

Dans les travaux de Wei et al. [62], il est particulièrement intéressant de noter que la température de traitement thermique influence la réactivité des charges actives. Dans ces études, le polysiloxane Silres MK est chargé à 40 %vol (54 %pds) en particules de silicium (60 μm) par mélange direct dans le polymère en fusion à 80°C . Les résultats obtenus montrent qu'à partir d'un traitement de pyrolyse réalisé à une température supérieure ou égale à 1000°C , sous argon, pendant 4 h, il existe une réactivité à l'interface matrice SiOC/particules de silicium, conduisant à l'observation de grains de β -SiC (Figure I-36).

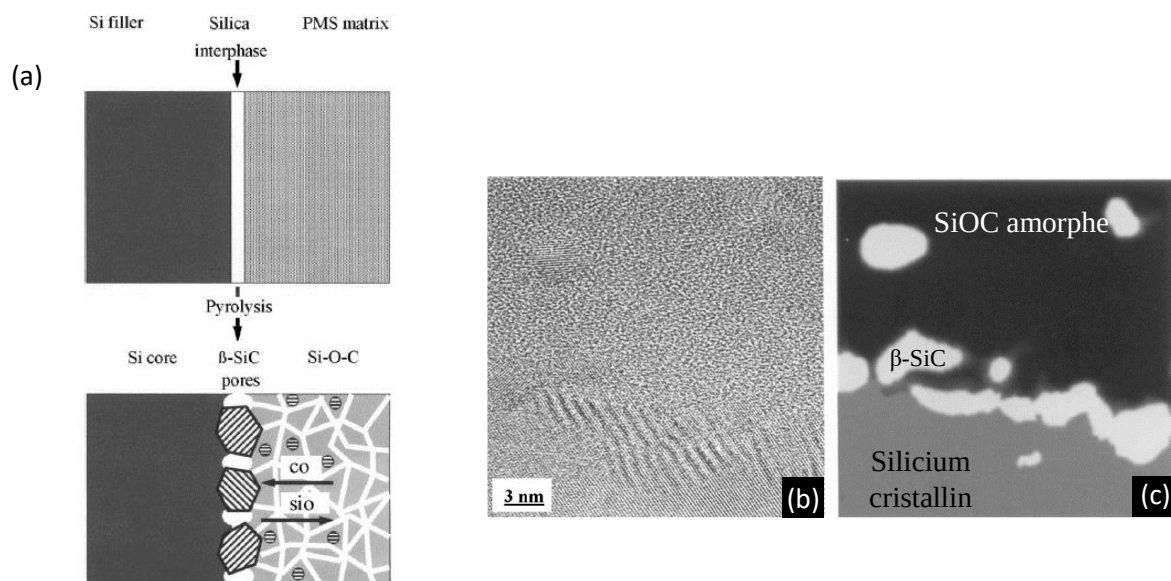


Figure I-36 : (a) Schéma et (b), (c) observations par TEM de la réaction à l'interface matrice SiOC / particule de silicium après pyrolyse à 1250°C pendant 4h sous argon [62]

L'ajout de charges est intéressant pour pallier à la gestion, parfois problématique, des retraits et de fissuration lors de la conversion et cela peut aussi être un atout pour moduler les propriétés finales des céramiques, comme dit précédemment. Le contrôle des phases et de la microstructure finale relève de nombreux paramètres de préparation des échantillons (taux de charge, taille des particules, dispersion...) et des traitements thermiques (température, durée de traitement, atmosphère, pression...). Les travaux de Greil et al. [49,75] permettent d'appréhender les difficultés et surtout l'intérêt des charges actives pour la fabrication de matériaux céramiques à partir de précurseurs organiques.

I.6. FABRICATION ADDITIVE DU CARBURE DE SILICIUM PAR STEREOGRAPHIE (SLA/DLP)

Les différentes technologies de FA appliquées aux céramiques sont regroupées Figure I-37. Les techniques utilisées peuvent être à base de lit de poudre, la matière étant alors consolidée couche par couche avec l'utilisation d'un laser de frittage/fusion (Frittage laser sélectif, Fusion de liant dans un lit de poudre) ou bien par le dépôt d'un liant organique (*Binder Jetting*, BJ). Dans la voie poudre, les objets fabriqués avec des céramiques oxydes (Alumine, Zircone, Silice, par exemple) présentent des densités relatives assez faibles (90 à 97 %) et de mauvais états de surface [76]. Ces problématiques sont généralement liées aux paramètres de procédé, avec, par exemple, la difficulté d'atteindre un lit de poudre compact lors de l'étalement d'une couche de poudre, des problématiques de contraintes mécaniques dues à leur faible résistance aux chocs thermiques au passage du laser ou bien la présence de retraits importants lors de la solidification. Les épaisseurs de couches sont généralement de l'ordre de 100 μm [77].

L'impression d'objets dit en voie liquide s'appuie sur des connaissances de mise en forme des céramiques basées sur le mélange de polymères et de poudres céramiques. La mise en forme couche par couche est suivie par des traitements thermiques de déliantage visant à éliminer le polymère et une densification par frittage pour atteindre des pièces céramiques denses. Parmi ces technologies liquides, on trouve l'extrusion 3D et l'impression basée sur des réactions de photopolymérisation.

L'extrusion 3D est une technique de fabrication additive dans laquelle une pâte est extrudée au travers d'une buse à mesure que la buse est déplacée sur une plate-forme. L'objet est ainsi construit en imprimant la forme requise couche par couche. Les pâtes sont formulées à partir d'une suspension céramique et dans ce cas, on parlera de procédé de *Robocasting* ou *Direct Ink Writing* (DIW). Le mélange d'un thermoplastique et d'une charge céramique est mis en forme par les procédés de *Fused Deposition Modelling*, FDM ou *Pellet Additive Manufacturing*, PAM. Ces procédés peuvent posséder une bonne précision latérale de dépôt (jusqu'à 10 μm) cependant les états de surface sont généralement de mauvaise qualité dû au recouvrement partiel entre les différentes couches de filaments. La vitesse de dépôt est contrôlée par la pression appliquée et la température, le flux de matière est alors très sensible aux propriétés rhéologiques du mélange. Ces techniques de dépôt local de matière ont l'avantage de ne pas nécessiter un nettoyage de la matière non consolidée, et sont admissibles à l'impression multi-matériaux.

La technique historique d'impression d'objets s'appuyant sur la photopolymérisation de couches est appelée stéréolithographie (SLA). Elle a pour source lumineuse un laser. Suite à des progrès technologiques en électronique, la technologie de projection associée à une LED-UV nommée *Digital Light Processing*® (DLP) et le procédé de polymérisation à deux photons (TPP) se sont développés. Le choix de la technologie dépend de la rapidité d'impression, de la résolution ainsi que des dimensions de l'objet souhaité. En effet, une source laser balayera la surface de chaque couche alors que le DLP projettera l'image de l'ensemble de la couche, laissant penser que le temps de fabrication sera plus important avec une source laser. Enfin, les machines conventionnelles permettent des impressions avec des épaisseurs de couche minimales de 25 μm alors que pour des machines de microstéréolithographie, l'épaisseur minimale peut être de 10 μm , et enfin pour les machines de nanostéréolithographie, elle est inférieure à 100 nm (polymérisation à deux photons, TPP)[78].

Les technologies de photopolymérisation présentent actuellement les meilleurs résultats en termes de résolution et d'état de surface. Des traitements thermiques de déliantage et de frittage permettent l'obtention de pièces céramiques denses, en alumine, ou bien en zircone par exemple (> 97 %) [79]. Pour obtenir des objets de dimensions de l'ordre de quelques millimètres à plusieurs centimètres, il est privilégié d'utiliser les technologies de SLA ou DLP.

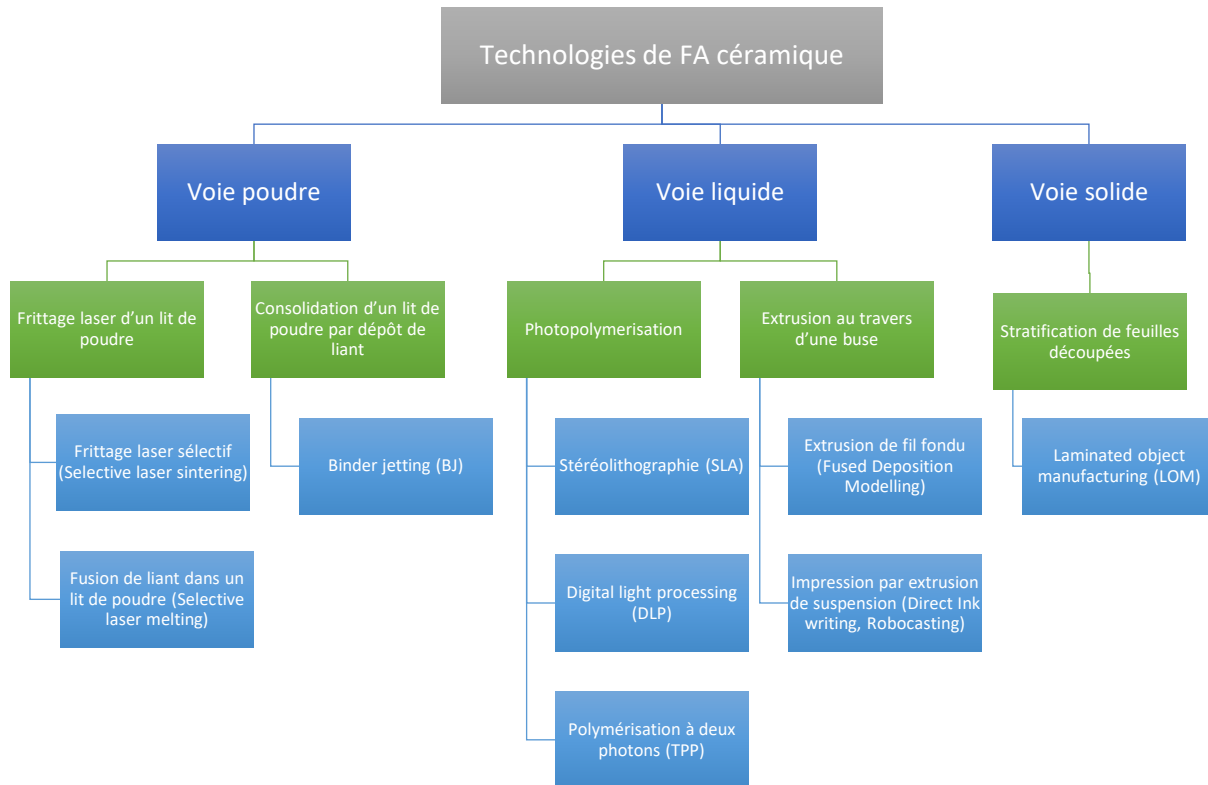


Figure I-37 : Schéma répertoriant les catégories de procédés de fabrication additive applicables aux céramiques [76,79]

I.6.i. Procédé de mise en forme des céramiques par DLP et traitements thermiques

Les étapes de fabrication par DLP d'un objet céramique s'effectuent de la manière suivante :

(1) Préparation de la formulation photopolymérisable

La formulation photopolymérisable est constituée d'un mélange d'un ou plusieurs monomères et ou oligomères dont la chaîne est plus ou moins longue et ramifiée en fonction des propriétés du matériau souhaité. Un diluant réactif de faible masse molaire et compatible avec les monomères/oligomères, permet de diminuer la viscosité du mélange. Le photoamorceur est l'espèce chimique qui permet, sous l'action des UV, de générer des espèces réactives (radicaux, cations) et d'amorcer la polymérisation. Le choix du photoamorceur dépend de la nature des fonctions réactives des monomères. Il peut s'agir de fonctions acrylates, méthacrylates ou époxydes. La polymérisation de ces fonctions étant rapides, elles permettent l'impression d'une couche en quelques secondes.

Ce mélange organique est appelé résine photopolymérisable et est mélangé à une charge. Pour obtenir un objet céramique, il peut être employé une charge céramique pulvérulente ou bien un polymère pré-céramique.

(2) Impression couche par couche par DLP (Figure I-38)

Le procédé d'impression consiste en un empilement de couches polymérisées. En fonction de la rhéologie de la formulation, différents systèmes d'impression sont utilisés. La technologie en « vat », c'est-à-dire dans une cuve, est plutôt employée pour des systèmes liquides.

On retrouve deux approches, qui proviennent de l'orientation de la source UV par rapport à la formulation. Dans la première, la source UV se positionne au-dessus de la formulation (Figure I-38a). La projection des UV à la surface de la résine permet la polymérisation d'une couche sur la plateforme. Ensuite la plateforme se déplace vers le bas, laissant affleurer à la surface un volume de résine équivalent à l'épaisseur d'une couche, puis le procédé est répété jusqu'à obtention d'un objet. Cette approche présente des limites. Lors du déplacement de la plateforme vers le bas, un temps d'attente est nécessaire pour retrouver une surface à l'équilibre. L'utilisation d'une racle est généralement indispensable pour assurer l'homogénéité de cette surface. Ensuite le contact de la formulation avec l'air pose des problématiques d'inhibition de la polymérisation en présence d'oxygène.

La seconde approche permet de pallier à ces problématiques en réalisant la projection des UV par le dessous de la formulation. Entre chaque projection, la plateforme remonte de l'épaisseur de couche. La pièce ainsi fabriquée se retrouve vers le bas. Cependant, cette approche nécessite une interface transparente et non adhérente entre la résine et la source UV permettant de séparer la pièce de cette interface, à chaque couche. Dans cette approche il n'y pas de contact de la couche à insoler avec l'air, cela permet alors une polymérisation plus rapide.

On obtient après la polymérisation sous UV un matériau réticulé (thermodur) dans lequel les particules céramiques ou le polymère précéramique se retrouve(nt) piégé(es) (Figure I-38b)

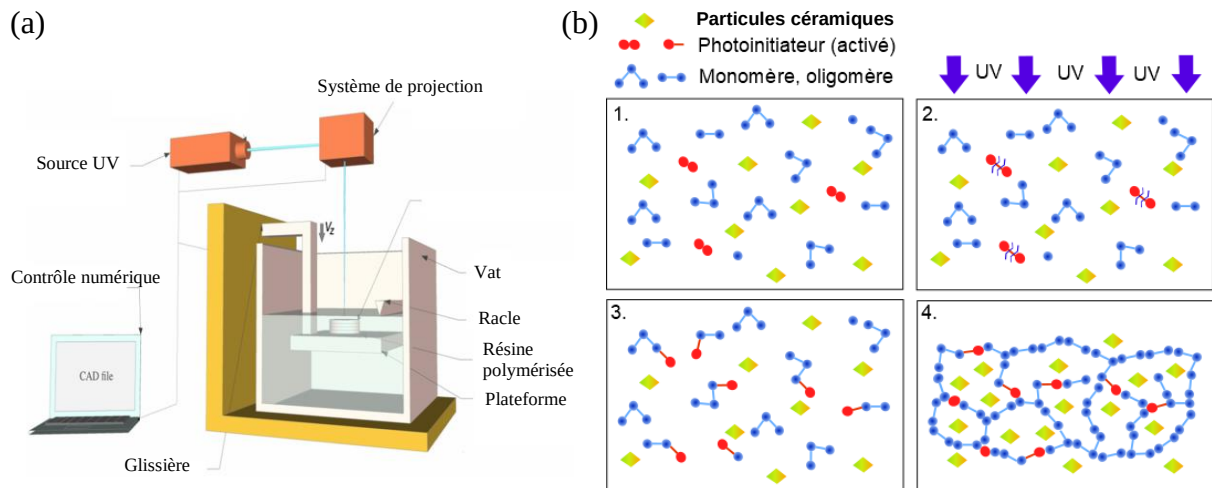


Figure I-38 : (a) Représentation du procédé de SLA/DLP avec l'utilisation d'une formulation liquide dans une cuve [80]; (b) Schématisation de la photopolymérisation dans un système chargé en particules céramiques

(3) Traitements thermiques

Une fois l'objet imprimé, un traitement thermique de déliantage est nécessaire pour éliminer le réseau polymère. Dans le cas d'une formulation contenant une poudre céramique, ce déliantage conduit à un objet poreux et mécaniquement fragile. Un traitement thermique de frittage est ensuite effectué pour densifier l'objet.

Dans le cas d'une charge de type polymère pré-céramique, la dégradation du réseau polymère s'effectue simultanément avec la conversion en céramique. On ne fait alors pas la distinction entre le déliantage et le frittage, on parlera plus communément de pyrolyse ou de conversion céramique.

Les atmosphères des traitements thermiques sont dépendantes des matériaux sélectionnés. Par exemple, le déliantage du SiC s'effectue en atmosphère neutre. La pyrolyse des polymères pré-céramiques peuvent s'effectuer dans différentes atmosphères cependant l'obtention de SiC nécessite aussi une atmosphère neutre.

Dans la suite, plusieurs travaux rapportés dans la littérature sont pris en exemple, pour évaluer les problématiques rencontrées dans le développement de formulations photopolymérisables, permettant de construire un objet en SiC. Des formulations à base de poudres céramiques et des formulations contenant des polymères pré-céramiques sont présentées.

I.6.ii. Formulations photosensibles à base de poudres pour SLA/DLP

Dans les travaux de Badev et al. [81], une formulation à base d'un monomère polyéther acrylate modifié amine (PEAAM) et du photoamorceur 2,2-dimethoxy-1,2-phénylacétophenone (DMPA), a été utilisée. La nature ainsi que la taille des particules de quatre charges céramiques (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et SiC) ont été évaluées, en étudiant la conversion d'une couche de 20 μm sous une exposition UV de 5,3 mW/cm^2 à 365 nm (Figure I-39). On observe Figure I-39 que la nature ainsi que le taux de charge impacte la conversion de la polymérisation. Pour un taux de charge de 10 %vol de SiC , on remarque que la conversion finale est faible, tandis que pour une charge de SiO_2 , une conversion de l'ordre de 75 % est atteinte pour un taux de charge de 40 %vol. Dans ces travaux, il a été mis en avant que la conversion de polymérisation finale est d'autant plus faible que l'écart d'indice de réfraction entre le monomère ($n_{\text{monomère}}$) et la particule (n_{charge}) est élevé (Tableau I-3).

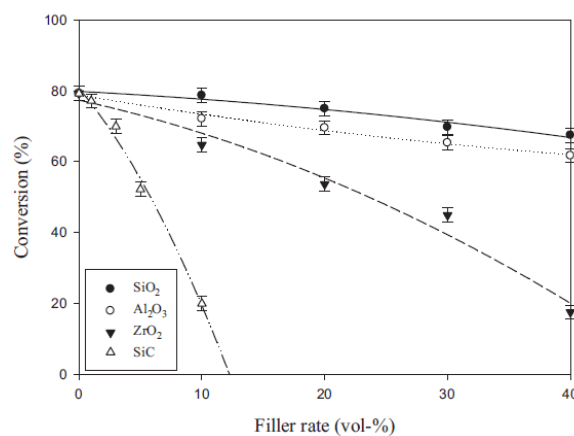


Figure I-39 Taux de polymérisation final d'une formulation photoréticulable chargée avec différentes céramiques en fonction du taux de charge. Formulation : PEAAM + 0,5 %pds DMPA, intensité lumineuse égale à 5,3 mW/cm^2 [81]

Tableau I-3 : Indice de réfraction (n : partie réelle, k : partie imaginaire) à 365nm. Écart d'indice entre le matériau poudre et une résine monomère acrylate [81,82].

Matériau à $\lambda = 365 \text{ nm}$	n	k	$\Delta n = n_{\text{charge}} - n_{\text{monomère}}$
Monomère acrylate	1,6 – 1,9	-	
SiO_2	1,56	0,003	0,08
Al_2O_3	1,78	0,01	0,30
Si_3N_4	2,12	-	0,64
ZrO_2	2,25	-	0,77
$\alpha\text{-SiC}$ [83]	2,71	0,1	1,23

He et al. [84–86], ont mis en forme par stéréolithographie une formulation contenant un mélange équivolume du diluant réactif 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) et du monomère triéthylèneglycol divinyl éther (DVE-3), avec un mélange d'un photoamorceur radicalaire (Diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxyde, TPO) et d'un photoamorceur cationique (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl] iodonium hexafluorophosphate. Cette formulation contenant un taux de charge de 35 %vol en SiC a été mis en forme par DLP avec une épaisseur de couche de 50 μm pour une densité surfacique de puissance de 75 mW/cm^2 et un temps d'exposition par couche de 90 s. Un déliantage lent jusqu'à 800°C sous azote (rampe de chauffe de 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) conduit à un objet poreux possédant une faible densité relative

(36 %). Une étape d'infiltration de polymère pré-céramique (mélange de polycarbosilane et de divinyl-benzène) est effectué sous vide pour combler la porosité et est suivi d'une pyrolyse à 1200 °C dans une atmosphère de gaz inerte (non précisé). Ces étapes d'infiltration/pyrolyse sont répétées huit fois, permettant de combler une partie de la porosité par la céramique convertie. La densité relative reste cependant faible, de l'ordre de 85 %. La résistance à la flexion 3 points de ce matériau poreux est de 205 MPa, ce qui est du même ordre de grandeur que pour un composite Si-SiC (280 MPa). Cela est, toutefois, faible face au SiC polycristallin pur (570-700 MPa).

Ces exemples montrent qu'il est difficile de mettre en forme des objets denses en SiC en utilisant une formulation chargée en particules. La différence de propriétés optiques entre la partie organique et la charge SiC impacte la photopolymérisation par des phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière. La charge joue alors un rôle d'écran face au photoamorceur, conduisant à des épaisseurs polymérisées et un taux de conversion du polymère relativement faibles. C'est pourquoi, dans cette deuxième étude, un temps d'exposition de trois minutes a été nécessaire pour polymériser des couches de 50 µm d'épaisseur. Il est à noter que cette étude porte uniquement sur la faisabilité de réaliser des objets en SiC. Aucune étude ne porte sur le frittage de formulations photopolymérisables à base de poudre de SiC. Il pourrait être intéressant d'utiliser des additifs de frittage comme un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ qui pourrait à la fois améliorer les propriétés optiques pour la mise en couche (indices de réfraction proches de celui des résines photopolymérisables) et la densification au frittage.

I.6.iii. Formulation photosensible à base de polymères pré-céramiques

L'utilisation de polymères pré-céramiques en tant que composant de base dans une formulation photopolymérisable permet l'obtention de céramiques après pyrolyse. L'utilisation de ce type de formulation pour application à la fabrication additive d'objets céramiques est peu citée dans la littérature. Le défi est de réaliser un système avec un rendement céramique maximal, car la principale contrainte de ces matériaux est leur perte de masse élevée lors de leur conversion. De plus, le choix du type de polymère influence directement la composition chimique de la céramique finale. On peut alors différencier trois approches pour tenter d'atteindre ces prérequis.

(1) Polymères pré-céramiques photopolymérisables

La première approche a été explorée par Zanchetta et al. [87] avec le développement d'un polysiloxane photopolymérisable. Le principe repose sur le greffage par hydrolyse/condensation du monomère acrylate 3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (TMSPM) sur le polysilsesquioxane commercial Silres MK (Wacker Chemie).

Les étapes de synthèse sont les suivantes: dissolution du polymère pré-céramique dans un solvant, mélange avec le monomère à greffer, puis hydrolyse en catalyse acide et enfin séchage par évaporation du solvant.

Des pièces ont été réalisées par DLP (longueur d'onde non mentionnée) (Figure I-40), puis pyrolysées à 1000°C sous argon, pour obtenir une céramique amorphe de type SiOC. Plusieurs problématiques peuvent être rencontrées. En particulier, la rhéologie de ce type de formulation semble difficilement contrôlable de par l'évaporation des solvants qui peut influencer les cinétiques de photopolymérisation. On remarque cependant que les objets possédant des parois fines sont exempts de fissures, ceci malgré le retrait important, de l'ordre de 30 %, lors de la conversion céramique.

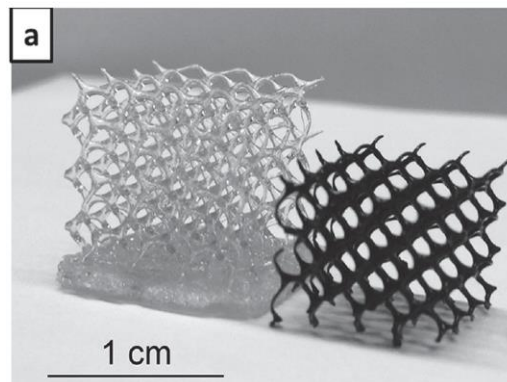


Figure I-40 : Objet après fabrication additive et pyrolyse à 1000°C sous argon [87]

Li et al. [88] ont modifié un polyvinylsilazane commercial (Ceraset™, Kion Corp., NY, USA), précurseur de céramique SiCN. Les fonctions amines ont été substituées par la fonction bromée de l'éthyl-4-bromocrotonate (EBC) possédant une fonction acrylate. Ce procédé permet de synthétiser un polymère pré-céramique photopolymérisable. Pham et al [89] ont, quant à eux, greffé le 2-isocyanatoéthyl méthacrylate sur un polyvinylsilazane avec la réaction entre la fonction amine et isocyanate. L'utilisation de la technologie de polymérisation à deux photons, les objets obtenus sont de petite taille (10 µm) et une haute résolution latérale est atteinte (jusqu'à 210 nm) (Figure I-41).

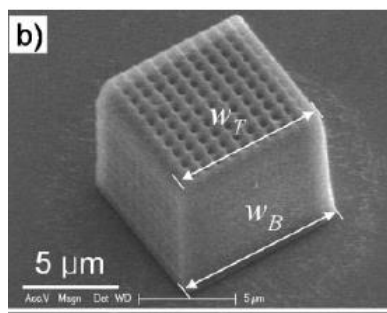


Figure I-41 : Objet fabriqué par nano-stéréolithographie à deux photons. Objet traité à 600°C sous azote, pendant 2 h rampe en température fixée à 2°C/min conduisant à une céramique SiCN [89]

Schmidt et Colombo [90] mélangent quant à eux un composé silicone-acrylate à très faible rendement céramique, un polymère pré-céramique (Silres 601 ou Silres H44) à haut rendement et un photoamorceur radicalaire. La formulation utilisée est détaillée dans le Tableau I-4. Des pièces ont été réalisées par DLP à l'aide d'une source UV de longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm, avec des temps d'insolation d'environ 7 secondes par couche (la densité surfacique de puissance de la source UV n'est pas spécifiée). Un photoabsorbeur organique (E133 Blue FCF) a été nécessaire pour augmenter la résolution latérale et pour limiter la profondeur de pénétration des UV. Un nettoyage avec du diphenyléther, un post traitement en four UV pendant 15 min à 365 nm, un séchage à 60°C pendant 12 h et une pyrolyse à 1000°C (rampe de chauffe fixée à 2 °C/min) sous azote, ont été effectués pour atteindre un objet céramique amorphe de forme complexe (Figure I-42). La résolution de l'objet est élevée, avec une épaisseur de couche de l'ordre de 10 μm. L'imprimante utilisée dans cette étude (3D Printer-HD 2.0, Robot Factory) appartient à la catégorie de technologie du type microstéréolithographie.

Tableau I-4 : Formulation photopolymérisable avec mélange polymère pré-céramique haut rendement et silicone acrylate [90]

Nom commercial	Fonction	Proportions
Silres 601	Polysiloxanes à haut rendement	57 %pds
Silres H44		
Tego RC 711	Silicone acrylate	24 %pds
Irgacure 819	Photoamorceur	2 %pds / RC711
E133 Blue FCF	Photoabsorbeur	0,75 %pds / polymères

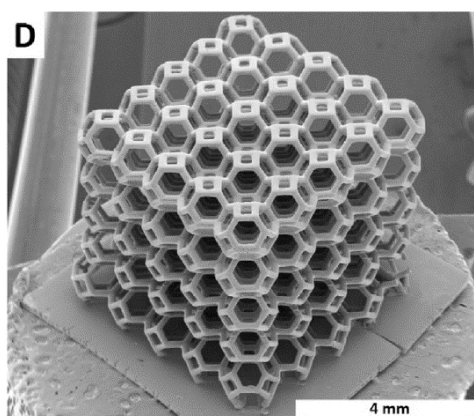


Figure I-42 : Image de microscopie électronique en balayage d'une pièce en SiOC fabriquée par DLP. Silres H44/RC711=5/5, pyrolysé à 1000°C sous azote [90]

(2) Polymère pré-céramique dans une formulation photosensible à base d'acrylates

La seconde approche n'utilise pas de procédés faisant intervenir de réaction chimique, mais consiste uniquement à mélanger une résine photopolymérisable (acrylate et photoamorceur) avec un polymère pré-céramique à haut rendement céramique. Dans ce cas, sous l'action des UV, seule la résine réticule et le polymère pré-céramique en quantité majoritaire se retrouve emprisonné dans cette dernière. Un traitement thermique de pyrolyse sous atmosphère inerte dégrade la matrice acrylate et convertit le polymère pré-céramique en céramique.

Eckel et al. [91] mélangent un polysiloxane (produit non précisé) possédant des fonctions vinyliques et un monomère, le mercaptopropyl siloxane. Un photoamorceur radicalaire est ajouté, cependant sa nature n'est pas spécifiée. Une pyrolyse des objets fabriqués par SLA, à 1000 °C sous argon, conduit à une perte de masse de 42 %pds et à un retrait tridimensionnel de 30 %. Les pièces fabriquées sont exemptes de défauts tels que fissures ou porosités macroscopiques résiduelles (Figure I-43). Cependant il est précisé que les dimensions des objets ne doivent pas dépasser 3 mm d'épaisseur, au risque d'atteindre des niveaux de contraintes internes trop élevés et de fissurer les pièces à cause d'un retrait trop important lors de la pyrolyse. Il est mentionné, de plus, que les risques de fissurations peuvent être limités en prenant la précaution de lubrifier le substrat sur lequel la pièce est déposée pour le traitement thermique.



Figure I-43 : Pièces céramiques SiOC mises en forme par SLA, (a) pièce crue ; (b) pyrolysée à 1000°C sous argon [91].

De Hazan et Penner [92] utilisent un polycarbosilane commercial (SMP-877 Starfire Systems Inc.), mélangé à un monomère di-acrylate (1,4 butanediol diacrylate BDDA). Un photoamorceur liquide (TPO-L) est associé à un inhibiteur de radicaux (Genorad 16, Rhan) pour la stabilité du système (Tableau I-5). Une LED ayant une longueur d'onde de 405 nm, associée à une technologie DLP, a été utilisée pour réaliser des épaisseurs de couche de 50 µm avec des temps d'insolation de 4 s (la densité surfacique de puissance de la LED n'est pas précisée). Les objets ont été pyrolysés à 1300°C, sous argon, et semblent exemptes de défauts (Figure I-44). Cependant aucune analyse microscopique fine n'est présentée.

Tableau I-5 : Composition des formulations à base de polysiloxane SMP-877 (Starfire Systems Inc.) utilisées pour réaliser des objets par DLP [92]

SMP-877/BDDA	SMP-877 (%pds)	BDDA (%pds)	TPO – L (%pds)	Genorad 16 (%pds)	Retrait
1 : 1	50	50	2	0,25	35%
1 : 2	33	66	2	0,25	50%

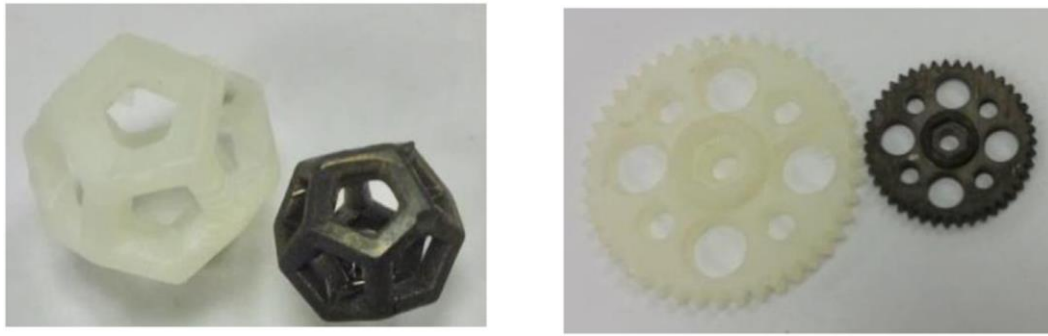


Figure I-44: Pièces fabriquées par DLP avant et après pyrolyse à 1300°C sous argon [72]

(3) Polymère pré-céramique et charges de SiC dans une formulation photosensible à base d'acrylates

Brinckmann et al. [93] ont élaboré une formulation photosensible en mélangeant un polyvinylméthoxysiloxane à un monomère acrylate, le poly(éthylèneglycol)-diacrylate. Le photoamorceur de type phosphine oxyde (Irgacure 819) est associé à un inhibiteur de radicaux, l'Irganox 1330. Cette association d'un photoamorceur très réactif et d'un inhibiteur de radicaux permet au système de réagir rapidement, mais en limitant la profondeur de pénétration des UV. Les objets obtenus présentent cependant une faible résolution latérale (Figure I-45a). C'est pourquoi des fibres de SiC sont ajoutées à hauteur de 0,5 %pds, ce qui affecte radicalement l'épaisseur de polymérisation. Les pertes de masse sont diminuées avec l'ajout de charges de SiC, passant de 63 %pds à 61,6 %pds et les retraits sont diminués, passant de 43 % à 37 %. Ces grandeurs restent toutefois très élevées. Il est observé aussi une amélioration de la résolution latérale de l'objet construit avec l'ajout de charges, ceci étant lié à l'absorption des UV par les fibres de SiC (Figure I-45b).

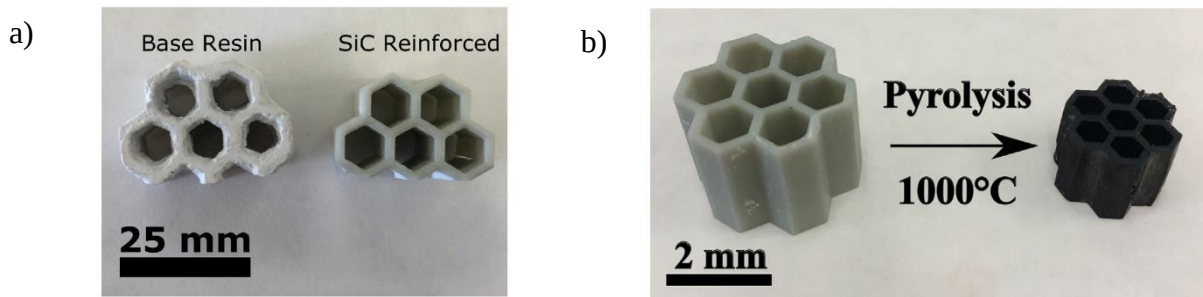


Figure I-45 : (a) Comparaison de la résolution latérale entre la résine de base et celle chargée à 0,5 %pds de fibres de SiC; (b) Pièce chargée en SiC avant et après pyrolyse à 1000°C sous argon [93]

I.7. CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique a permis de présenter de manière non exhaustive la céramique carbure de silicium. Les procédés de mise en forme conventionnels permettent d'atteindre un matériau dense, parfois à l'aide d'une infiltration par du silicium liquide. Les excellentes propriétés mécaniques et thermiques permettent à ce matériau de remplir une multitude de fonctions, cependant les géométries associées sont limitées par les procédés de mise en forme.

Les polymères pré-céramiques de type polysiloxanes et polycarbosilanes, précurseurs de céramiques SiOC et SiC, sont connus depuis plus de 40 ans. Ces deux catégories de polymères pré-céramiques peuvent posséder des comportements macroscopiques similaires (retrait géométrique, rendement céramique, aspect...). Cependant leur composition chimique initiale pilote l'évolution thermique de la céramique obtenue après conversion, estimée à l'aide des diagrammes ternaire de composition. Ainsi les taux de silicium, de carbone et d'oxygène initiaux sont les principaux paramètres qui régissent l'évolution thermique vers une composition céramique donnée. A haute température, on passe d'un matériau amorphe à une cristallisation partielle ou complète en SiC. Les propriétés mécaniques et thermiques sont alors pilotées à la fois par la microstructure et la composition chimique. On retrouve, par exemple des comportements mécaniques et thermiques proches de la silice pour les céramiques amorphes. A l'aide de traitements thermiques réalisés à plus haute température, les propriétés mécaniques, telles que la dureté, peuvent se rapprocher de celles du SiC polycristallin.

La fabrication de SiC massif en passant par une voie polymère pré-céramique nécessite un champ de compétences large. Il est nécessaire d'apporter une attention particulière aux traitements thermiques (réticulation et pyrolyse) pour obtenir des objets denses, de formes complexes et dépourvus de défauts.

Actuellement, la majorité des procédés de fabrication additive ont été évalués pour mettre en forme le SiC. Les procédés en voie poudre sont confrontés à des verrous concernant les états de surface et la densification du SiC. Les procédés de stéréolithographie font face, quant à eux, à des verrous concernant le taux de charge en poudre de SiC dans une résine photopolymérisable et à l'atteinte d'une haute densité relative. Des travaux exploratoires sur l'obtention de céramiques SiC par SLA et DLP à l'aide des polymères pré-céramiques ont été rapportés. Il semblerait que cette voie permette d'atteindre la composition chimique du carbure de silicium, sans passer par des étapes de frittage coûteux en temps et des températures élevées. Cependant les objets obtenus présentent des propriétés mécaniques, thermiques et des masses volumiques assez faibles (environ $2,5 \text{ g/cm}^3$ au maximum) par rapport à la cible du SiC ($3,1 \text{ g/cm}^3$).

Aucune étude ne concerne l'obtention de SiC polycristallin dense par stéréolithographie, tant le domaine reste encore très exploratoire et confronté à des verrous technologiques majeurs, tels qu'un faible taux de densité et/ou une perte de masse et des retrait importants lors de la conversion pouvant mener à des fissurations.

Chapitre II - Caractérisation de polymères pré-céramiques commerciaux conduisant à du SiC

Ce chapitre a pour objectif l'étude de polymères pré-céramiques commerciaux de type polysiloxane et polycarbosilane et de les comparer à plusieurs niveaux : leur nature, leur comportement à l'état polymère et leur aptitude à se convertir en céramique après traitement thermique. La première partie de ce chapitre se focalisera sur la description et la nature des polymères sélectionnés. La structure moléculaire et les propriétés de réticulation seront investiguées en détails. Leur comportement thermique jusqu'à 1000 °C, sous argon, sera étudié par analyse thermogravimétrique. Dans une seconde partie, les céramiques obtenues seront caractérisées finement au niveau de leur nature, de leur composition chimique et de leur microstructure.

Table des matières

II.1. Étude des propriétés des polymères pré-céramiques	58
II.1.i. Polymères pré-céramiques à l'état thermoplastique	58
II.1.i.a. Spécifications techniques des polymères commerciaux	58
II.1.i.b. Analyse de la structure des polymères par spectroscopie de RMN	60
(1) Analyses RMN de Silres MK.....	61
(2) Analyses RMN de Silres H62C	64
(3) Analyses RMN de SMP-10.....	71
II.1.ii. Étude de la réticulation thermique	77
II.1.ii.a. Analyse de la réticulation par ATD et DSC.....	77
II.1.ii.b. Analyse des polymères pré-céramiques par spectroscopie Infrarouge	80
II.1.iii. Etude de la décomposition thermique des polymères pré-céramiques	84
II.1.iii.a. Analyses thermogravimétriques.....	84
II.1.iii.b. Analyse des gaz par spectrométrie de masse	85
II.2. Etude des céramiques issues de la pyrolyse	88
II.2.i. Analyse de la cristallinité par diffraction des rayons X en fonction de la température de pyrolyse.....	88
II.2.ii. Analyse chimique des céramiques converties et calcul des phases	91
II.2.ii.a. Analyses IGA et ICP des céramiques pyrolysées	92
II.2.ii.b. Diagramme de phase ternaire.....	94
II.2.ii.c. Analyse des céramiques converties par spectroscopie Raman	96
II.2.iii. Analyse microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)	98
II.2.iii.a. Céramiques pyrolysées à 1400°C sous argon	98
II.2.iii.b. Céramiques pyrolysées à 1700 °C sous argon	102
II.3. Conclusions	110

II.1. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES POLYMERES PRE-CERAMIQUES

Les polymères pré-céramiques de type organosilicones comportent une multitude de sous-familles, mais ne sont pas tous disponibles commercialement. Dans cette étude, il a été choisi de se focaliser sur des polymères pré-céramiques de type polysiloxane et polycarbosilane, pour leur facilité d'approvisionnement. Les polysiloxanes commerciaux possèdent généralement un coût relativement faible (quelques centaines d'euros le kilo), contrairement aux polycarbosilanes (plusieurs milliers d'euros par kilo), ces derniers étant plus complexes à synthétiser et moins disponibles commercialement.

II.1.i. Polymères pré-céramiques à l'état commercial

II.1.i.a. Spécifications techniques des polymères commerciaux

Deux polysiloxanes ont été sélectionnés, Silres MK et Silres H62C, tous deux approvisionnés chez le fournisseur Wacker Chemie. Le polymère Silres MK a été largement étudié dans la littérature, contrairement au polymère Silres H62C. Le polycarbosilane SMP-10 du fournisseur Starfire Systems a été choisi pour sa pertinence vis-à-vis de certaines applications finales (aéronautique, spatial, électronique, militaire, protection balistique) et de sa facilité d'approvisionnement. Il a été étudié dans la littérature en le comparant à des polycarbosilanes synthétisés à l'échelle du laboratoire. Le Tableau II-1 liste les propriétés principales des polymères sélectionnés.

Tableau II-1 : Nature des trois polymères pré-céramiques étudiés, polysiloxanes Silres MK et Silres H62C, polycarbosilane SMP-10

Propriétés/Polymère	Silres MK	Silres H62C	SMP-10
Aspect	Solide (poudre)	Liquide	Liquide
Composition chimique	Polysiloxane à fonctions méthyle, méthoxy et alcool	Polysiloxane à fonctions méthyle, phényle, vinyle, silyle	Polycarbosilane à fonctions vinyle et silyle
Manipulation	A dissoudre dans un solvant	Facilement manipulable	Sensible à l'oxydation
Réticulation thermique	Sous air, par hydrolyse/condensation	Sous air, par hydrosilylation et polyaddition	Sous atmosphère inerte par hydrosilylation et polyaddition
Catalyseur thermique	Aucun	Complexe de platine [94] (pas de données sur la teneur)	Aucun

Le polymère pré-céramique Silres MK [95] est solide à température ambiante et est commercialisé sous la forme d'une poudre inhomogène en taille de particules (de 1 à 50 µm de diamètre, observation au microscope électronique à balayage). Silres MK est employé en tant que liant, généralement dans la préparation de mélanges contenant des pigments ou des charges céramiques (peintures, mastics, revêtements). Sa température de fusion de 60 °C permet d'utiliser des procédés de mise en forme usuels pour les thermoplastiques. Cependant sa viscosité élevée à l'état fondu (de 10 à 15 Pa.s) rend difficile son mélange avec des charges inorganiques pour la réalisation de matériaux composites, par exemple. Il est alors nécessaire de dissoudre le Silres MK dans un solvant pour moduler la viscosité des formulations. Les solvants organiques employés sont généralement le toluène, le tétrahydrofurane ou le xylène.

Le polymère Silres MK, réticulé thermiquement, conduit à un polymère thermodur et est employé pour des applications où les polymères thermoplastiques atteignent leurs limites. La réticulation permet d'améliorer les propriétés mécaniques (dureté), thermiques (augmentation de la température limite d'utilisation) et le rend stable dans le temps face aux UV environnants.

Ce polymère nécessite un catalyseur thermique pour améliorer la réticulation, tels que le triéthanolamine, l'acétate de tétrabutylammonium, le butoxyde de titane ou l'acétylacétonate d'aluminium. Ses fonctions méthoxy et alcool permettent une réticulation par hydrolyse et polycondensation. Ces fonctions peuvent aussi permettre de greffer des groupements fonctionnels pour améliorer certaines propriétés, comme l'adhérence à une surface pour réaliser des revêtements, par exemple. Une multitude d'applications sont possibles à l'état polymère réticulé, telles que la fabrication de composites de fibre de verre, de colles à propriétés diélectriques ou anti-feu. Un traitement thermique de ce polymère à haute température (~ 1000 °C), sous air, conduit à une céramique de type silice. Plus récemment des traitements thermiques entre 1000 et 1600 °C, sous atmosphère inerte, ont été rapportés dans la littérature [96], conduisant à une céramique d'oxycarbure de silicium.

Le polymère pré-céramique Silres H62C [97] est un polysiloxane liquide à température ambiante, thermodurcissable. Il contient initialement un catalyseur thermique à base de platine, couplé à un inhibiteur de radicaux [94]. Ce polymère possède des fonctions de réticulations vinyloxy et silyloxy permettant la réticulation par hydrosilylation/polyaddition. Il est employé dans des applications équivalentes au Silres MK mais présente de surcroît l'avantage d'être prêt à l'emploi, de par sa nature liquide. Le Silres H62C est sans solvant et la fiche technique du fournisseur indique une viscosité de 1 Pa.s, ce qui permet le dépôt sur un substrat ou bien l'imprégnation de structures poreuses. Il est à noter que ce polymère n'est pas couramment étudié seul mais plutôt en mélange [94,96,98,99].

Le polymère pré-céramique SMP-10 [100] est un polycarbosilane liquide à température ambiante, thermodurcissable. Son stockage et sa mise en œuvre requiert des précautions. Ce type de polymère absorbe l'humidité de l'air ambiant et peut alors s'oxyder. Un stockage sous atmosphère inerte et au congélateur (-10 °C) est nécessaire pour le conserver. Sa manipulation doit aussi être évitée en présence d'humidité. Sa réticulation thermique par hydrosilylation/polyaddition, entre 180 et 400 °C, doit s'effectuer sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation et donc l'incorporation d'oxygène dans la céramique finale après conversion. Ce polymère a été développé initialement pour l'obtention d'une céramique de type SiC in fine, avec un ratio stœchiométrique Si:C proche de 1. Sa très faible viscosité (0,04 – 1 Pa.s) permet l'obtention de revêtements en SiC après conversion, ou bien de le mélanger avec des charges pour réaliser des composites à matrice céramique par la technique *Polymer Infiltration Pyrolysis* (PIP). Cette technique se base sur le mélange d'une charge avec le polymère pré-céramique suivi d'une pyrolyse à haute température (850-1700 °C) sous atmosphère neutre. La conversion du polymère en céramique conduit à un matériau poreux. C'est pourquoi une succession d'étape d'infiltration sous vide et de pyrolyse sont nécessaires pour atteindre potentiellement un objet dense.

II.1.i.b. Analyse de la structure des polymères par spectroscopie de RMN

Les polymères pré-céramiques sélectionnés ont été étudiés par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cette technique permet d'exploiter des signaux issus des propriétés magnétiques des noyaux possédant un moment magnétique lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique et à un rayonnement électromagnétique. L'observation de ces signaux, dépendants du champ magnétique et des facteurs nucléaires, permet d'interpréter la structure moléculaire. Ainsi, on peut réaliser la RMN du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du silicium (^{29}Si) dans les polymères pré-céramiques et analyser leur structure (polymère linéaire ou hyperbranché). On peut également caractériser la présence des groupements fonctionnels (silyle, vinyle, silanol). La proportion des différentes fonctions sera quantifiée et permettra de comparer les différents polymères entre eux.

Les polymères pré-céramiques étudiés ont été caractérisés par RMN du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du silicium (^{29}Si) à l'aide d'un spectromètre RMN Bruker Avance III, à une fréquence de 400 MHz. Le détail des paramètres d'acquisition sont présentés dans l'Annexe 1. La caractérisation de l'environnement du ^{29}Si dans les polymères siloxanes et carbosilanes permet de quantifier la proportion de groupements constitutifs du polymère. On peut y retrouver jusqu'à quatre groupements distincts car le silicium peut posséder une à quatre liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène ou de carbone pour former respectivement les chaînes polysiloxanes ou polycarbosilanes. La RMN du proton et du carbone ^{13}C dans les polymères pré-céramiques permet quant à elle, de caractériser les groupements fonctionnels réticulables.

La Figure II-1 et le Tableau II-2 présentent les différents environnements pouvant être rencontrés dans les polysiloxanes, ainsi que le déplacement chimique du signal RMN correspondant. Dans les polysiloxanes, le groupement M (mono-fonctionnel) possède une seule liaison Si-O et c'est alors un groupement de bout de chaîne polymère. Le groupement D (di-fonctionnel) permet de qualifier si le polymère est linéaire. En effet, un polymère uniquement constitué de groupements D et M sera 100% linéaire. Plus la proportion de groupements M est élevée, moins la masse molaire moyenne de l'ensemble des chaînes polymères est élevée. Les groupements T (tri-fonctionnels) et Q (tétra-fonctionnels) ajoutent une dimension supplémentaire au polymère, on parle alors de caractère branché. Les déplacements chimiques du ^{29}Si associés aux différents environnements sont résumés dans le Tableau II-2.

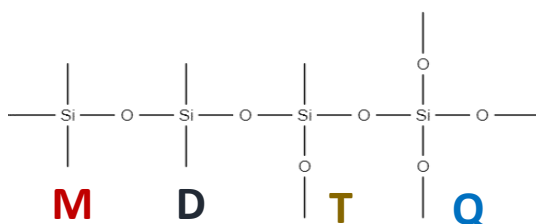


Figure II-1 : Configuration de l'atome de silicium dans un polymère polysiloxane

Tableau II-2 : Déplacements chimiques attendus en RMN du ^{29}Si , en fonction des groupements, dans une chaîne siloxane. Déplacement chimique exprimé en parties par million (ppm), correspondant à l'écart relatif de fréquence de vibration entre les atomes de silicium de l'échantillon et ceux de la référence de tétraméthylsilane (TMS)

Groupements	Déplacement chimique RMN du ^{29}Si dans les polysiloxanes
Monofonctionnel	$13 < \text{M} < -7$ ppm
Di-fonctionnel	$-11 < \text{D} < -38$ ppm
Tri-fonctionnel	$-50 < \text{T} < -90$ ppm
Quadri-fonctionnel	$-90 < \text{Q} < -130$ ppm

Tirée de la littérature, la Figure II-2 présente les déplacements chimiques attendus en RMN du proton, du ^{13}C et du ^{29}Si pour les principales fonctions réactives dans les polycarbosilanes. Quatre environnements du silicium sont répertoriés, en combinaison des substituants méthyle et silyle.

(a)	compd (R = Me ₃ SiCH ₂ -)			
	RSiH ₃	R ₂ SiH ₂	R ₃ SiH	R ₄ Si
	¹H NMR			
SiCH ₂ Si	-0.40	-0.26	-0.19	-0.11
Si-Me	0.02	0.07	0.10	0.14
Si-H	3.70	4.05	4.29	-
	¹³C NMR			
SiCH ₂ Si	-8.86	-1.25	3.39	8.58
Si-Me	-0.235	0.906	1.15	1.65
	²⁹Si NMR			
Si-H	-65.1	-38.7	-17.3	14.5
Si-Me	1.81	1.13	0.66	-0.54

(b)	Vinyl dans polycarbosilane	δ (ppm) ¹ H	δ (ppm) ¹³ C
	≡Si-CH ₂ -CH=CH ₂	1.7	19.5
	≡Si-CH ₂ -CH=CH ₂	5.8	133.91
	≡Si-CH ₂ -CH=CH ₂	4.9	115.74

Figure II-2 : Principaux déplacements chimiques (δ) de RMN du proton, du ^{13}C et du ^{29}Si des groupements fonctionnels dans les polycarbosilanes. (a) d'après [101] et (b) d'après [46,102–104]

(1) Analyses RMN de Silres MK

Le spectre RMN ^{29}Si du polysiloxane Silres MK est présenté Figure II-3. Les zones correspondant aux différents environnements du silicium sont représentées avec les lettres M, D, T et Q. On remarque qu'il n'y a pas d'unités M visibles dans les conditions de mesure, ce qui indique clairement que Silres MK possède une structure non linéaire. La faible intensité de la zone correspondant aux unités D confirme ce résultat. On retrouve alors un fort signal dans la zone des unités T, traduisant l'existence d'un réseau polymère hyperbranché. Dans la zone des unités Q, on retrouve uniquement l'intensité générée par le tube à essai en quartz. Dans ces conditions expérimentales, l'intégration des signaux montrent que les unités D à -19 ppm et les unités T entre -52 et -65 ppm représentent, respectivement, 1% et 99% de la structure du polymère. Il est à noter que le temps de relaxation entre chaque scan est de seulement 5 s. Cette durée s'est révélée non appropriée pour réaliser une analyse quantitative.

Un ensemble complexe de pics appartenant aux unités T est en fait observé. On peut différencier trois massifs : T₁ et T₂ entre -60 et -52 ppm et T₃ à -65 ppm. Dans nos conditions expérimentales, T₁ et T₂ contribuent pour 20,7% et T₃ pour environ 78,2% des unités T. Ces trois massifs peuvent correspondre aux groupements méthyl car, d'après la littérature, ces groupements se trouvent entre -55 et -65 ppm [105]. Les fonctions réactives alcool sont généralement observés à des déplacements chimiques plus faibles (-100 ppm), mais la contribution importante des unités Q impacte probablement les observations.

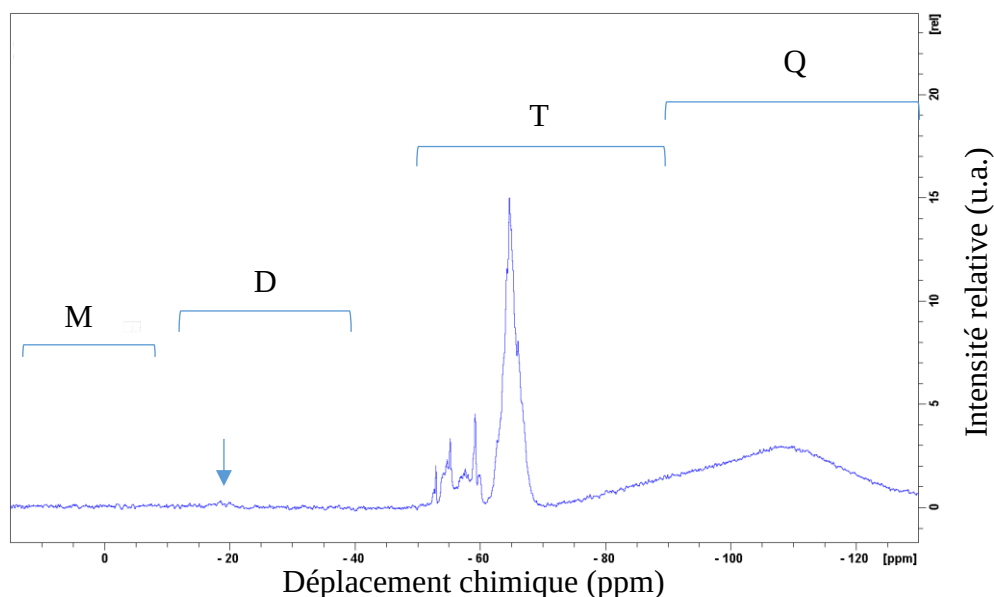


Figure II-3 : Spectres RMN ^{29}Si mesuré pour le polysiloxane Silres MK, à 500 mg/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 successifs de 5 s, à partir de 1024 scans successifs. Zones M, D, T et Q correspondant aux différentes unités de silicium présentes dans le polymère et le tube à essai en quartz

Le spectre RMN ^1H du polymère Silres MK est présenté Figure II-4. Quatre massifs principaux sont détectés. Le massif (a), le plus intense, correspond à plus de 91 % des protons. Ce massif pourrait correspondre aux groupements méthyl dans les groupements T. Pour le vérifier, une analyse HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (Heteronuclear single quantum correlation), ainsi qu'une analyse DEPT 135° (Distortionless enhancement by polarization transfert) permettraient de déterminer, respectivement, la corrélation entre protons et carbone, ainsi que la nature du groupement ($-\text{CH}_2-$, CH_3 ou CH). L'analyse DEPT permet de déterminer la multiplicité de l'atome de carbone en substitution avec l'hydrogène. Une analyse DEPT 135° donnera un signal négatif pour le groupement CH_2 et des signaux positifs pour les groupements CH et CH_3 . Les carbones quaternaires sont masqués par cette expérience. Une autre approche complémentaire serait de réaliser une analyse HMBC $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ (Heteronuclear multiple bond correlation), ce qui permettrait de déterminer la corrélation du couplage longue distance entre protons du groupement méthyl et du groupement silicium.

Des fonctions de réticulation méthoxy ou éthoxy silane sont attendues. La simulation des déplacements chimiques de ces fonctions (à 3,8 ppm, Tableau II-3) ne correspond pas exactement aux observations de la Figure II-4. Cependant, si on attribue le massif (b) aux protons de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et le massif (c) aux protons de $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, les intégrales sont en accords avec les ratios respectifs 3/5 et 2/5. On peut alors considérer que le massif (d) correspondrait à une fonction méthoxy, car les protons $-\text{O}-\text{CH}_3$ sont fortement déblindés par la liaison avec l'oxygène.

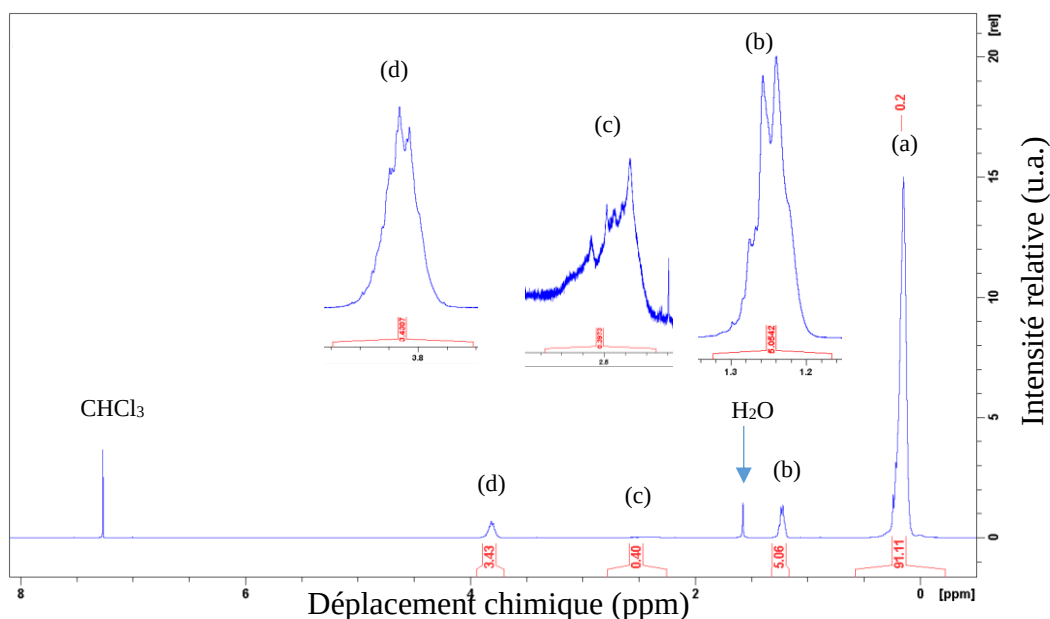


Figure II-4 : Spectre RMN ^1H mesuré pour le polysiloxane Silres MK, à 25 mg/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 3 s, à partir de 256 scans successifs. Protons équivalents (a) des groupements méthyl à 0,2 ppm ; (b) et (c) des groupements $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ respectivement, à 1,3 et 2,4 ppm et (d) du groupement $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ à 3,8 ppm

Tableau II-3 : Déplacement chimique simulé des fonctions méthoxy silane et éthoxy silane [106]

Fonction / Déplacement chimique (ppm)	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$
$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	2,98	-
$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,32	3,37

La quantification des fonctions réactives dans Silres MK sont résumées dans le Tableau II-4. La majorité des protons correspondent au groupement méthyl (89,6 %). Les fonctions de réticulation principales sont des fonctions éthoxy et représentent 5 % des fonctions du polymère. Les fonctions méthoxy sont présentes en très faible proportion, estimées à 0,4 %.

Tableau II-4 : Analyse quantitative des protons et des groupements fonctionnels dans Silres MK d'après l'intégration des pics dans la RMN ^1H

Fonction	% des protons totaux	% des fonctions
$\text{Si}-\text{CH}_3$	91,1	95
$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	0,4	0,4
$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3,4	5,0
$\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	5,1	

A partir des analyses RMN ^{29}Si de Silres MK, on en déduit que le polymère est hyperbranché, avec une majorité d'unités T (Figure II-3). Les structures proposées dans la littérature sont de type désordonnées, cage ou échelle (Figure II-5, [107]) et sont compatibles avec le fait qu'il existe majoritairement des unités T.

Une analyse RMN ^{29}Si en écho de spin permettrait de s'affranchir de la contribution du tube à essai en quartz (unités Q) et d'observer uniquement la contribution du polymère. Cette méthode est décrite dans l'Annexe 2 et a été utilisée pour l'étude des autres polymères pré-céramiques. Cette mesure sur Silres MK n'a pas été réalisée car les signaux des massifs T et Q semblent suffisamment séparés. Cependant il pourrait exister des unités Q en faible proportions dans Silres MK.

Les observations en RMN ^1H ont permis de quantifier les fonctions réactives. Les fonctions hydrolysables représentent seulement 5,4 % des fonctions du polymère. Il est probable que des fonctions alcool soient présentes, cependant les protons sont labiles et s'échangent avec le deutérium présent dans le solvant (CDCl_3) et ne sont donc pas observables par RMN ^1H .

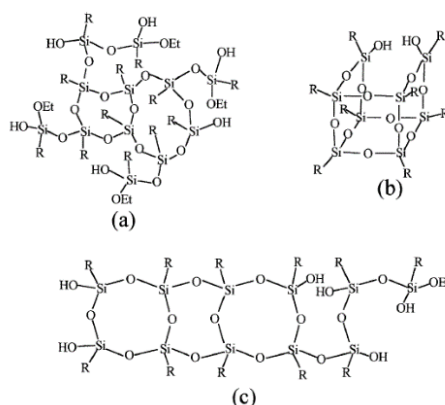


Figure II-5 : Structures hypothétiques des polysiloxanes étudiés dans la littérature, dont la Silres MK [107]. (a) Structure aléatoire, (b) structure en cage, (c) structure en échelle. Les groupements R correspondent à des groupements méthyl, méthoxy et éthoxy

(2) Analyses RMN de Silres H62C

Silres H62C est décrit comme étant un polymère de type *methylphenylvinylhydrogen* siloxane. On s'attend alors à la présence de fonctions méthyle, phényle, silyle et vinyle. Cependant, à ce jour, sa structure et la proportion des différentes fonctions ne sont pas connues. Les analyses par RMN permettent donc de définir la structure globale de ce polymère et la position des fonctions attendues.

Le spectre RMN ^{29}Si du polysiloxane Silres H62C est présenté Figure II-6. Les différents groupements de la chaîne polymère siloxane sont identifiés à l'aide du Tableau II-2. La mesure en écho de spin permet de s'affranchir de la contribution du tube à essai en quartz, du fait de la relaxation de la phase solide qui est beaucoup plus rapide que celle de la phase liquide (voir Annexe 1).

Les résultats montrent qu'une grande partie du signal correspond à des unités M, avec une proportion égale à 22,4 %. Les unités D de chaînes linéaires participent pour 32,1 % du signal et les unités T pour 45,5 %. Les proportions importantes d'unités D et M témoignent d'un polymère relativement linéaire. La prépondérance d'unités T permet cependant de dire que le

polymère est ramifié. Ce massif T étant situé entre -75 et -81 ppm, cela traduit la présence de groupements phényle [105], ce qui est en accord avec les groupements attendus. Cependant, une deuxième population minoritaire est présente, avec un massif complexe positionné entre -63 et -73 ppm. Celui-ci pourrait correspondre à la présence de substituants méthyle [105].

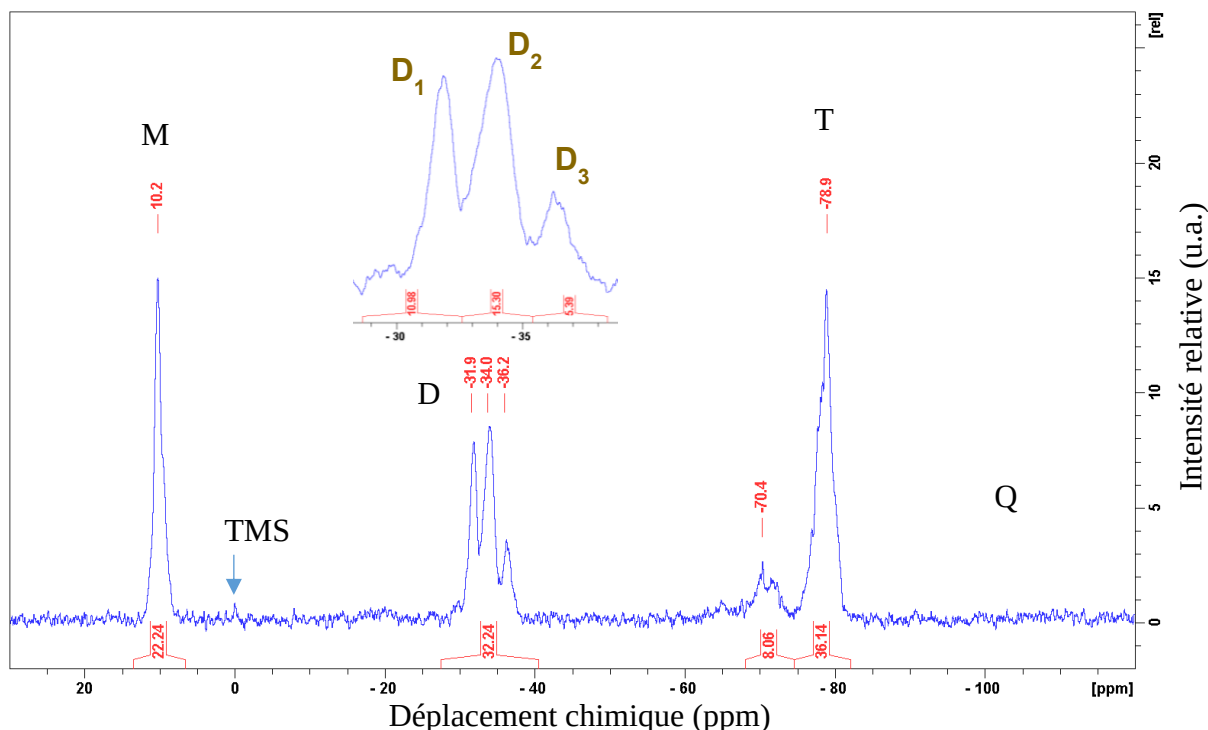


Figure II-6 : Spectre RMN ^{29}Si mesuré pour le polysiloxane Silres H62C, à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D_1 de 225 s, à partir de 128 scans successifs avec une acquisition en écho de spin. Pas de signal pour le massif Q; Massifs T et son épaulement centrés respectivement à -78,9 et -70,4 ppm; Massif D constitué de D_1 , D_2 et D_3 centrés respectivement à -31,8, -34,0 et -36,2 ppm; Référence TMS étalonné à 0 ppm; Massif M centré à 10,2 ppm

Trois populations sont observées dans le massif des unités D (zoom de la Figure II-6), respectivement positionnées à -31,8 ppm (D_1), -34,0 ppm (D_2) et -36,2 ppm (D_3). Les principaux groupements observés dans les unités D, ainsi que leurs déplacements chimiques respectifs sont répertoriés dans le Tableau II-5. Ces données proviennent du guide pratique d'analyse RMN des siloxanes [105]. Les trois populations d'unités D pourraient alors correspondre à des atomes de silicium liés à des groupements méthyle et hydrogène car elles sont situées autour de -35 ppm.

Tableau II-5 : Déplacement chimiques attendus des groupements fonctionnels dans les unités D, d'après [105]

Groupements R_1 / R_2 dans unités D	Déplacement chimique attendu (ppm)
Méthyle / Méthyle	-17 à -22
Cl / Cl	-73
Méthyle / H	-35
Méthyle / OH	-55
Phényle / OH	-70
Phényle / Phényle	-42

L'analyse RMN du ^{29}Si ne suffit pas à déterminer la nature des groupements fonctionnels, ni leur position dans les unités. L'analyse RMN des protons de Silres H62C est présentée Figure II-7. On y observe six massifs, notés de (a) à (f). Les massifs (a) et (f) sont majoritaires et représentent respectivement 52,5% et 37,7% des protons du polymère. Le massif (a) correspond aux protons des groupements méthyle ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$) et le massif (f) correspond aux protons aromatiques.

Les pics (b), (c), (d) et (e) seront attribués aux autres groupements. Les protons attendus sont ceux de la fonction vinyle, avec deux environnements ($-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ et $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), et ceux de la fonction silyl.

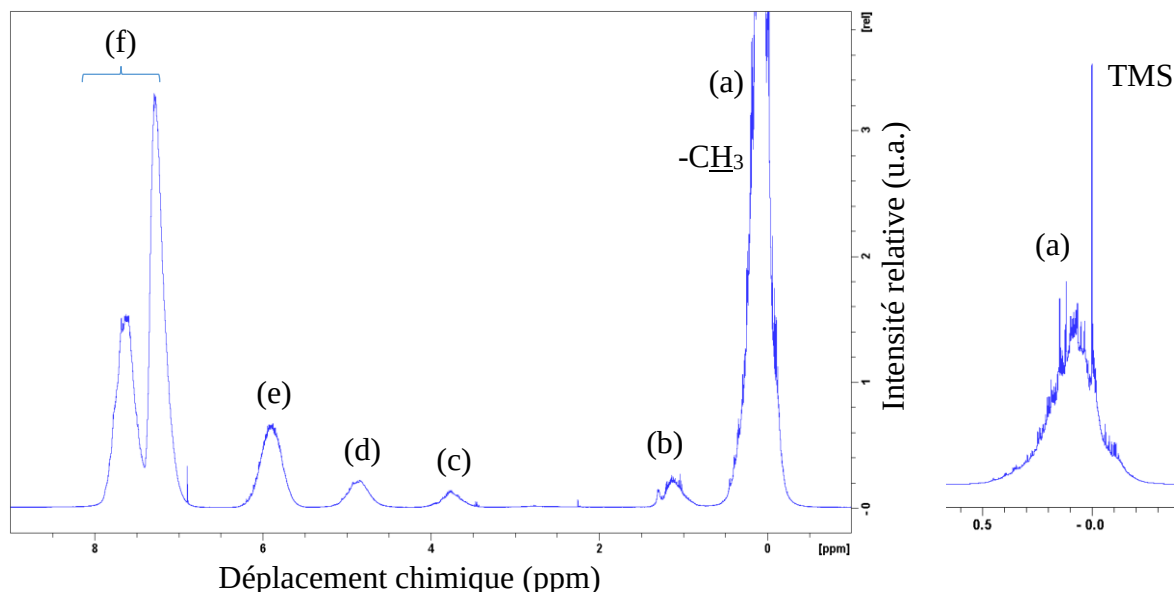


Figure II-7 : Analyse RMN du ^1H mesurée pour le polysiloxane Silres H62C, à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 3 s, à partir de 100 scans successifs. Protons équivalents (a) des groupements méthyle centré à 0,1 ppm ; (b), (c), (d), (e) pics centrés respectivement à 1,1; 3,7; 4,8; 5,9 ppm et (f) massif complexe de pics centrés à 7,3 et 7,5 ppm attribué aux protons aromatiques

Les analyses par RMN du ^{13}C de Silres H62C sont présentées Figure II-8. Une analyse classique en ^{13}C et une analyse en DEPT 135° (*Distortionless enhancement by polarization transfert*) ont été effectuées. La comparaison de la RMN ^{13}C et de l'expérience DEPT 135° est présentée Figure II-8. Trois massifs sont observés. Le massif (1) correspond aux carbones sp^2 . Les pics positifs dans le massif (1) correspondent aux carbones $-\underline{\text{CH}}=$ ayant une double liaison et liés à un seul atome d'hydrogène. Ce sont les carbones aromatiques ainsi que les carbones $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ de la fonction vinyle. A 134 ppm, on observe un signal négatif, associé à un groupement CH_2 , ce qui correspond au carbone ($-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$) de la fonction vinyle.

Dans le massif (2), on observe un pic à 58,6 ppm associé à un signal négatif en DEPT 135 : il s'agit donc du carbone d'un pont méthylène ($-\underline{\text{CH}}_2-$). Cependant ce pic possède un déplacement chimique relativement élevé et ne correspond donc pas au groupement $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ de la fonction vinyle. Il peut s'agir d'une chaîne carbonée déblindée par la présence d'un atome d'oxygène.

Le massif (3) possède trois larges pics autour de 0 ppm attribués aux groupements méthyle. Un pic situé à 18,1 ppm correspond aussi à un groupement méthyle cependant ce groupement est fortement déblindé.

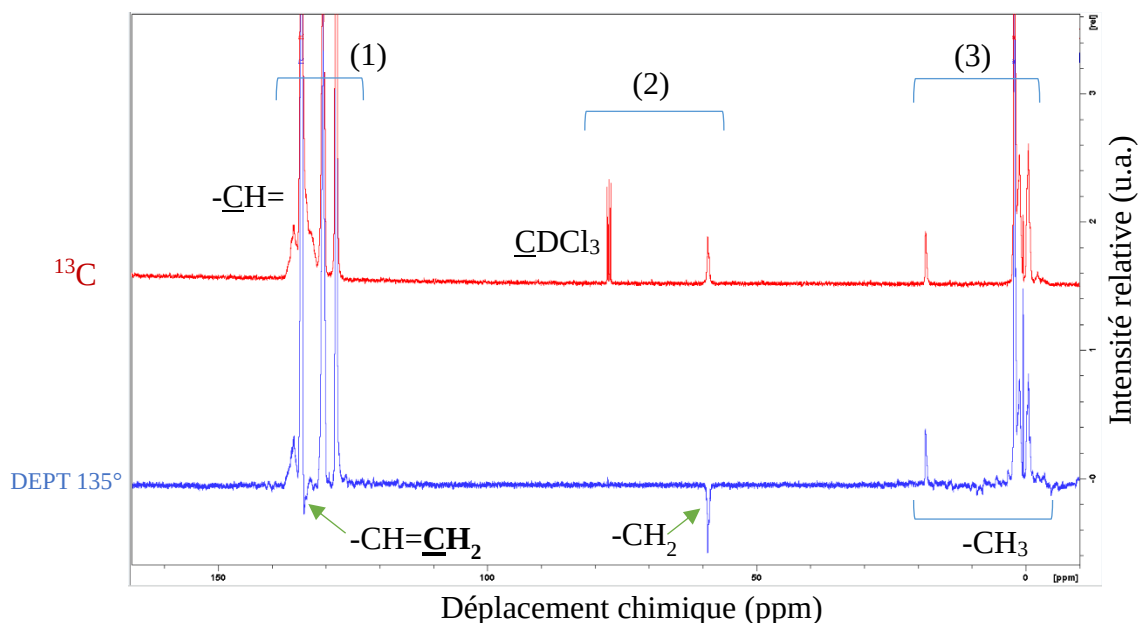


Figure II-8 : Analyse RMN ^{13}C (en rouge) et DEPT 135 (en bleu) mesurée pour le polysiloxane Silres H62C, à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation $D1$ de 2 s, à partir de 1024 scans successifs. Massif (1) correspondant aux carbones sp^2 des groupements aromatiques et vinyloxy, pic négatif en DEPT 135° à 134 ppm correspondant au carbone sp^2 portant deux atomes d'hydrogène ; (2) triplet correspondant au carbone quaternaire du solvant situé à 76,9 ppm et pic correspondant à un groupement CH_2 déblindé situé à 58,6 ppm ; (3) Massif attribué aux groupements méthyle dont un pic situé à 18,1 ppm associé à un déblindage

Pour attribuer tous les massifs, des analyses RMN supplémentaires ont été effectuées. L'analyse en RMN 2D (HSQC) s'appuie sur la corrélation des spins nucléaires de deux espèces atomiques. Deux expérimentations de ce type ont donc été réalisées en utilisant la corrélation entre $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ (Figure II-9) et $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ (Figure II-11). Les paramètres d'acquisition sont détaillés en Annexe 1.

Le massif (a) est en adéquation avec l'interprétation effectuée plus haut impliquant une corrélation entre protons et carbone du méthyle (Figure II-9). Le massif (b) correspond aussi à des groupements $-\text{CH}_3$, il est corrélé au pic à 18,1 ppm de la zone (3). Leur déplacement chimique plus élevé indique la présence d'un environnement électronique différent. Le pic de la zone (2) à 58,7 ppm qui est négatif en DEPT 135° correspond à un groupement CH_2 et est corrélé au massif (c). Ce groupement fortement déblindé, est potentiellement relié à un atome d'oxygène. Il pourrait alors s'agir d'un groupement éthoxy ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Une simulation RMN ^1C et ^{13}C a été effectuée sur une molécule simplifiée, à l'aide de l'utilitaire en ligne NMRDB [106]. Les résultats sont présentés Figure II-10 et rassemble les déplacements chimiques simulés ainsi que les données mesurées. Les déplacements chimiques semblent concorder, ce qui pourrait valider la présence de la fonction éthoxy.

Quant à lui, le massif (d) n'est pas corrélé à du carbone. Il pourrait donc correspondre aux protons de la fonction silyle. De ce fait, à ce stade, tous les groupements attendus ont été attribués dans les spectres du proton et du carbone.

On observe une corrélation entre le massif (1) des carbones possédant une double liaison, avec le massif (e) positionné à 6 ppm. On confirme alors que ce massif correspond aux protons $-\text{CH}=\text{CH}_2$ de la fonction vinyloxy.

On retrouve bien la corrélation entre les protons aromatiques du massif (f) et les carbones aromatiques du massif (1). Il existe aussi une corrélation entre le carbone $-\text{CH}=\text{CH}_2$ du massif (1) et le massif (f). On peut donc conclure que le massif (f) inclut trois pics, dont deux pour les

protons aromatiques (f_2 et f_3) et un pour les protons de la fonction vinyle (f_1). La quantification des fonctions vinyles peut être réalisée en soustrayant au massif (f) deux fois la contribution du pic (e), qui représente 1/3 des protons de cette fonction. Pour confirmer cette méthode, une déconvolution du massif (f) puis une quantification ont été effectués (Annexe 2).

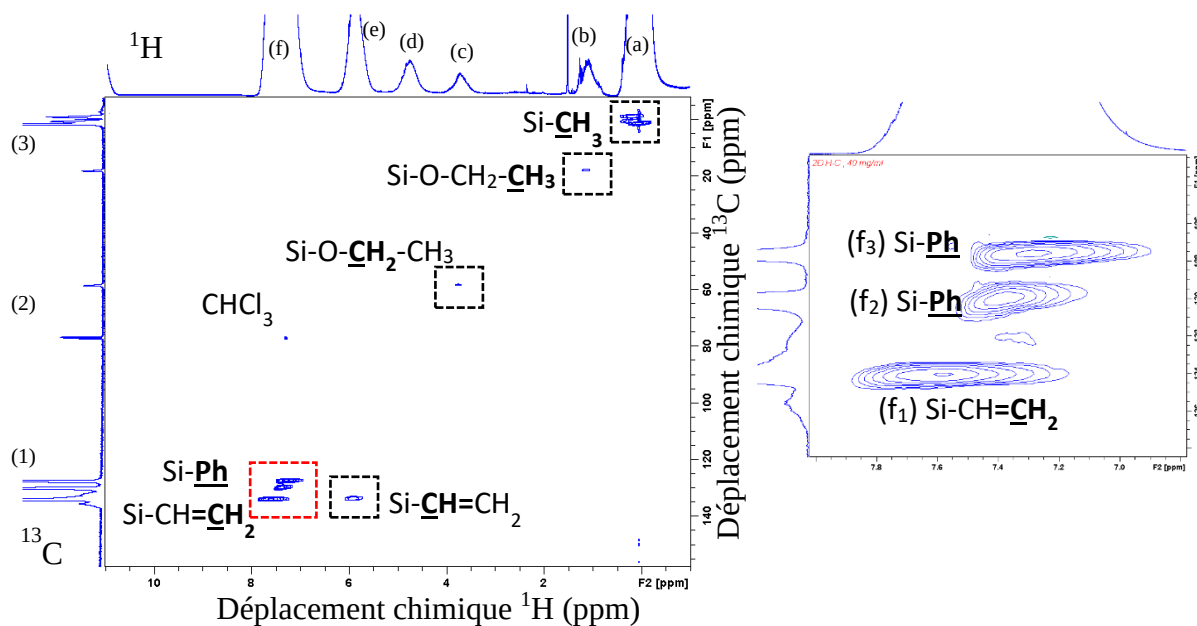
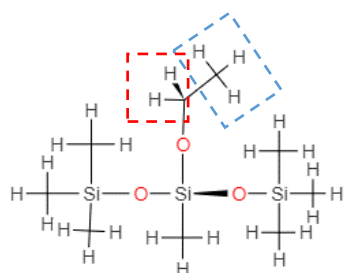


Figure II-9 : Analyse RMN 2D $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ mesurée pour le polysiloxane Silres H62C, à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 1,5 s, à partir de 2 scans successifs ; Zoom de la zone encadrée en rouge correspondant aux protons et carbone aromatiques.



Groupement	^1H (ppm)		^{13}C (ppm)	
	Simulé	Mesuré	Simulé	Mesuré
-Si-O-CH ₂ -CH ₃	1,32	1,30	18,3	18,1
-Si-O-CH ₂ -CH ₃	3,37	3,76	58,4	58,6

Figure II-10 : Comparaison des déplacements chimiques mesurés et simulés inhérents à la présence d'un groupement éthoxy dans le polymère Silres H62C.

Pour aller plus loin et comprendre où sont placées les fonctions réactives par rapport à la configuration de la chaîne polymère, des analyses en RMN 2D $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ (HSQC) ont été réalisées et elles sont représentées en bleu sur la Figure II-11. Cela permet d'observer la corrélation du couplage entre proton et silicium au premier ordre (^1J). On observe alors principalement la corrélation entre le massif (d) et les unités D de la chaîne siloxane. Cela montre qu'un couplage ^1J est présent entre un proton et un atome de ^{29}Si . Les fonctions silyles (-Si-H) sont alors exclusivement portées par des atomes de silicium bivalents (unités D). Les données tracées en rouge correspondent à une analyse HMBC c'est-à-dire la corrélation du couplage protons et silicium à longue distance (de ^2J à ^4J). On observe des taches de corrélations importantes entre le massif (a) des protons méthyle et les unités M et D. Les bouts de chaîne polymère sont alors constitués de fonctions tri-méthyle. De plus, on observe une faible corrélation entre le pic (e) et les unités D. Les fonctions vinyles sont alors situés sur des unités D et en face de groupements méthyles. Pour finir, on observe une tache de corrélation entre le massif (f) et les unités T (encadré en pointillés). Ceci montre que les groupements phényles sont exclusivement situés sur les unités T.

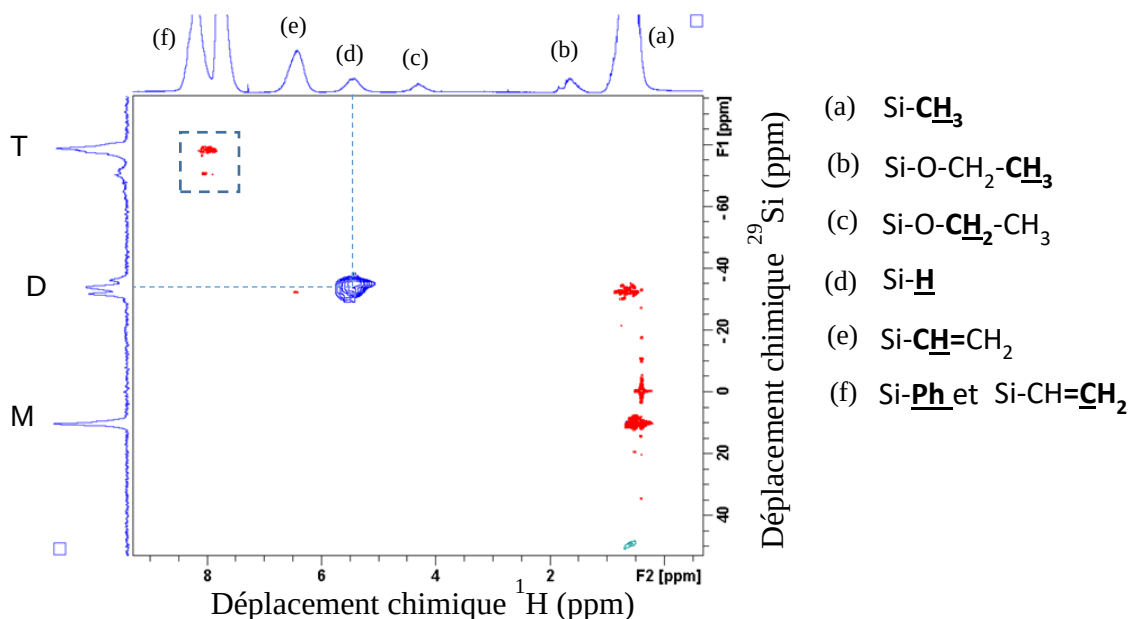


Figure II-11 : Analyse RMN 2D $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$, Représentation de la corrélation courte distance (HSQC, en bleu) et longue distance (HMBC, en rouge) mesuré pour le polysiloxane Silres H62C, à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 2 s, à partir de 4 scans successifs et utilisation de la constante de couplage $^1J_{\text{Si-H}} = 250$ Hz.
Résumé des attributions des protons (a) à (f)

Tous les pics en RMN ^1H et ^{13}C ont maintenant été attribués. La quantification des fonctions réactives est possible uniquement sur le spectre RMN ^1H , car cette expérience est quantitative contrairement à l'expérience en ^{13}C , au regard des conditions expérimentales utilisées. Les proportions des unités constitutives du polymère et des protons de Silres H62C ont été quantifiées à partir des RMN ^{29}Si et ^1H (Tableau II-6). La quantification du pic relatif au groupement (f_1) est réalisée en multipliant par deux la proportion inhérente au groupement (e), en accord avec les proportions relatives du nombre de protons, respectivement 1/3 et 2/3. Le massif (f) représente 37,7% des protons totaux. A cela est soustraite l'estimation du pic lié au groupement (f_1) pour évaluer la contribution des protons aromatiques relatifs aux groupements (f_2) et (f_3). La quatrième colonne du Tableau II-6 représente les proportions des groupements fonctionnels dans le polymère. Ce calcul est effectué en divisant les chiffres de la troisième colonne du Tableau II-6 par le nombre de protons présents dans chaque fonction, puis en normalisant les résultats en pourcents.

Tableau II-6 : Analyse quantitative des protons et des groupements fonctionnels dans Silres H62C d'après l'intégration des pics dans la RMN ^{29}Si et la RMN ^1H

	% RMN ^{29}Si	% des ^1H totaux	% des groupements
M	22,4	-	-
D	32,4	-	-
T	45,5	-	-
(a) $-\text{CH}_3$ et triméthyl	-	52,5	56,9
(b) $\text{Si-O-CH}_2-\text{CH}_3$	-	1,48	1,32
(c) $\text{Si-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-	0,550	
(d) Silyl	-	1,55	5,04
(e) $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	6,27	20,4
(f ₁) $\text{Si-CH}=\text{CH}_2$	-	12,5	
(f ₂) Phényle	-	25,4	16,3
(f ₃) Phényle	-		

Il ressort donc que le polymère Silres H62C est un polysiloxane possédant une proportion importante de bouts de chaîne (M) et d'unités de type D, respectivement 21,8 % et 31,5 %. Cela en fait un polymère relativement linéaire, mais possédant toutefois une part non négligeable de ramifications (46,7 %). On retrouve uniquement des groupements méthyles en bout de chaîne dans les unités M. La proportion de fonctions vinyles et silyles sont, respectivement, estimées à 20,4 % et 5 %, ces fonctions étant positionnées dans les unités D. Une proportion importante de groupements phényle (16,3 %) sont situés dans les unités T. La présence de fonctions éthoxy n'était théoriquement pas attendue. Cependant, si elles sont bien présentes elles ne représentent que 1,32 % de toutes les fonctions. Elles peuvent être situées en bout de chaîne ou bien participer à une unité T, ce qui rend l'unité linéaire et non branchée.

Ces analyses RMN permettent de proposer une structure pour le polymère Silres H62C. Celle-ci est visible sur la Figure II-12.

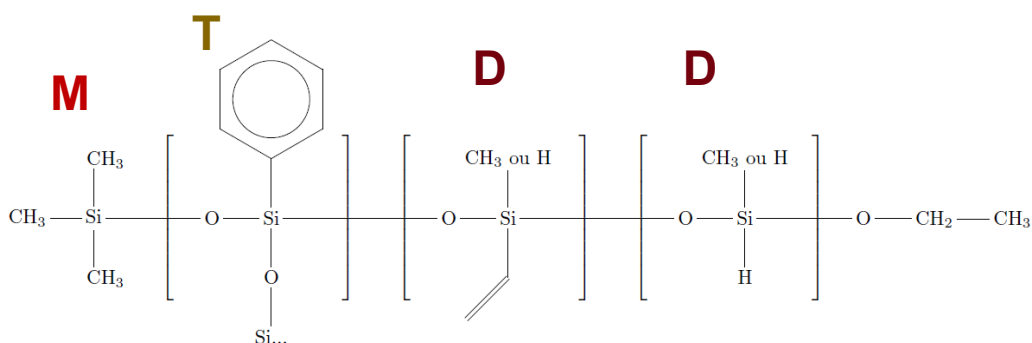


Figure II-12 : Structure possible de Silres H62C d'après les résultats de RMN

(3) Analyses RMN de SMP-10

L'analyse par RMN de SMP-10 peut être réalisée par la même approche que celle développée précédemment pour Silres H62C. L'observation des différents environnements entre Si et C par la RMN du ^{29}Si permet de comprendre la structure globale du polymère. Ensuite les RMN du ^1H et du ^{13}C permettent de déterminer localement la nature des fonctions. Pour finir, la RMN 2D permet de corréler les différentes informations et de déduire la position des fonctions réactives. Dans SMP-10, on s'attend à observer les mêmes groupements fonctionnels que dans Silres H62C, c'est-à-dire des groupements méthyle, phényle, vinyle et silyle.

La Figure II-13 présente la RMN du ^{29}Si de SMP-10. L'acquisition a été réalisée en écho de spin, pour s'affranchir là encore de la contribution du quartz entre -90 et -130 ppm. On observe trois massifs, respectivement positionnés à -70,7 ppm, à -42 ppm et à -20 ppm. Ces trois massifs correspondent avec les données de la littérature (Figure II-2) et sont caractérisés par des déplacements chimiques de -65,1 ppm (R_3SiH), -38,7 ppm (R_2SiH_2) et -17,3 ppm (R_3SiH) pour les différents substituants.

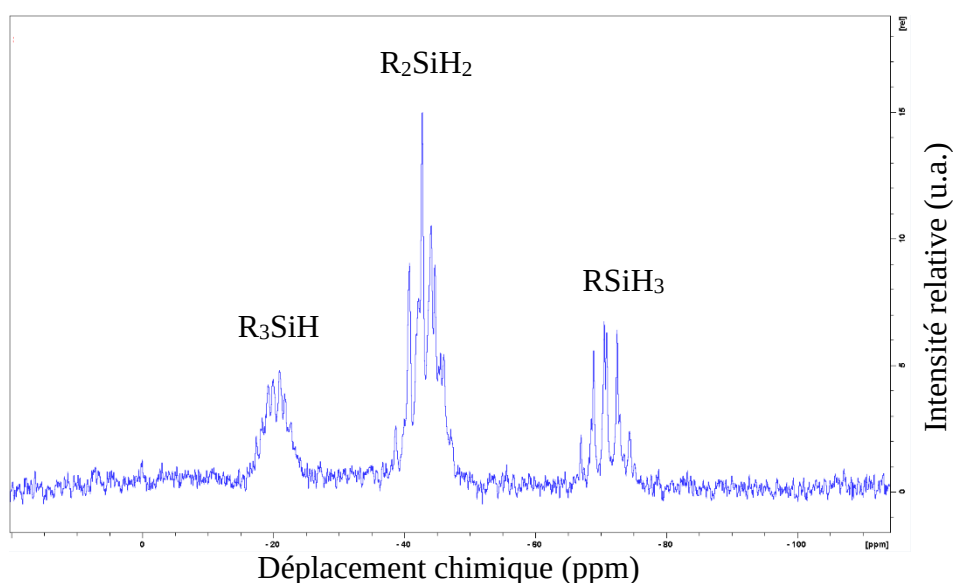


Figure II-13 : Spectre RMN de ^{29}Si en écho de spin mesuré pour le polycarbosilane SMP-10 à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 200 s, $d_{16} = 15$ ms, à partir de 32 scans successifs.

La Figure II-14 présente l'analyse RMN ^1H pour SMP-10. Le spectre comporte plusieurs massifs allant de (a) à (f). Le massif (a) présente un pic majoritaire positionné à 0,08 ppm et un pic plus faible à 0,25 ppm. Le pic le plus intense correspond aux protons de la chaîne polycarbosilane ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_2-\text{Si}$). Le second pic positionné à 0,25 ppm pourrait correspondre à la présence de groupements éthyle ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$), cependant le signal des protons de $-\text{CH}_3$ devrait se retrouver aux environs de 1 ppm mais est en l'occasion absent. En effet, on observe seulement un faible signal positionné à 0,8 ppm, ce qui laisse penser que la présence de $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ est largement minoritaire.

On s'attend à la présence de fonctions vinyle. Le pic le plus intense du massif (b) est positionné à 1,75 ppm et, d'après la littérature (Figure II-2, Table II), il pourrait correspondre aux protons de $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Les autres pics associés à la fonction vinyle sont présents, avec le multiplet (d) positionné à 4,95 ppm et le multiplet (e) positionné à 5,85 ppm. Les ratios des intégrales de

chacun des pics attribués à la fonction vinyle concordent avec les proportions relatives des protons. Les données de ces quantifications sont présentées par la suite.

D'après la littérature, les pics du massif (c) positionnés entre 3,4 ppm et 4,5 ppm correspondraient aux protons de la fonction silyle Si-H_x (avec $x = 3, 2$ ou 1). Ce massif a été subdivisé en quatre pics principaux, respectivement positionnés à 4,20 ppm (c_1), 4,00 ppm (c_2), 3,70 ppm (c_3) et 3,48 ppm (c_4). Une correspondance au plus juste avec la Table I de la Figure II-2 permet d'attribuer respectivement les pics (c_1), (c_2) et (c_3) aux unités R_3SiH , R_2SiH_2 et RSiH_3 . Quant à lui, le pic (c_4) ne semble pas être attribuable à une fonction silyle.

Les protons aromatiques sont généralement observés pour un positionnement à 7 ppm [102]. Un pic de faible intensité est observé dans la zone (f) à 7,3 ppm, mais correspond plus probablement à la présence de chloroforme non deutéré qui est une impureté dans le solvant. Un pic de faible intensité est aussi observé aux alentours de 7 ppm et pourrait correspondre à une fonction aromatique. Cependant son intensité est très faible, indiquant qu'il s'agit d'impuretés.

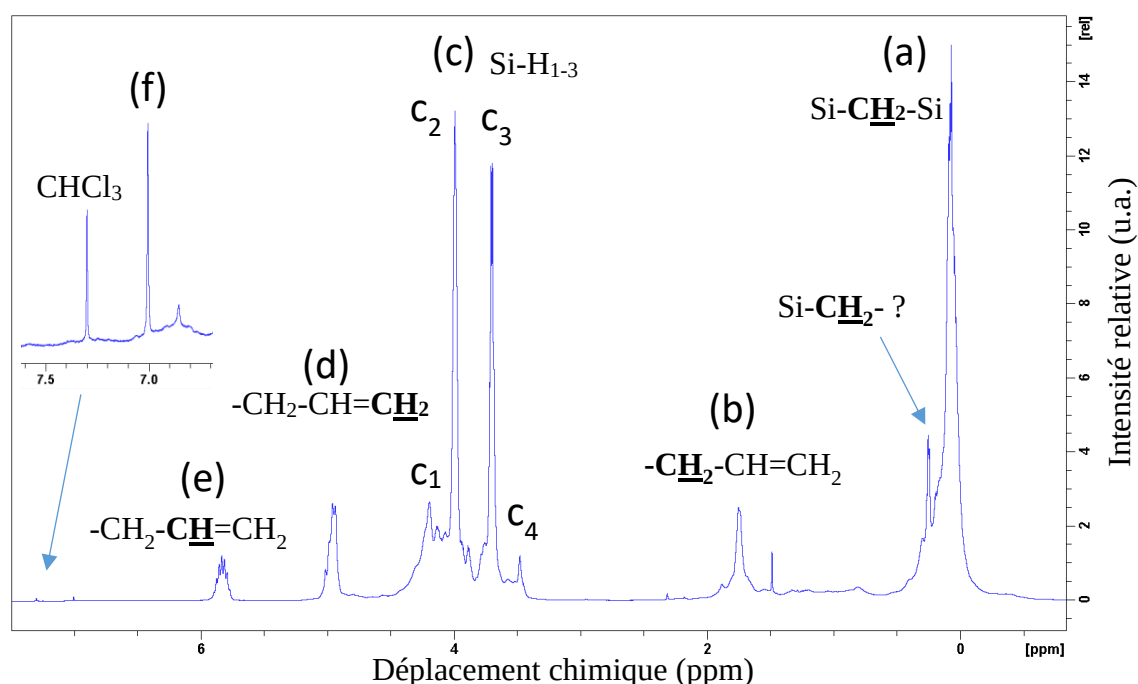


Figure II-14 : Analyse RMN du proton mesurée pour le polycarbosilane SMP-10 à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 3 s, à partir de 64 scans successifs

Les spectres des analyses RMN du ^{13}C et de l'expérience DEPT 135° sont présentés Figure II-15. Le spectre en bleu présente un massif complexe noté (1) et qui est attribué aux différents environnements du groupement méthyle ($\text{Si-CH}_2\text{-Si}$) dans la chaîne polymère. L'attribution est validée par l'observation de pics négatifs dans l'expérience DEPT 135° . Comme décrit dans la littérature (Figure II-2), une très bonne correspondance est observée entre les carbones constitutifs de la fonction vinyle et les massifs (2) (4) et (5). Ce résultat est confirmé avec l'analyse RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, visible Figure II-16, dans laquelle on observe des taches de corrélation entre les pics (b) et (2), (d) et (4) et (e) et (5). Dans le massif (3), on observe trois pics. Le premier positionné à 50,5 ppm reste positif en mode DEPT 135° et peut correspondre à un groupement $-\text{CH}_3$ ou à un groupement $-\text{CH}$. Les pics positionnés à 62,2 ppm et 67,8 ppm correspondent à des groupements $-\text{CH}_2$ car ils sont négatifs en mode DEPT 135° .

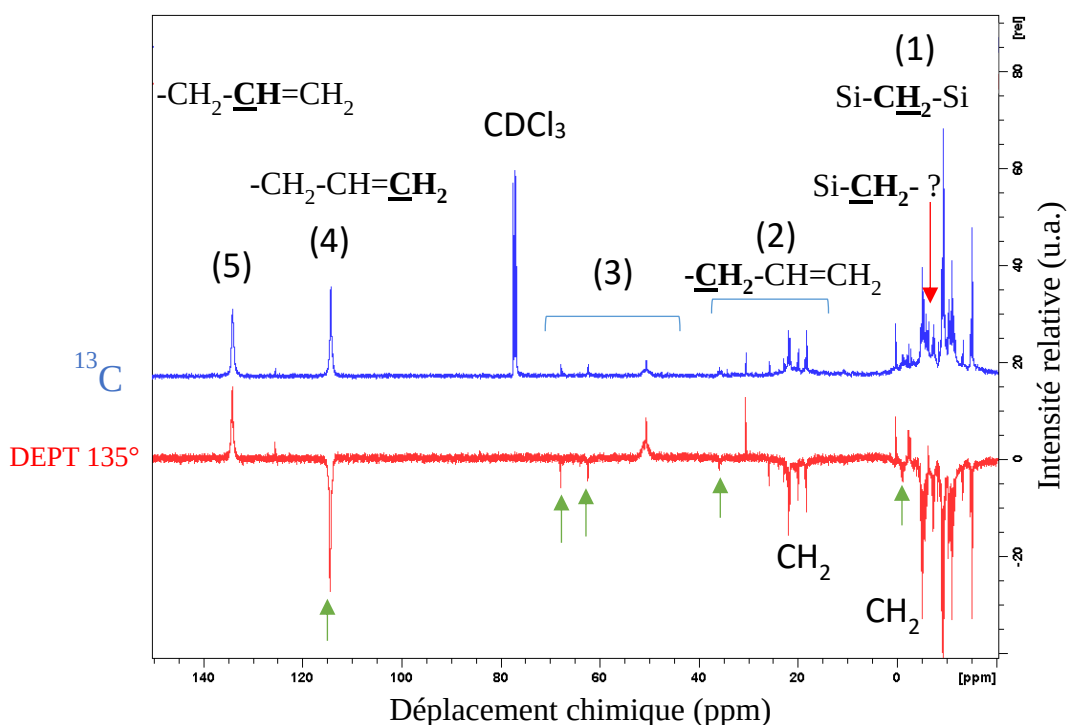


Figure II-15 : Analyse RMN ^{13}C (en bleu) et DEPT 135° (en rouge) mesurées pour le polycarbosilane SMP-10 à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation D1 de 5 s, à partir de 1024 scans successifs. Flèches vertes indiquant les groupements $-\text{CH}_2$

Sur la Figure II-16 sont présentés les résultats de la RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) de SMP-10. Par ailleurs, l'attribution des pics associés à la fonction vinyle a été réalisée ci-dessus. On observe une corrélation entre les massifs (1) et (a), ce qui confirme l'attribution concernant les groupements $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ de la chaîne polymère. On observe une absence de corrélation entre les pics (c_1), (c_2), et (c_3) avec des atomes de carbone, ce qui montre que ces pics correspondent aux fonctions silyle, comme prédit par l'analyse du spectre RMN ^1H rapportée précédemment. Ceci montre aussi que les fonctions silyle sont probablement de trois natures. De plus, on constate que le pic (c_4) positionné à 3,48 ppm est corrélé avec un pic du massif (3) situé à 50,5 ppm et attribué à un groupement $-\text{CH}$ ou à un groupement $-\text{CH}_3$. Ce ou ces protons sont fortement déblindés, mais ne correspondent pas à un groupement méthoxy car le déplacement chimique est élevé.

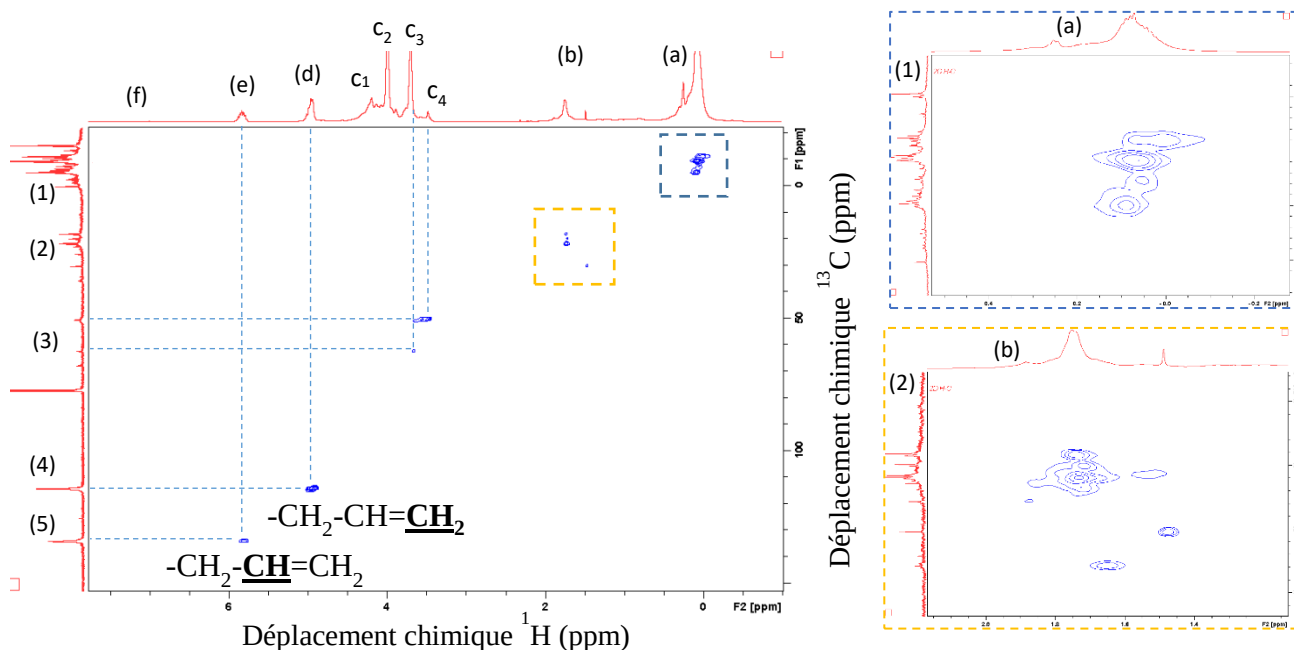


Figure II-16 : Analyse HSQC $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ réalisée pour le polycarbosilane SMP-10 à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation $D1$ de 1,5 s, à partir de 16 scans successifs ; Zoom des zones encadrées en bleu et jaune

Pour finir, l'analyse par RMN 2D $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ est présentée Figure II-17a. L'attribution des pics (c_1), (c_2) et (c_3) est en adéquation avec les interprétations effectuées précédemment, puisqu'une corrélation avec le silicium est observée. Ces pics correspondent bien aux fonctions silyle qui sont présentes dans toutes les unités du polymère. La Figure II-17b présente l'analyse HMBC $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ (optimisation des couplages ^2J). La corrélation longue distance est observée entre toutes les unités et les protons des groupements méthyle constitutifs de la chaîne polymère (RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH et (a)). De même pour les protons des fonctions silyles. Ce qui est intéressant, c'est la corrélation entre les unités R_3SiH et R_2SiH_2 avec les pics (b), (d) et (e). Cela indique que les fonctions vinyiles sont majoritairement présentes sur ces unités. On peut alors dire que la présence de fonctions vinyiles dans une unité R_2SiH_2 conduit à un bout de chaîne.

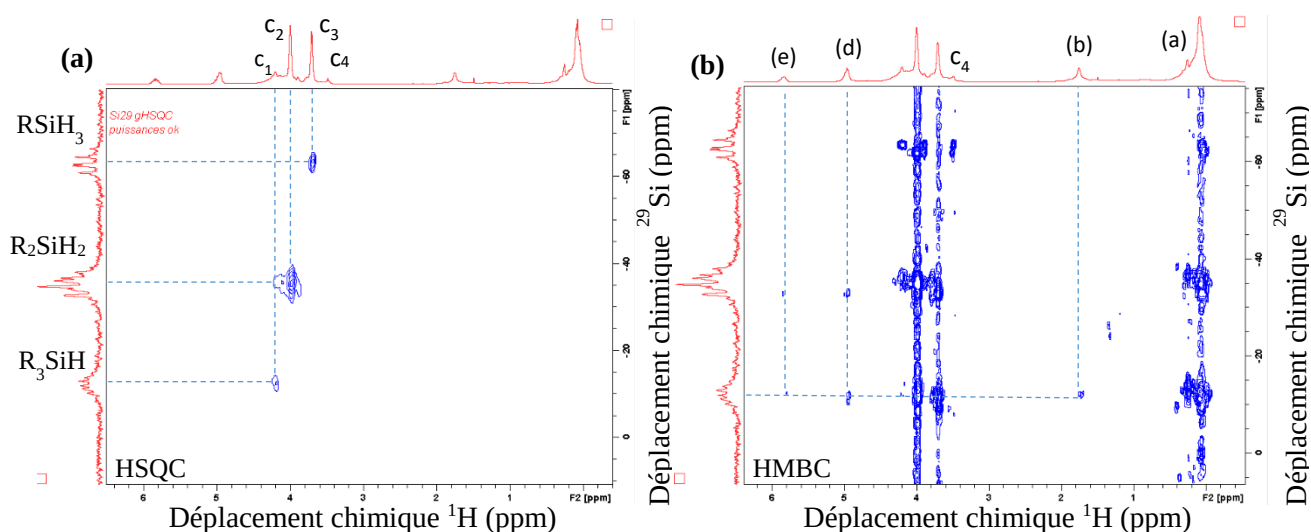


Figure II-17 : Analyse (a) HSQC $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ et (b) HMBC $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ mesuré pour le polycarbosilane SMP-10 à 2 g/mL dans CDCl_3 , délais de relaxation $D1$ de 1 s, à partir de 16 scans successifs

La quantification des groupements fonctionnels est résumée dans le Tableau II-7. Par la même analogie que dans les polysiloxanes, les analyses RMN du ^{29}Si dans SMP-10 montrent que 25 % du polymère est constitué de bouts de chaîne (M) et que les chaînes linéaires (D) représentent 54 % de sa formulation. La proportion d'unités R_3SiH est de 21 %, ce qui est plus faible que pour les unités T de Silres H62C. Ces dernières unités témoignent là aussi d'un polymère qui est légèrement ramifié.

L'analyse quantitative de la RMN du ^1H , normalisée par le nombre de protons constitutifs de chaque fonction, montre que le polymère est majoritairement constitué de fonctions silyles (65,6 %). Les fonctions vinyl participent seulement pour 2,2 % à la formulation. La proportion du groupement attribuée au pic c_4 a été négligée dans le calcul, étant donné que sa proportion relative est faible (1,5 % du nombre total de protons).

Tableau II-7 : Analyse quantitative des protons et des groupements fonctionnels dans SMP-10 d'après l'intégration des pics dans la RMN de ^{29}Si et la RMN de ^1H

	% RMN ^{29}Si	% des ^1H totaux	% des groupements
RSiH_3	25	-	
R_2SiH_2	54	-	
R_3SiH	21	-	
(a) $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$	-	42,7	32,2
(c_4) ?	-	1,5	négligé
(c_3) RSiH_3	-	14,7	65,6
(c_2) R_2SiH_2	-	18,8	
(c_1) R_3SiH	-	10,1	
(b) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		5,2	2,15
(d) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	4,9	
(e) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	2,1	

Pour finir, une structure possible du polycarbosilane SMP-10 est proposée Figure II-18. La position des fonctions vinyles dans la chaîne polymère reste toutefois incertaine à ce stade.

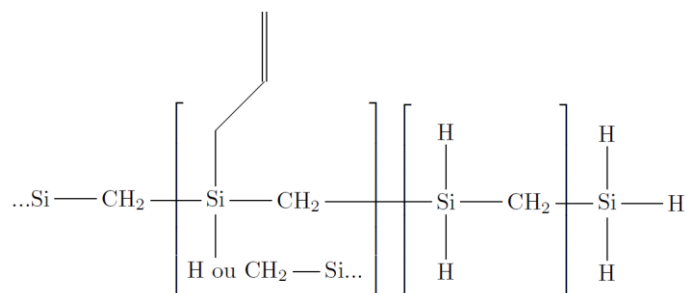


Figure II-18 : Structure possible de SMP-10 d'après les données RMN

Les analyses par RMN de l'environnement du silicium, des protons et du carbone dans les polymères pré-céramiques Silres MK, Silres H62C et SMP-10 ont donc permis de déterminer leur structure macromoléculaire ainsi que la nature des groupements fonctionnels qui les composent. Comme montré dans la littérature, Silres MK est un polysiloxane fortement ramifié, possédant des fonctions hydrolysables. Le polymère Silres H62C semble moins ramifié, cependant il possède des groupements fonctionnels très différents. Une majorité de fonctions vinyles (20,4 %) sont présentes avec une faible proportion de fonctions silyles (5 %). Des groupements phényles sont également présents en quantités non négligeable (16,3 %) et sont positionnées dans les unités T constitutives des ramifications.

A l'inverse, SMP-10 semble moins ramifié que Silres H62C, les proportions de bouts de chaînes et d'unités linéaires étant plus importantes (respectivement 25 % et 54 %). Ces groupements fonctionnels sont majoritairement constitués de fonctions silyles (65,6 %) et les fonctions vinyles représentent uniquement 2,2 % du polymère.

Etant donné la diversité des types et proportions de fonctions réactives, on s'attend à des comportements de réticulation différents pour ces trois polymères pré-céramiques.

II.1.ii. Étude de la réticulation thermique

Les évolutions thermiques des polymères pré-céramiques retenus pour l'étude ont été caractérisés par différentes techniques.

La première évolution notable est la réticulation, le polymère passant de l'état thermoplastique à thermodur. La réticulation est généralement accompagnée par une perte de masse et est une réaction exothermique ou endothermique. Ces phénomènes peuvent être observés par des analyses thermogravimétriques (ATG) ou calorimétriques (Analyse Thermique Différentielle, ATD ou *Differential Scan Calorimetry*, DSC). La réorganisation des liaisons chimiques au sein du polymère peut être observées de manière complémentaire par des techniques spectroscopiques, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Le mode opératoire mis en place pour étudier la réticulation thermique des polymères pré-céramiques est, dans un premier temps, de déterminer la température de début de réticulation. L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence lors d'une phase de montée en température. Les données extraites sont la température de réticulation et la différence de flux de chaleur permettant de calculer l'enthalpie de réticulation qui est exprimée en J/g.

Ensuite, lorsque la température de réticulation est déterminée, des essais de réticulation des polymères sont effectués dans un four à moufle à la température déterminée. Une mesure par DSC est ensuite réalisée pour s'assurer que la réticulation est complète.

Pour compléter ces informations, des analyses par FTIR ont été effectuées sur les polymères de départ et sur les polymères réticulés. Ces analyses permettent de réaliser un spectre d'absorption et d'identifier les groupements fonctionnels présent dans l'échantillon. On peut alors caractériser la nature de la chaîne polymère ainsi que la présence des fonctions de réticulation. Pour des raisons de facilité de manipulation, la technique ATR (*Attenuated Total Reflexion*) a été retenue pour caractériser les différents échantillons pouvant être à l'état liquide ou à l'état solide.

II.1.ii.a. Analyse de la réticulation par ATD et DSC

Sur la Figure II-19 sont présentées les analyses thermiques des trois polymères étudiés. L'analyse de Silres MK (Figure II-19a) a été effectuée par ATD. La mesure du flux de chaleur n'est pas étalonnée dans l'équipement utilisé et c'est pourquoi l'unité du signal mesuré est en $\mu\text{V/mg}$. Il n'est donc pas possible avec ces données d'extraire une valeur d'enthalpie. La mesure a été réalisée sous argon avec une rampe de montée en température fixée à 2 °C/min. Silres MK brut de synthèse, qui est une substance relativement pure possède un faible signal endothermique entre 225 et 265 °C. Il est à noter que le processus de réticulation possède généralement un caractère exothermique. Cependant pour Silres MK, l'hydrolyse et la condensation des fonctions alcoxyde de silicium mènent à un relargage d'alcool ce qui peut conduire à une atténuation/inversion du signal observé. Pour observer si la réticulation est complète, des mesures de Silres MK réticulée à différentes températures ont été effectuées. Les températures de 200, 250 et 300 °C ont été sélectionnées et les réticulations se sont déroulées sous air pendant 1 h. L'analyse ATD de Silres MK réticulée à 200 °C montre un pic endothermique dans la même gamme de température que le polymère pur, cependant le signal est plus intense. Ceci peut être expliqué par le fait que l'exothermie de la réticulation est moins effective que l'endothermie de la vaporisation des molécules d'alcool piégées dans le polymère. Après une réticulation à 250 ou 300 °C, le signal endothermique n'est plus observé, ce qui traduit que la réticulation et le relargage de molécules d'alcool sont achevés.

Les analyses de Silres H62C et SMP-10 ont été effectuées sous atmosphère d'hélium dans un autre équipement, cette fois-ci calibré en flux de chaleur et en température. L'analyse a été effectuée avec une rampe de montée en température fixée à 5 °C/min jusqu'à 400 °C. La modification de la rampe de chauffe à 5 °C/min a été nécessaire car l'équipement de DSC a été étalonné pour cette valeur. Le polymère Silres H62C est commercialisé avec un catalyseur thermique tandis que le SMP-10 n'en possède pas. Ces deux polymères possèdent les mêmes fonctions de réticulation. Pour pouvoir les comparer, un catalyseur thermique a été ajouté au SMP-10 pour observer son effet sur la température de réticulation. Le catalyseur indiqué par le fournisseur du SMP-10 est le peroxyde de dicumyle (DicuP). Ce peroxyde est dissous dans du toluène avec un ratio en poids de 1:1. Cette préparation est ensuite mélangée avec le SMP-10 à hauteur de 2 %pds. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 10 min avant de réaliser les mesures DSC.

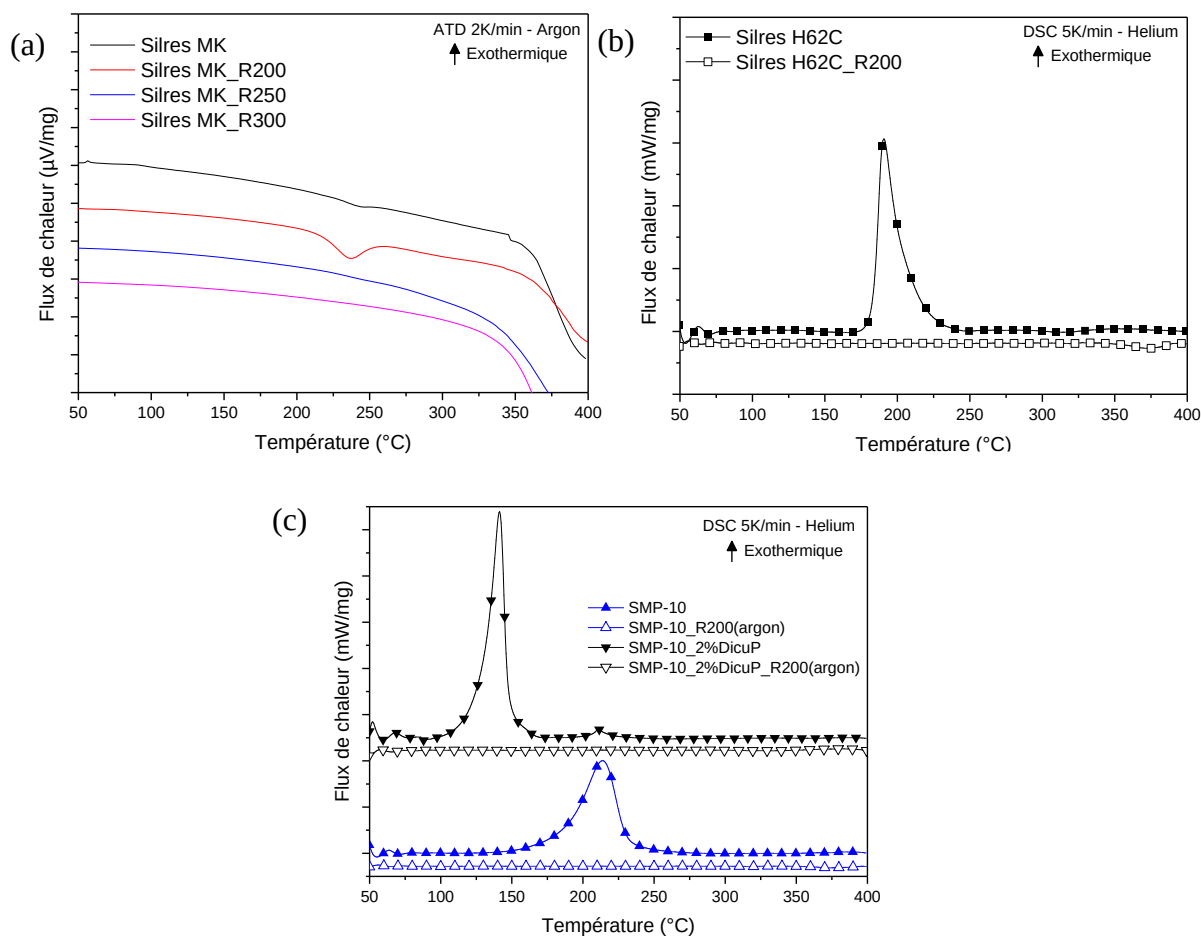


Figure II-19 : (a) Analyse ATD de Silres MK brut de synthèse et réticulé en four à 200, 250 et 300 $^{\circ}\text{C}$ sous air pendant 1h; Rampe de chauffe fixée à 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous argon; (b) Analyse DSC de Silres H62C pur et réticulé en four à 200 $^{\circ}\text{C}$ sous air pendant 1 h. Rampe de chauffe 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous helium; (c) Analyse DSC de SMP-10 avec et sans catalyseur (2 %pds de peroxyde de dicumyl) et réticulé en four à 200 $^{\circ}\text{C}$ sous argon pendant 1 h. Rampe de chauffe fixée à 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous helium.

Comme cela est visible sur la Figure II-19b, le polymère Silres H62C possède un pic de réticulation étalé entre 171 et 242 °C, avec un maximum centré sur 190 °C. La température de début de réticulation calculée (par la méthode des tangentes) est de 183 °C, comme décrit dans la fiche technique du fournisseur. Une enthalpie de réticulation de 71,4 J/g est calculée (Tableau II-8). Après une réticulation à 200 °C, pendant 1 h, sous air, l'analyse DSC de Silres H62C reste plate, indiquant que la réticulation est complète.

Sur la Figure II-19c, il apparaît que le polymère SMP-10 sans catalyseur thermique possède une température de début de réticulation de 184 °C avec une enthalpie associée égale de 182 J/g. L'ajout de 2 %pds de la préparation à base de catalyseur abaisse fortement la température de réticulation à 129 °C et engendre un flux de chaleur plus important, résultant d'une enthalpie de réticulation égale à 192 J/g. On observe aussi un faible pic exothermique vers 200 °C, qui correspond à la réticulation sans catalyseur. Ce pic indique que le polymère réticule à plus haute température même en présence de catalyseur, laissant penser que le catalyseur n'est pas réparti de manière homogène ou serait en proportions insuffisante.

Au final, tous les résultats relatifs à l'étude de la réticulation des trois polymères pré-céramiques retenus pour l'étude sont résumés dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Températures et enthalpies de réticulation des polymères pré-céramiques étudiés.

Polymère	Température de début du signal (Onset en °C)	Enthalpie de réticulation (J/g)
Silres MK	234	-
Silres MK_R200	215	-
Silres H62C	183	71
SMP-10	184	182
SMP-10 + 2% <i>m</i> DicuP	129	192

Pour la suite de l'étude, la réticulation sera réalisée dans un four opérant sous une atmosphère spécifique, en imposant une vitesse de montée en température égale à 2 °C/min et en réalisant un palier d'une heure à la température sélectionnée pour chaque polymère : 200 °C pour Silres H62C et SMP-10, 300 °C pour Silres MK. Les températures appliquées sont légèrement supérieures à la température de début de réticulation (Onset). Au niveau de l'atmosphère de traitement, il est à noter que Silres MK et Silres H62C seront réticulés sous air. A contrario, SMP-10 sera réticulé sous argon pour éviter l'oxydation. Pour SMP-10 intégrant le catalyseur thermique DicuP, la température de réticulation est là aussi égale à 200 °C et l'atmosphère sélectionnée est encore une fois l'argon.

II.1.ii.b. Analyse des polymères pré-céramiques par spectroscopie Infrarouge

L'analyse par FTIR/ATR a été effectuée sur les polymères initiaux et après les traitements thermiques de réticulation.

La Figure II-20a présente les spectres infrarouge de Silres MK brut de synthèse et après réticulation en four à 300 °C, sous air, pendant 1h. Le massif principal avec les pics positionnés à 1035 cm⁻¹ et 1106 cm⁻¹ correspondent à la vibration des liaisons Si-O dans la chaîne polymère. La présence d'unités T dans le polymère donne un signal qui couvre toute cette région et cela est en accord avec les résultats obtenus par RMN présentés précédemment au paragraphe II.1.i.b(1), page 61. Le signal à 2360 cm⁻¹ provient de la détection de CO₂ dans l'air et est non imputable à l'échantillon. Un traitement de signal est effectué pour supprimer cette contribution, mais dans ce cas des résidus sont néanmoins encore apparents. Le pic intense à 1270 cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison Si-C dans les groupements de type méthyl et éthyl. Les pics à 766 cm⁻¹ et à 2975 cm⁻¹ correspondent, respectivement, à la vibration des liaisons C-H et Si-C dans le groupement Si-CH₃. L'analyse ne présente pas de signal distinct qui correspondrait aux fonctions alcool et devant apparaître dans la région 3200-3700 cm⁻¹. Les bandes des liaisons C-O des alcoxydes de silicium sont généralement masquées par le massif d'absorption des liaisons Si-O. Cependant, la bande principale de la fonction méthoxy (Si-O-CH₃), généralement située à 2840 cm⁻¹, est absente. La signature théorique de la fonction éthoxy (Si-O-CH₂-CH₃) est un doublet intense à 1085 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹. Le spectre de Silres MK possède ces pics mais il est difficile de les quantifier, à cause de la proximité du pic positionné à 1035 cm⁻¹ inhérent aux liaisons Si-O.

Après réticulation à 300 °C, le spectre d'absorption semble atténué, comme cela est également visible sur la Figure II-20a. Etant donné l'incertitude concernant la détermination précise de la température de réticulation de Silres MK, ceci malgré les analyses ATD, différents traitements complémentaires de réticulation ont été appliqués pour observer leur influence sur les bandes d'absorption infrarouge. La Figure II-20b présente l'absorbance de la bande $\nu(\text{Si-O})$ à 1106 cm⁻¹ normalisée par la bande $\delta(\text{Si-CH}_3)$ à 1271 cm⁻¹, en fonction de la température à laquelle ont été réalisés les essais de réticulation complémentaires. La proportion de groupements Si-CH₃ ne participant pas à la réticulation, la bande associée est utilisée pour normaliser l'intégrale de la bande des groupements Si-O. On observe alors une augmentation de la proportion de liaisons Si-O. En parallèle, on observe que les bandes associées aux fonctions alcoxyde de silicium diminuent (Figure II-20a, Si-OCH₂CH₃). Cela montre que le polymère subit une réticulation par la consommation des fonctions alcoxydes et par la création de liaisons siloxanes, ce qui confirme de ce fait l'hypothèse du relargage d'alcool observé par DSC. La Figure II-20b peut être vue comme étant représentative d'un avancement du taux de réticulation, cependant la proximité des bandes positionnées à 1035 cm⁻¹ et 1106 cm⁻¹ ne permet pas une quantification.

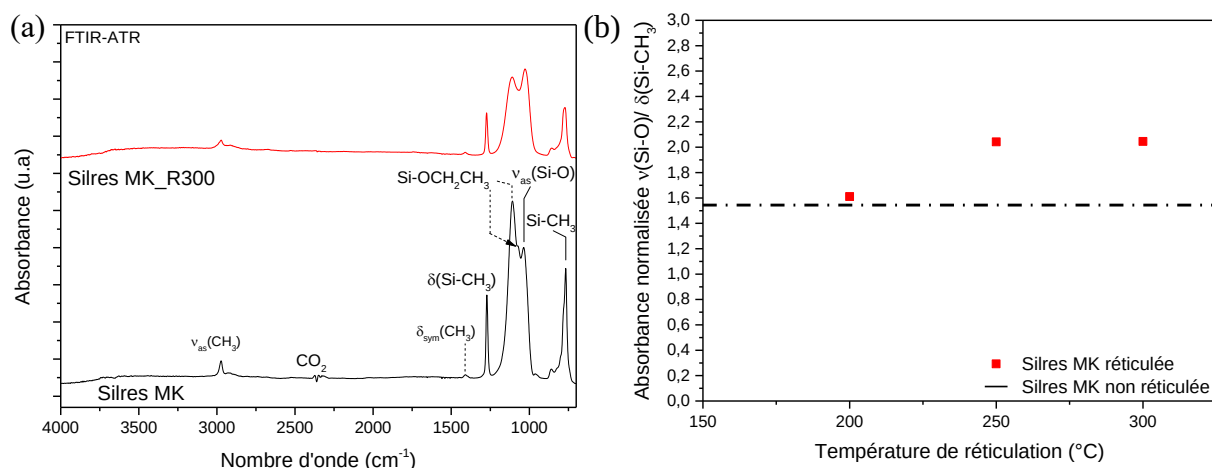


Figure II-20 : (a) Analyse FTIR/ATR du Silres MK pur et réticulé à 300 °C sous air pendant 1h ; (b) Ratio des absorbances à 1033 cm⁻¹ et 1271 cm⁻¹ en fonction de la température de réticulation.

La Figure II-21a présente les résultats des analyses FTIR/ATR de Silres H62C brut de synthèse et après réticulation à 200 °C, sous air, pendant 1h. Le massif positionné entre 990 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ est en lien avec la structure siloxane et correspond à la vibration des liaisons Si-O. D'après les analyses RMN, on s'attend aussi à observer les groupements phényle et méthyle, ainsi que les groupements fonctionnels vinyle et silyl.

Le pic très intense situé à 1053 cm⁻¹ correspond à la vibration asymétrique des liaisons Si-O. Le second pic intense positionné à 1134 cm⁻¹ témoigne d'une structure polysiloxane branchée avec des unités T, ce qui est en accord avec les analyses RMN. La présence de pics dans la région 698-760 cm⁻¹ confirme la présence de groupements aromatiques. De plus, la largeur du pic positionné à 1053 cm⁻¹, ainsi que la présence d'un épaulement situé à 1000 cm⁻¹, indique la présence de groupements diphenyle ou bien phényle-méthyle sur le silicium. Enfin, le pic fin positionné à 1430 cm⁻¹ est associé à la déformation des liaisons Si-C. Le pic positionné à 1597 cm⁻¹ (vibration la double liaison C=C) et le massif situé à 3052 cm⁻¹ (vibration de la liaison C-H) correspondent à la présence de groupements fonctionnels de type vinyle. L'association du pic fin positionné à 1430 cm⁻¹ avec les pics situés à 842 cm⁻¹ et 862 cm⁻¹ correspond aussi à la présence de groupements diméthyle sur le silicium. La fonction silyl est quant à elle observée par la vibration symétrique de la liaison Si-H, caractérisée par le pic positionné à 2171 cm⁻¹.

Après le traitement thermique de réticulation (Figure II-21a), on observe une forte atténuation du pic silyl situé à 2171 cm⁻¹. Les pics correspondant à la fonction vinyle sont légèrement affectés, notamment les pics positionnés à 1595 cm⁻¹ et à 962 cm⁻¹. La réticulation s'effectue par hydrosilylation et engendre la rupture de la double liaison vinyle. On peut alors supposer que la consommation des fonctions silyl est quasi-totale car on observe toujours la présence des fonction vinyle après réticulation. Les analyses RMN du proton ont montré que les fonctions silyles sont en proportion limitante. C'est pourquoi après la réticulation, des fonctions vinyles sont toujours présentes.

La quantification du taux de réticulation de Silres H62C en fonction du temps de séjour en four à 200°C, sous air, a été réalisé en mesurant l'absorbance de la fonction silyl positionnée à 2171 cm⁻¹. Les données ont été normalisées par la bande à 2960 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons C-H dans le groupement CH₃. En effet, on considère que ce groupement n'évolue pas lors de la réticulation. Les résultats obtenus sont présentées Figure II-21b. On observe une consommation rapide des fonctions silyles après 10 min à 200 °C, ce qui conduit à un taux de

consommation de 87 %. Pour un traitement à 200 °C pendant 3 h, le taux de consommation des fonctions silyles atteint 96,5 %.

Les fonctions silyles ne sont donc pas totalement consommées lors de la réticulation et la durée de traitement thermique influence le taux de réticulation. Ce phénomène peut être expliqué par le comportement du catalyseur introduit lors de la formulation du polymère pré-céramique Silres H62C. En effet, lors de sa synthèse, le fabricant introduit un couple catalyseur/inhibiteur à base de platine. Le catalyseur permet de générer des radicaux qui vont permettre d'accélérer la réticulation thermique par hydrosilylation. L'inhibiteur, quant à lui, a pour rôle d'allonger la durée de vie du mélange en stabilisant et/ou en désactivant les radicaux libres. La catalyse se déclenche alors thermiquement par la dégradation de l'inhibiteur, libérant ainsi l'activité du catalyseur. La durée de traitement influence directement l'activité du catalyseur par la dégradation progressive de l'inhibiteur. La mobilité des espèces réactives peut aussi entrer en jeu lors de la réticulation. L'agitation thermique augmente statistiquement la rencontre des espèces réactives, menant à un taux de réticulation élevé très rapidement. La mobilité des espèces réactives étant ainsi réduite rapidement, une proportion de fonctions silyle est non consommée. Pour la suite des travaux, un traitement thermique à 200 °C, sous air, pendant 1 h est sélectionné car il conduit donc théoriquement à un taux de réticulation de 94,6 %. Le polymère réticulé dans ces conditions possède un aspect translucide et est rigide.

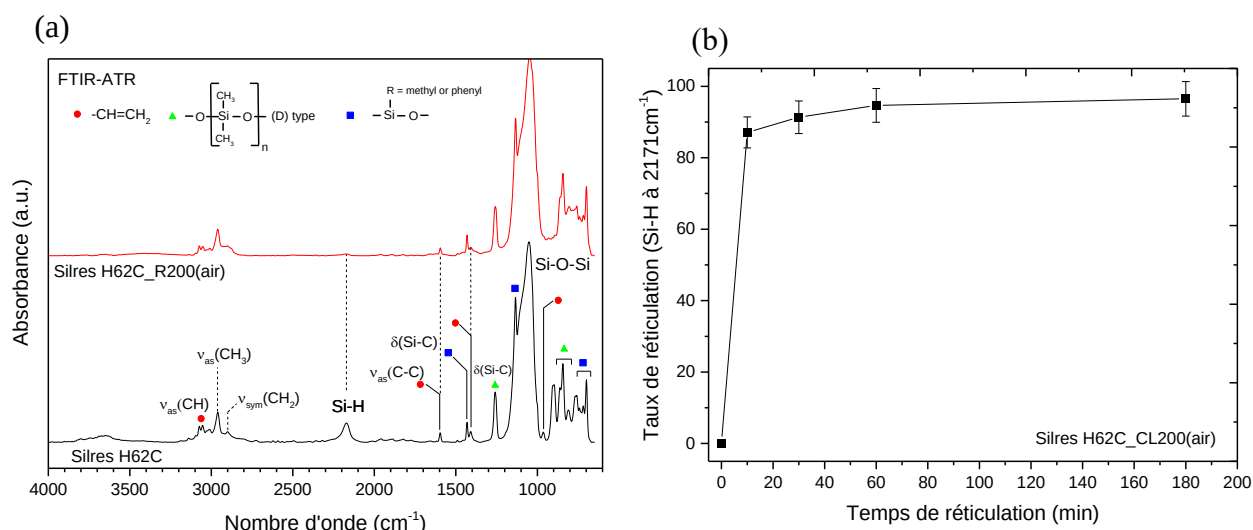


Figure II-21 : (a) Analyse FTIR/ATR de Silres H62C brut de synthèse et réticulé à 200 °C, sous air, pendant 1 h ; (b) Taux de réticulation des fonctions silyl (2171 cm⁻¹) en fonction du temps de séjour en four à 200 °C, sous air.

De la même manière, les analyses FTIR/ATR du polycarbosilane SMP-10 brut de synthèse et réticulé à 200 °C, sous argon, pendant 1 h, avec et sans présence de catalyseur thermique sont présentées Figure II-22. On remarque que le pic d'absorption de la chaîne polymère Si-CH₂-Si positionné à 1041 cm⁻¹ et les pics associés aux autres liaisons Si-C (762, 843 et 940 cm⁻¹) ne sont pas impactés par la réticulation. La réticulation s'effectuant par hydrosilylation, on observe une atténuation totale du pic situé à 1628 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de la double liaison C=C de la fonction vinyle. L'absorption imputable aux liaisons silyle, positionnée à 2125 cm⁻¹, est très peu affectée. Les analyses RMN ont montré que le polymère possède une forte proportion de fonctions silyles. Les fonctions vinyliques sont alors en proportion limitante lors de la réticulation thermique. Quant à la présence du catalyseur thermique, cela affecte très peu le

spectre infrarouge. En effet, on observe une faible évolution du massif positionné à 2920cm^{-1} , qui est associé à la vibration des liaisons C-H.

On considère donc que la réticulation est totale car les fonctions vinyliques dans SMP-10 sont totalement consommées après 1 h de traitement thermique, à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous argon. Cependant le polymère réticulé obtenu possède un aspect non rigide. L'ajout du catalyseur augmente sa rigidité, mais la cohésion est toujours moins importante que dans le cas de Silres H62C. Etant donné qu'à l'état polymère SMP-10 est peu ramifié, lors de la réticulation, la faible proportion de fonctions vinyliques permet de former un réseau tridimensionnel. Cependant cela génère une macromolécule possédant de faibles propriétés mécaniques.

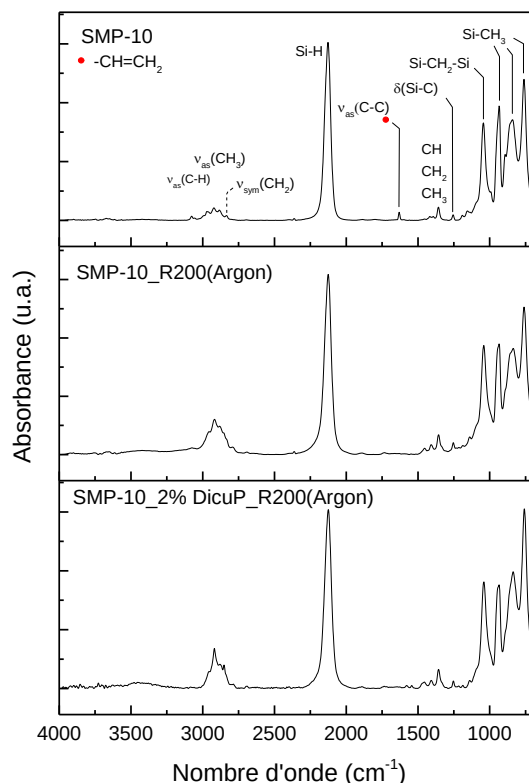


Figure II-22 : Analyse FTIR/ATR de SMP-10 brut de synthèse et réticulé à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous argon, pendant 1h, avec et sans catalyseur thermique.

La réticulation du polymère Silres MK se déroule par hydrolyse condensation. Sa température de réticulation se situe entre 200°C et 300°C et sa détermination précise reste délicate. Le polymère réticulé a un aspect de mousse, probablement lié au relargage de groupements alcool lors de la condensation.

La réticulation de Silres H62C et de SMP-10 s'effectue par hydrosilylation. Cependant les réactifs limitants sont, respectivement, les fonctions silyle et vinyliques. Ces observations confirment la quantification effectuée par spectroscopie RMN, indiquant une forte proportion de fonctions vinyliques dans Silres H62C et, inversement, une forte proportion de fonctions silyles dans SMP-10. Les températures de réticulation sont similaires et se situent autour des $185\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'ajout de catalyseur dans SMP-10 abaisse fortement la température de réticulation de 129°C et conduit à un polymère plus rigide. Les polymères Silres H62C et SMP-10 relarguent moins de gaz lors de la réticulation, comparativement à Silres MK, et ils gardent donc une intégrité physique.

II.1.iii. Etude de la décomposition thermique des polymères pré-céramiques

II.1.iii.a. Analyses thermogravimétriques

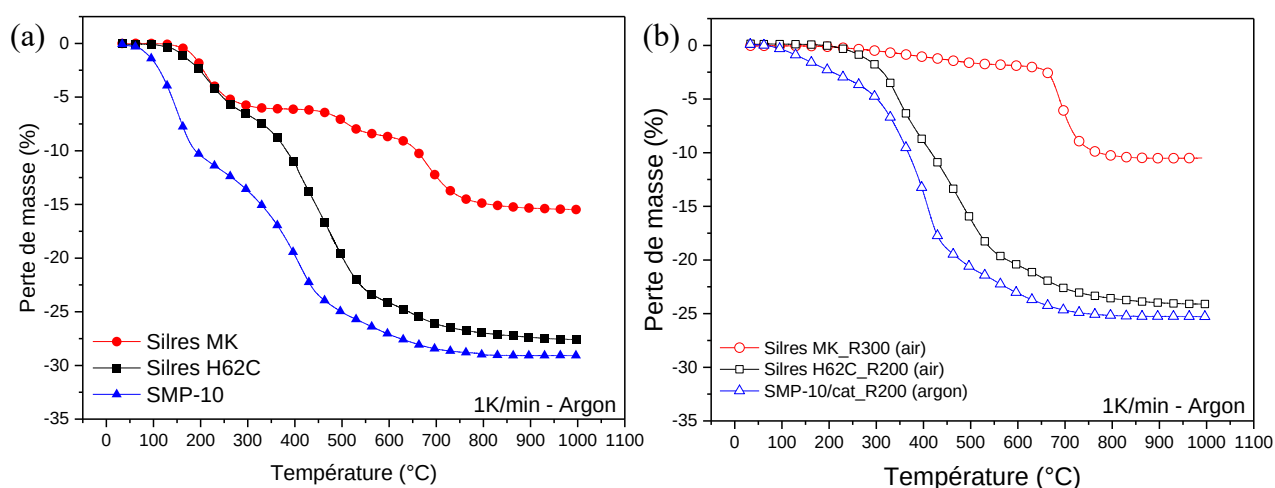
Dans cette partie, une étude thermogravimétrique (ATG) des polymères pré-céramiques sélectionnés permet de comprendre ce qui se passe pendant la conversion vers la céramique. La pyrolyse est le traitement thermique de conversion. Elle est effectuée sous atmosphère neutre d'argon et permet l'obtention de céramiques carbonées. La présence initiale de silicium, de carbone et d'oxygène dans les polymères de départ se retrouve dans la céramique finale convertie. Cependant des pertes de masse importantes sont observées lors de ce traitement avec la génération de gaz issus de la dégradation des chaînes hydrocarbonées.

L'analyse thermogravimétrique est effectuée sur un équipement ATG Netzsch (STA 449 F1). Un échantillon de polymère pré-céramique d'environ 20 mg est déposé dans un creuset en alumine. Une rampe de chauffe de 1 °C/min est imposée jusqu'à 1000 °C, avec un palier de 1 h à cette température. Le refroidissement est imposé à 10 °C/min, cependant il n'est pas pris en compte dans les analyses. Ce cycle est effectué dans une atmosphère d'argon. La mesure de la masse est effectuée en continu, tout au long de l'essai. Un blanc est réalisé, avec un creuset vide, pour s'affranchir des dérives liées au matériel utilisé.

L'extraction des données permet d'observer la perte de masse en fonction de la température tout au long du cycle thermique imposé à l'échantillon. Par la suite, on parlera aussi parfois de rendement céramique qui est défini à partir de la masse finale de la céramique obtenue in-fine, exprimée en pourcent par rapport à la masse initiale du polymère. Il est calculé simplement par l'équation (II-1), avec Δm la perte relative de masse (en %) et η le rendement céramique (en %).

$$(II-1) \quad \eta = 100 - \Delta m$$

Pour les trois polymères pré-céramiques retenus pour l'étude, les résultats des analyses par ATG sont présentés Figure II-23.



Comme le montre la Figure II-23a, la perte de masse totale de Silres MK est de 15 % et elle se déroule en trois étapes : entre 160-350 °C, dans la plage 350-600 °C et de 600 à 1000 °C. Le palier d'une heure à 1000 °C ne conduit pas à une perte de masse supplémentaire.

Sur la Figure II-23b, la perte de masse de Silres MK préalablement réticulé à 300 °C, sous air, est rapportée. On observe cette fois-ci une dégradation en deux étapes seulement. La première consiste en une faible variation de masse jusqu'à 650 °C (2 % de perte) témoigne d'une stabilité thermique supérieure du polymère réticulé comparativement au polymère brut de synthèse. Le réarrangement du polymère lors de la réticulation conduit à un polymère thermodur plus stable thermiquement jusqu'à 650 °C. La seconde étape se traduit par une variation de masse rapide entre 650 et environ 800 °C, pour finalement atteindre une perte de masse totale de 10 % à 1000 °C. On retiendra de ces analyses que le rendement céramique de la Silres MK brut de synthèse est de 85 %, contre environ 90 % pour ce même polymère réticulé. C'est, à ce jour, le plus haut rendement céramique observé dans la littérature pour un polysiloxane commercial traité à 1000 °C sous argon.

La perte de masse de Silres H62C brut de synthèse (Figure II-23a) s'effectue en deux étapes : entre 150 et 350 °C (8 %) puis de 350 à 1000 °C pour atteindre une perte totale de 27,5 %. La réticulation à 200 °C, sous air, conduit à un polymère thermodur qui est stable jusqu'à 200 °C (Figure II-23b). La perte de masse de Silres H62C après réticulation s'effectue en une seule étape à partir de 350 °C et conduit à une perte de masse totale égale à 24,1 %. Le rendement céramique est donc de 72,5 % pour Silres H62C brut de synthèse et de 75,9 % pour Silres H62C réticulé à 200 °C sous air.

Comme Silres H62C, le polycarbosilane SMP-10 se dégrade en deux étapes, avec une perte de masse de 10 % à 325 °C et une perte de masse totale de 27 % à 1000 °C. Le polymère semble stable jusqu'à 200 °C et ensuite intervient une perte de masse très rapide entre 325 °C et 500°C. Dans le cas de SMP-10 réticulé à 200 °C, sous argon, sa dégradation s'effectue en une seule étape, avec une perte de masse totale de l'ordre de 25 %. Les rendements céramiques de SMP-10 brut de synthèse et réticulé sont, respectivement, de 73 et de 75 %.

Le rendement céramique est très lié à la structure macromoléculaire du polymère pré-céramique utilisé. La dégradation des chaînes macromoléculaires est d'autant plus importante que le polymère est faiblement ramifié. Cela est vérifié par le fait que Silres MK possède le plus haut rendement céramique suivi par Silres H62C et SMP-10. Ce classement est en adéquation avec le fait que Silres MK est le polymère le plus ramifié et que la dégradation de ses chaînes polymères est donc la plus faible.

Il est à noter que l'on observe pour les trois céramiques pyrolysées à 1000 °C une perte de masse relativement importante ce qui pourra éventuellement conduire à des fissurations critiques pour l'intégrité d'objets céramiques post-conversion.

II.1.iii.b. Analyse des gaz par spectrométrie de masse

Pour analyser la nature des gaz émis lors des différentes étapes de dégradation, un couplage ATG avec un analyseur par Spectrométrie de Masse (MS, Netzsch QMS 403 C) a été effectué. La spectrométrie de masse est une technique de séparation des ions, permettant d'identifier la nature des espèces gazeuses par la mesure de leur masse molaire, correspondant au signal du nombre de masse (rapport entre la masse et la charge de l'ion moléculaire : m/z). L'intensité du signal est reliée à la quantité d'espèces volatiles détectées.

L'analyse des polymères pré-céramiques par ATG/MS nécessite de modifier les paramètres de chauffe dans le système ATG. Le flux de gaz des espèces dégradées est, en effet, dépendant de la vitesse de chauffe et c'est pourquoi il est nécessaire d'augmenter cette dernière pour observer

des signaux détectables par MS. Une rampe de montée en température de 10 °C/min a donc été appliquée jusqu'à 1000 °C, sous atmosphère d'argon.

D'après la littérature, les signaux répertoriés dans le Tableau II-9 correspondent aux espèces gazeuses qui peuvent être détectées par MS lors de la pyrolyse de polymères pré-céramiques [51,55,58,108]. Les données ATG/MS acquises sur les trois polymères étudiés sont résumées également dans le Tableau II-9. Pour plus de clarté, seules les températures de détection des gaz sont indiquées. Les données graphiques sont regroupées dans l'Annexe 3.

Tableau II-9 Analyse par ATG/MS. Plages de température exprimées en °C, de la détection des espèces gazeuses et ions issus de la dégradation des polymères pré-céramiques Silres MK, Silres H62C et SMP-10 pyrolysés à 10 °C/min jusqu'à 1000 °C, sous argon.

Gaz et ions moléculaires	m/z	Silres MK	Silres H62C	SMP-10
Dihydrogène H₂	2	550-1000	500-1000	400-900
Méthane CH₄	16	500-900	400-800	300-750
Eau H₂O	18	225-450, 500-650	350-650	-
Vinyl CH₂=CH·	27	-	400-650	400-625
Monoxyde de carbone CO	28	250-450, 500-700	350-700	350-650
Ethylène C₂H₄	28			
Methoxy CH₃O·	31	210-450, 450-610	300-700	350-625
Monoxyde de silicium SiO	44	-	-	-
Ethoxy C₂H₅O·	45	225-400, 500-600	350-700	-
Triméthyl Silyl Si·(CH₃)₃	73	670-770	375-650	150-250, 350-500
Benzene (C₆H₆)	78	-	375-650	-
(CH₃)₃-Si-O-Si·(CH₃)₂	147	-	-	-

De nombreuses espèces peuvent être détectées par cette technique. La dégradation thermique peut générer des fragments issus du polymère dégradé investigué. Ces fragments peuvent eux-mêmes se fragmenter plusieurs fois mais aussi se recombinaison. On retrouve alors des ions moléculaires issus d'une fragmentation, mais aussi des gaz recombinaison comme H₂, le méthane et la vapeur d'eau. Une espèce peut donc avoir plusieurs signaux, liés aux différents ions moléculaires fragmentés. Pour des raisons de simplification, seuls les fragments les plus lourds ont été répertoriés. Cependant l'analyse des fragments peut s'avérer complexe car la masse associée peut correspondre à plusieurs molécules, comme dans le cas du monoxyde de carbone et de l'éthylène qui possèdent tous deux un rapport masse sur charge égal à 28. De plus, l'outil de caractérisation utilisé permet de ne sélectionner qu'un nombre limité d'espèces que l'on veut détecter. L'extraction des données ne permet pas d'exploiter la signature complète de chacune des molécules. C'est pourquoi les résultats rapportés dans le Tableau II-9 ne sont pas exhaustifs.

A la vue des résultats du Tableau II-9, les trois polymères pré-céramiques engendrent lors de leur pyrolyse un dégagement de dihydrogène entre 400 et 1000 °C. Ce gaz peut provenir de différentes sources. Il peut être généré simplement par le craquage de l'eau. Cependant cette réaction s'effectue théoriquement entre 1000 et 2500 °C. Les fonctions silyl possèdent une énergie de liaison (Si-H) de l'ordre de 400 kJ/mol [109]. En comparaison les énergies de dissociation des liaisons Si-C et C-C sont égales à 451 kJ/mol et à 607 kJ/mol, respectivement. Il est donc probable que le dihydrogène puisse provenir des fonctions silyl qui n'ont pas participé à la réticulation par hydrosilylation. La présence de monoxyde de silicium n'a pas été

détectée, cependant sa présence dans la céramique peut éventuellement conduire aussi à la formation de dihydrogène par (II-2).



Les polysiloxanes contiennent une majorité de liaisons Si-O. La rupture de celles-ci engendre localement la formation d'O₂, ce qui permet d'activer la combustion et le craquage local des hydrocarbures. La formation de vapeur d'eau est alors majoritairement issue de la combustion du méthane par l'oxygène. Par contre la présence de CO₂ n'est pas détectée (m/z=44). Seul du monoxyde de carbone semble donc être présent au niveau des dégagements gazeux.

Lors de la réticulation de Silres MK par hydrolyse/condensation, il y a formation d'alcools. Les alcools et leurs dérivés (méthoxy, éthoxy) sont alors évaporés et sont détectés par MS. Les modes de réticulation sont différents dans les polymères Silres H62C et SMP-10, pourtant des dérivés d'alcool sont là aussi détectés.

La perte de fragments de chaînes siloxanes de masses élevées (m/z=147) n'est pas observée pour Silres MK ni pour Silres H62C. Cependant le fragment triméthyl silyl (m/z=73) est détecté entre 375 et 700 °C pour les trois polymères étudiés. Cela montre qu'une rupture de la chaîne polymère conduit à la perte de molécules de masses relativement élevées. Ces fragments peuvent être imputables à des bouts de chaînes ou à des polymères de dégradation intermédiaires à faibles masses moléculaires. Le rendement céramique pourrait être directement impacté par la perte de ce type de fragments, qui contribuent à une perte de masse élevée.

Les résultats par spectrométrie de masse couplés à l'analyse thermogravimétrique expliquent partiellement les pertes de masse qui sont observées lors de la pyrolyse des trois polymères céramiques retenus pour l'étude. On retiendra que des espèces hydrocarbonées et alcools se forment dans un premier temps, puis qu'une quantité importante de dihydrogène est dégagée dans un second temps. Le polymère SMP-10 possédant une forte proportion de fonctions silyl non réticulées, ce dégagement de dihydrogène est d'autant plus important. Le dégagement de fragments de chaînes polymères contribuent aussi à la perte de masse. La réticulation peut avoir un effet positif vis-à-vis de la dégradation de ces chaînes polymères, en permettant de créer un réseau tridimensionnel plus stable à haute température.

A titre complémentaire, un couplage de l'ATG avec un détecteur de type infrarouge à transformée de Fourier, ou bien avec un analyseur de type chromatographie en phase gazeuse, pourrait permettre d'analyser plus finement la nature des espèces gazeuses émises lors de la dégradation des polymères pré-céramiques en cours de pyrolyse.

II.2. ETUDE DES CERAMIQUES ISSUES DE LA PYROLYSE

L'étude de l'évolution thermique des polymères a montré que Silres MK possédait le plus haut rendement céramique. Cependant selon la nature chimique du polymère pré-céramique utilisé, le type de céramique obtenue après pyrolyse peut être différent. Le polycarbosilane SMP-10 est commercialement destiné à la synthèse de SiC. Les polysiloxanes sont, par nature, non adaptés à la formation de SiC car ils contiennent une quantité élevée d'oxygène résiduelle après conversion suite à la pyrolyse. Cependant, il est intéressant de travailler avec des polysiloxanes car les céramiques de type oxycarbures de silicium peuvent mener à une séparation de phase à des températures supérieures à 1300 °C, conduisant à la coexistence au sein de la microstructure de grains de SiC cristallins et d'une phase de silice amorphe [110,111].

II.2.i. Analyse de la cristallinité par diffraction des rayons X en fonction de la température de pyrolyse

L'analyse cristallographique par diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la nature cristalline de l'échantillon analysé. Dans le cas des polymères pré-céramiques, la pyrolyse à 1000°C conduit généralement à une structure amorphe, c'est-à-dire une structure de la matière désordonnée, sans arrangement privilégié.

Des traitements thermiques sous argon, à 1000, 1200 et 1400 °C ont été effectués dans un four tubulaire en alumine (Nabertherm RHTH 120-600/17). Deux purges sous vide sont effectuées avant chaque début de traitement thermique. Le flux d'argon a été fixé à 100 mL/min. Une rampe de chauffe de 1 °C/min a été systématiquement appliqué ; elle est donc équivalente à celle relative aux essais ATG réalisés précédemment. Pour réaliser un traitement thermique à plus haute température toujours sous argon, 1700 °C en l'occurrence, un four en graphite a été utilisé (ECM – Lilliput résistance W). La même rampe de chauffe fixée à 1 °C/min a été utilisée. Il est à noter que tous les échantillons pyrolysés ont été au préalable réticulés aux températures optimales rapportées au paragraphe II.1.ii.a, page 77.

Les céramiques issues des traitements thermiques de pyrolyse ont ensuite été caractérisés par DRX. Les céramiques ont été broyées finement et déposées dans une matrice en quartz. L'analyse DRX a été réalisée à l'aide d'un équipement Bruker D8 Advance muni d'une source de rayons X Cu-K α de longueur d'onde 1.5406 Å et d'un détecteur LynxEye. La mesure en θ -2 θ s'est effectuée de 10 à 90°, par pas de 0.05°, avec un temps d'acquisition de 1 s pour chaque position. La raie K α_2 du cuivre n'a pas été soustraite des diffractogrammes. Le logiciel DIFFRAC. EVA (Bruker) et la base de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) ont été utilisés pour identifier les phases cristallines.

La Figure II-24 présente les résultats des analyses DRX des trois polymères réticulés à leurs températures respectives, puis pyrolysés, sous argon, à 1000, 1200, 1400 et 1700 °C. On observe que les deux polysiloxanes Silres MK et Silres H62C traités à 1000 et 1200 °C présentent un diffractogramme typique d'un matériau amorphe, avec une large bosse caractéristique autour de $2\theta=20^\circ$. Comparativement, le diffractogramme de SMP-10 traité à 1000 et 1200 °C présente quant à lui des pics certes encore larges mais plus individualisés qui sont positionnés à 35.6°, 60° et 71.7°. Ces pics sont inscrits dans un fond continu qui témoigne là aussi de la présence d'une phase amorphe majoritaire. Cela signifie que la génération de phases cristallines lors de la conversion de SMP-10 commence à plus basse température, comparativement aux deux autres pré-céramiques. L'augmentation de la température de pyrolyse à 1400 °C, conduit à une augmentation de l'intensité des pics ainsi qu'une largeur qui diminue pour SMP-10. Une ébauche de pics individualisés commence à apparaître pour Silres

H62C alors que ce n'est toujours pas le cas pour Silres MK qui garde un caractère majoritairement amorphe pour cette température de pyrolyse.

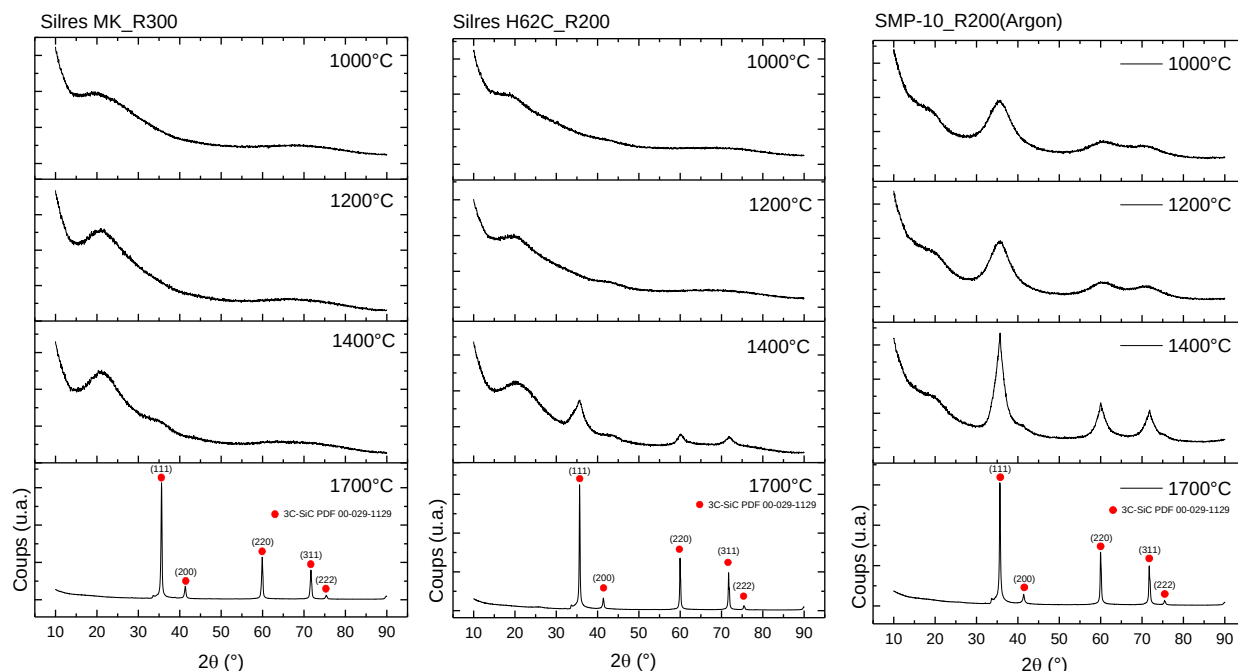


Figure II-24 : Analyses DRX de Silres MK, Silres H62C et SMP-10 réticulés à leur température respective et pyrolysés à 1000°C, 1200°C, 1400°C et 1700°C sous argon (rampe 1 °C/min, palier 1h).

Les diffractogrammes des trois polymères pyrolysés sous argon à 1700 °C sont similaires. On observe cette fois-ci clairement cinq pics distincts et fins positionnés à 35,6°, 41,3°, 59,9°, 71,7° et 75,4°. Il est également à noter qu'un petit épaulement à gauche du pic principal est présent et positionné à 33,7°. Les phases potentiellement attendues post-pyrolyse sont répertoriées dans le Tableau II-10, ainsi que les angles de diffraction correspondant aux différentes familles de plans réticulaires de chacune des phases en question. Quel que soit le polymère précéramique pyrolysé, on constate que tous les pics de diffraction peuvent être associés à la phase cristalline cubique de carbure de silicium (3C-SiC).

L'épaulement positionné à 33,7°, présent là aussi, quel que soit le polymère pré-céramique pyrolysé, pourrait correspondre avec le plan (100) de la phase 4H-SiC. Cependant les pics complémentaires de diffraction relatifs à cette phase ne sont pas observés. Dans la littérature, un débat concernant l'origine de cet épaulement a été le sujet de nombreux travaux. Au final, il a été montré, par une procédure de simulation des diffractogrammes, que la présence de défauts d'empilements au sein des grains de SiC formés est responsable de son apparition [112].

La Figure II-25 présente un zoom du diffractogramme de SMP-10 pyrolysé à 1700 °C, au niveau de la portion angulaire contenant l'épaulement imputable à la présence de défauts d'empilement dans les grains de SiC cristallisés. Le rapport théorique des intensités entre les plans (111) et (002) est de 5,6. Pour SMP-10 pyrolysé à 1700 °C, on trouve un rapport égal à 10,6. Il est donc possible que la présence de défauts d'empilement dans les grains de SiC entraîne également un arrangement préférentiel atomique (texturation).

Tableau II-10 : Principales phases attendues dans les céramiques issues des pyrolyses à 1700°C sous argon, répertoriant les angles de diffraction et les intensités théoriques diffractées correspondant aux différentes familles de plans réticulaires. Données issues de la base de donnée PDF-4+ : 3C-SiC 00-029-1129 ; 2H-SiC 01-070-2550 ; 4H-SiC 00-022-1317

3C-SiC			2H-SiC			4H-SiC		
2 θ	I (%)	hkl	2 θ	I (%)	hkl	2 θ	I (%)	hkl *
35,59	100	111	33,61	74	100	33,65	20	100
41,38	20	200	35,53	50	002	34,84	100	101
59,97	35	220	38,16	100	101	35,69	80	004 1
71,77	25	311	49,72	24	102	38,23	90	102
75,49	5	222	60,11	37	110	43,38	25	103
90,00	5	400	65,56	35	103	57,4	30	105
			70,66	49	200	60,15	45	110
			71,81	24	112	65,80	40	106
			73,46	11	201	71,96	35	114
			75,23	17	004	73,59	25	202
			81,67	38	202	87,88	15	205
			84,97	17	104			

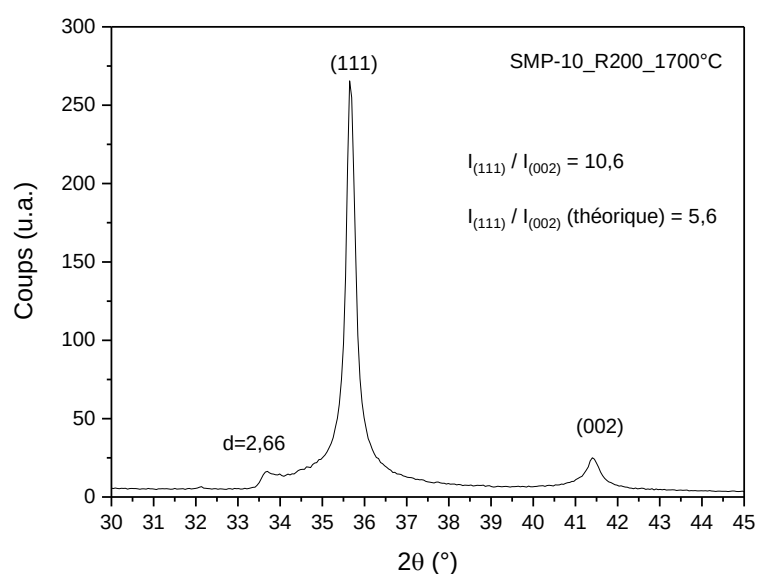


Figure II-25 : Zoom du diffractogramme de SMP-10 réticulé à 200°C et pyrolysé, sous argon, à 1700°C.

II.2.ii. Analyse chimique des céramiques converties et calcul des phases

Les matériaux obtenus à l'état céramique, après pyrolyse et conversion sont essentiellement constitués de silicium, de carbone et d'oxygène qui sont les éléments chimiques primordiaux présents dans la formulation des polymères pré-céramiques utilisés pour l'étude. Cependant d'autres éléments, comme l'hydrogène, peuvent également être présents à titre d'impuretés. Dans cette partie, la composition chimique des céramiques converties est étudiée en mesurant les concentrations en silicium, carbone et oxygène. La mesure de la concentration en hydrogène est également incluse car, comme montré dans les analyses par spectrométrie de masse présentées au paragraphe II.1.iii.b, page 85, la pyrolyse des polymères pré-céramiques induit un relargage d'hydrogène à partir de 500 °C.

Pour les trois polymères pré-céramiques utilisés pour l'étude, les mesures des teneurs en carbone, oxygène et hydrogène après réticulation et pyrolyse sous argon ont été effectuées par analyse instrumentale des gaz, (IGA, *Instrumental Gas Analysis*). Pour cela, un échantillon est placé dans un four à induction et la mesure par spectroscopie infrarouge des gaz émis (CO et CO₂) permet de calculer la quantité de carbone et d'oxygène. La teneur en hydrogène est mesurée après une oxydation et la détection de H₂O. Ces mesures ont été réalisées dans un laboratoire externe (Afarak Elektrowerk Weisweiler GmbH) selon les normes suivantes : Carbon-ISO15350, Oxygen-DIN EN 10276, Hydrogen-DIN EN 10720. La préparation des échantillons céramiques nécessite uniquement un broyage pour atteindre une taille de particule d'environ 200 µm. La mesure de la concentration en silicium a aussi été réalisée dans ce même laboratoire externe par la technique de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-EOS, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*). Les normes DIN 51008-2 & DIN 51009 ont été utilisées. Dans ce cas, les échantillons solides d'une masse d'environ 0,25 g sont dissous dans une solution basique de Na₂O₂/Na-K-CO₃ qui est ensuite acidifiée par de l'acide chlorhydrique. La concentration de l'échantillon en solution est de l'ordre de 0,5 g/L. La mesure par ICP-EOS est réalisée à partir d'une calibration multipoints, à l'aide d'un étalon certifié de SiC, ainsi que d'un étalon riche en silicium.

A partir des résultats relatifs aux compositions chimiques obtenues, un calcul théorique permettra ensuite d'estimer la proportion des phases SiOC, SiC, SiO₂ C_{libre} et Si_{excès} présentes dans le matériau analysé, ceci en suivant le formalisme de Martínez-Crespiera et al. [53] présenté au paragraphe I.4.ii, page 35. Dans le cas d'un matériau amorphe, les phases envisagées sont l'oxycarbure de silicium (SiOC) et le carbone libre (C_{libre}). Les autres phases envisagées, pour les matériaux présentant un certain caractère cristallin de par la présence de SiC, sont la silice (SiO₂) et le carbone libre.

A titre complémentaire, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées, essentiellement du fait que le carbone libre amorphe ne puisse pas être détecté par diffraction des rayons X. La spectroscopie Raman permet de déterminer les modes de vibration des molécules à l'aide d'un rayon lumineux et de l'analyse de la lumière issue de la diffusion Raman. Les spectres ont été acquis par rétrodiffusion, à l'aide d'un microscope confocal Renishaw In-Via. Les échantillons céramiques ont été broyés grossièrement (~500 µm) et le faisceau lumineux a été focalisé à la surface de la poudre, en utilisant une lentille objectif longue distance avec un grandissement de x50 (ouverture numérique de 0,75). Les mesures ont été réalisées avec une longueur d'onde, λ , de 532 nm et avec une puissance lumineuse d'environ 0,5 mW pour éviter la surchauffe de l'échantillon.

II.2.ii.a. Analyses IGA et ICP des céramiques pyrolysées

Les analyses de la composition chimique ont été réalisées sur les trois polymères Silres MK, Silres H62C et SMP-10, pour des températures de pyrolyse comprises entre 1000 et 1700 °C. Le Tableau II-11 regroupe les résultats obtenus, un calcul de la formule globale qui en résulte (normalisation par rapport au silicium) et le calcul des concentrations des différentes phases présentes dans les céramiques converties.

A l'état polymère réticulé, Silres MK intègre des concentrations en silicium et en oxygène plus importante que celle en carbone. Une faible quantité d'hydrogène est également présente. La proportion de carbone étant relativement faible par rapport à l'oxygène, la céramique aura des difficultés à tendre vers une stœchiométrie 1:1 en SiC. A 1000 °C, la concentration en hydrogène est nulle et les teneurs en oxygène et en carbone ont légèrement diminuées, du fait de la dégradation des bouts de chaînes polymériques et des espèces de faibles masses moléculaires. A 1400 °C, la dégradation des espèces organiques en gaz conduit à un enrichissement en oxygène. Les données de la littérature, présentées dans le paragraphe I.4.ii.b, page 37, sont en accord avec celles mesurées, et présentent une proportion constante en oxygène, et une diminution du taux de carbone et d'hydrogène jusqu'à 1400°C [62].

Aux températures de 1000 et 1400 °C, étant donné que la céramique est amorphe, le calcul des phases montre une proportion d'oxycarbure de silicium majoritaire et une proportion de carbone libre comprise entre 6 %pds et 7 %pds. A plus haute température, la réaction de carboréduction (II-3) devient prépondérante et conduit à la formation de SiC polycristallin et au relargage de monoxyde de carbone gazeux.



Dans le cas d'un excès de carbone, la silice est totalement consommée et les produits formés sont le SiC et du carbone libre. Dans le cas d'un défaut de carbone, du SiC est formé mais il reste une certaine quantité de silice non consommée. L'analyse de Silres MK traité à 1700 °C montre un ratio Si:C laissant apparaître un défaut de carbone. Cependant la teneur en oxygène est nulle, ce qui traduit une absence de silice résiduelle. On parlera alors ici, d'un excès de silicium qui n'a pas pu réagir avec le carbone. Par le calcul, on obtient 66,1 %pds de SiC et 33,9 %pds de silicium en excès. Le silicium en excès n'a pas été détecté par DRX précédemment. Cette phase est donc très vraisemblablement présente à l'état amorphe.

A l'état réticulé, Silres H62C présente une concentration plus faible en silicium que celle mesurée pour Silres MK réticulé. Dans le même temps, la teneur en oxygène semble plus élevée et celle en carbone est relativement équivalente. A 1000 °C, la tendance est complètement différente. Silres H62C possède une concentration en carbone très élevée, 51,5 %at., et une teneur en silicium assez faible, 19,6 %at. La concentration en oxygène, 28,9 %at, est plus faible que pour Silres MK mais reste néanmoins élevée. A 1400 °C, on observe une légère évolution de la concentration en oxygène qui baisse à 24,5 %at. Les taux de carbone libre calculés pour 1000 et 1400 °C sont élevés, de l'ordre de 32 %pds à 34 %pds. A 1700 °C, on observe une chute importante de la teneur en oxygène, et la teneur en carbone reste importante. La conséquence est que la céramique convertie semble être majoritairement constituée par du SiC cristallin et par une seconde phase carbonée à la concentration de 17,2 %pds.

Tableau II-11 : Composition chimique des trois polymères Silres MK, Silres H62C et SMP-10 réticulés et pyrolysés à 1000, 1400 et 1700°C, sous argon. Analyses IGA et ICP-EOS. Calcul des phases présentes dans les céramiques d'après Martínez-Crespiera et al. [53].

			% at.				%pds				
Matériau	Température de pyrolyse (°C)	Formule	Si	O	C	H	SiOC	SiC	SiO ₂	C _{libre}	Si _{excès}
Silres MK	Réticulé 300°C	SiC _{0,80} O _{1,92} H _{0,01}	26,8	51,4	21,5	0,3	-	-	-	-	-
	1000	SiC _{0,61} O _{1,39}	33,3	46,4	20,3	0	93,6	-	-	6,4	-
	1400	SiC _{0,62} O _{1,45}	32,5	47,2	20,3	0	92,8	-	-	7,2	-
	1700	SiC _{0,81}	55,3	0	44,7	0	-	66,1	-	-	33,9
Silres H62C	Réticulé 200°C	SiC _{4,11} O _{1,61} H _{0,03}	14,8	60,9	23,9	0,4	-	-	-	-	-
	1000	SiC _{2,63} O _{1,47}	19,6	28,9	51,5	0	65,9	-	-	34,1	-
	1400	SiC _{2,45} O _{1,12}	21,9	24,5	53,6	0	68,0	-	-	32,0	-
	1700	SiC _{1,68} O _{0,01}	37,06	0,44	62,5	0	-	82,1	0,7	17,2	-
SMP-10	Réticulé 200°C	SiC _{1,09} O _{0,52} H _{2,88}	18,2	9,5	19,9	52,4	-	-	-	-	-
	1000	SiC _{1,37} O _{0,79} H _{0,91}	30,7	2,8	42,1	24,4	88,7	-	-	11,3	-
	1400	SiC _{1,36} O _{0,08} H _{0,03}	40,5	3,2	55,2	1,1	89,5	-	-	10,5	-
	1700	SiC _{1,28} O _{0,03}	43,2	1,5	55,36	0	-	89,4	2,4	8,2	-

Pour le cas de SMP-10 à l'état réticulé, le taux d'oxygène est assez faible. Cependant, dans le même temps, on remarque que le taux d'hydrogène est extrêmement élevé. Le traitement de pyrolyse à 1000 °C conduit à une céramique possédant une quantité d'hydrogène plus faible, 24,4 %at, mais toujours relativement importante. L'avantage à cette température est que la quantité d'oxygène baisse encore et que le ratio Si:C traduit le fait que la céramique obtenue est riche en carbone. Après pyrolyse à 1400 °C, la tendance évolue, avec une teneur en hydrogène qui a fortement chuté et une légère augmentation de la concentration en oxygène est observée. Enfin, après pyrolyse à 1700 °C, la teneur en hydrogène est nulle et la concentration en oxygène résiduel, de l'ordre de 1,5 %at, est maintenant peu importante. Le ratio molaire Si:C est de l'ordre de 1,28, ce qui n'est pas trop loin de 1, valeur théorique pour SiC. Au final, il est à noter qu'après pyrolyse à 1700 °C sous argon, le polymère pré-céramique SMP-10 contient un excès de carbone résiduel dont la concentration est estimée à 8,2 %pds.

On notera au passage que les mesures IGA du carbone et de l'oxygène ne sont pas ultra-précises. Une erreur relative de l'ordre de 10 % pour l'oxygène et de 1,3% pour le carbone est à prendre en compte.

II.2.ii.b. Diagramme de phase ternaire

L'évolution de la composition chimique élémentaire en fonction de la température de pyrolyse peut être représentée dans un diagramme de phase ternaire Si-O-C. Comme expliqué dans le paragraphe I.4.ii, page 35, la proportion des phases SiC, SiO₂ et C_{libre} peut être estimée. La limite de cette représentation est qu'elle ne prend pas en compte la proportion d'hydrogène, ce qui est problématique pour le cas du polymère pré-céramique SMP-10 pyrolysé sous argon à 1000°C.

La Figure II-26 présente les résultats compilés à partir du Tableau II-11 et ceux-ci sont comparés aux données de la littérature. Il est utile de rappeler que les données de Scheffler [63] proviennent de la pyrolyse de Silres MK à 1000°C, sous argon. Quant à elles, les données issues de Wei et al. [62] proviennent de la pyrolyse de Silres MK à 1000 °C et 1400 °C, sous argon. Enfin, les données de Schitco [61] sont associées à la pyrolyse de SMP-10 à 750 °C, sous argon.

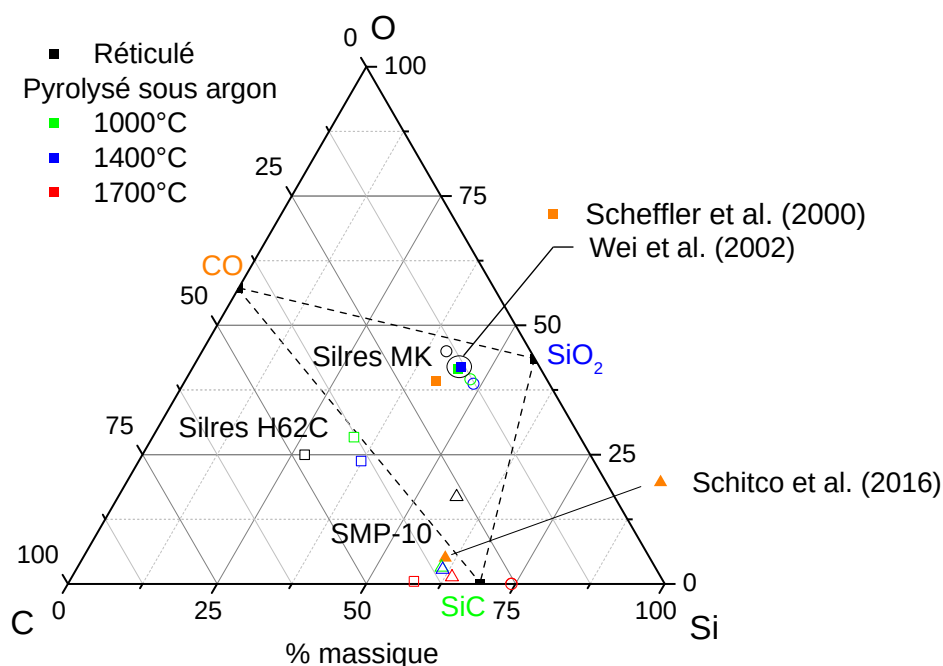


Figure II-26 : Diagramme de phase ternaire Si-O-C des polymères pré-céramiques bruts de synthèse et pyrolysés à 1000, 1400 et 1700°C, sous argon : ○ Silres MK; □ Silres H62C; Δ SMP-10. Données comparées à la littérature : Scheffler et al. [63], Wei et al. [62], Schitco et al [61].

Les compositions chimiques obtenues pour Silres MK traitée à 1000 °C et 1400 °C sont en bon accord avec la littérature. La représentation dans le diagramme ternaire permet d'interpréter très rapidement les phases en présence à l'aide de la règle des leviers. On observe qu'à 1700 °C, Silres MK atteint l'extrémité du diagramme et est très proche du point SiC avec une estimation graphique de la teneur en silicium libre de l'ordre de 6 %pds.

Les données de Silres H62C réticulé et pyrolysé à 1000 °C et 1400 °C se trouvent dans la région centrale du diagramme. Ce matériau n'a pas été étudié dans la littérature et il n'y pas donc pas de point de comparaison. A 1700 °C, la composition de Silres H62C se rapproche de l'extrémité du diagramme et elle est assez proche du point représentatif de SiC. La composition étant riche en carbone résiduel, le point est situé à gauche de la composition stœchiométrique SiC. Le taux de carbone libre est estimé graphiquement aux environs de 14 %pds, ce qui est en assez bon accord avec le calcul regroupés dans le Tableau II-11.

Enfin, la donnée de la littérature concernant SMP-10 traité à 750 °C est très proche de la donnée mesurée à 1000 °C. Cependant, la proportion d'hydrogène n'est pas prise en compte dans ce cas. Dans la littérature, la teneur en hydrogène mesurée après pyrolyse sous argon, à 750 °C, est de 11,7 %at. Dans le cas de notre étude, les résultats obtenus donnent une concentration égale à 24,4 %at après pyrolyse sous argon, cette fois-ci à 1000 °C. Néanmoins, malgré cette différence notable, on observe clairement que la composition relative à SMP-10 est très proche du SiC après pyrolyse à 1700 °C. La proportion de carbone libre estimée graphiquement à 4,9 %pds est plus faible que ce qui obtenu par le calcul des phases présenté dans le Tableau II-11.

II.2.ii.c. Analyse des céramiques converties par spectroscopie Raman

Comme montré précédemment, les céramiques converties à des températures inférieures ou égales à 1400 °C sont constituées essentiellement d'une phase amorphe d'oxycarbure de silicium, accompagnée d'une phase carbonée, non détectables par DRX. Cette phase carbonée représente jusqu'à 34 %pds pour Silres H62C pyrolysé à 1000 °C sous argon. Les analyses par spectroscopie Raman permettent d'analyser la phase carbonée et de clarifier sa nature et son évolution en fonction de la température de pyrolyse, entre 1000 et 1700 °C, sous une atmosphère d'argon.

Sur la Figure II-27a, les analyses Raman de Silres MK pyrolysée à 1000 et 1400 °C sous argon sont présentées. On observe une absence de mode Raman pour le spectre relatif à l'échantillon pyrolysé à 1000 °C. Lorsque la température de pyrolyse est égale à 1400 °C, deux pics ayant une intensité assez faible se dégagent de l'enveloppe. Le pic positionné à environ 1600 cm^{-1} est attribué à la vibration des liaisons C-C des groupements carbonés et il est typique d'une structure graphitique. Le pic positionné autour de 1350 cm^{-1} , nommé mode D, est dû au désordre dans cette phase carbonée. Dans le cas de Silres MK, le faible taux de carbone libre après pyrolyse à 1000 et 1400 °C (6,4 %pds et 7,2 %pds, respectivement) conduit à un faible signal Raman et celui-ci est atténué par le fond continu. Ce fond continu correspond à de la fluorescence qui est dépendante de la température de pyrolyse. La fluorescence provient, probablement, de la présence de nombreux radicaux, issus de la dégradation thermique [113].

La Figure II-27b présente le spectre Raman de Silres MK pyrolysé à 1700 °C, sous argon. Aucun mode correspondant à la présence de carbone libre n'est observé. Un pic intense à 796 cm^{-1} correspond à la résonnance du mode $E_2(\text{TO})$ indiquant la présence de SiC cristallin. Ce pic est accompagné par le mode $A_1(\text{LO})$. Etant donné que les modes D et G du carbone sont absents, on observe la résonnance de second ordre des modes du SiC à 1523 cm^{-1} et 1714 cm^{-1} .

Les données de composition chimique de Silres MK par ICP/IGA concordent avec les observations Raman. La composition chimique de la céramique issue de la pyrolyse à 1700 °C possède une proportion de silicium supplémentaire menant à l'hypothèse de la présence de silicium libre. Cette phase de silicium libre n'est pas détectée par DRX, et pourrait alors être amorphe. D'après la littérature, le signal Raman du silicium amorphe se trouve entre 100 et 600 cm^{-1} [114], cependant sur la Figure II-27b on n'observe pas de signal. La présence de silicium libre amorphe est alors écartée.

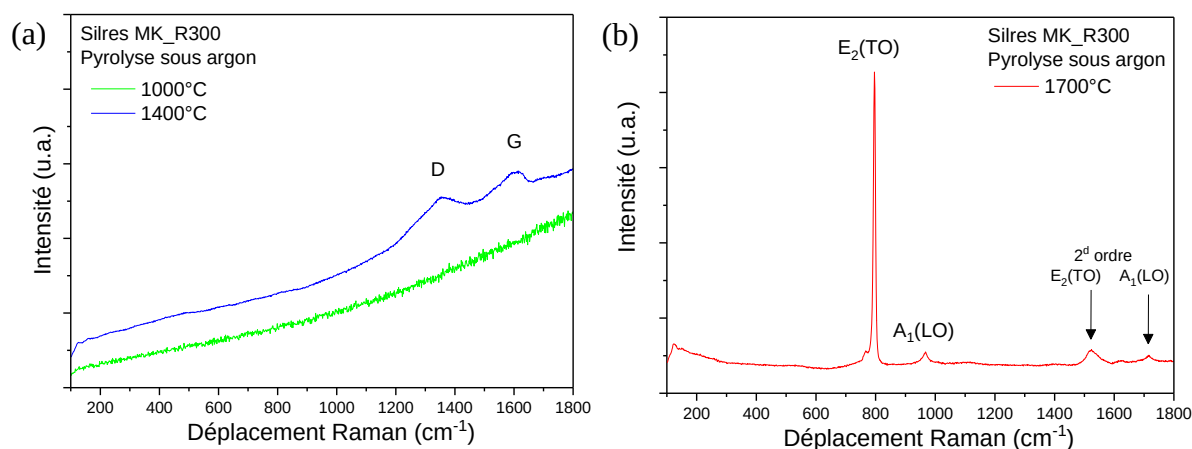


Figure II-27 : Analyse par spectroscopie Raman de Silres MK réticulé à 300°C et (a) pyrolysé à 1000 et 1400°C et (b) à 1700°C, sous argon

La Figure II-28 présente les spectres Raman, entre 100 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , de Silres H62C et SMP-10 pyrolysés à 1000, 1400 et 1700 °C, sous argon. Quelle que soit la température de pyrolyse, un excès de carbone libre a été observé grâce aux résultats des analyses chimiques. En ce qui concerne Silres H62C (Figure II-28a), aux températures de pyrolyse de 1000 et 1400 °C, on observe un large signal positionné entre 125 et 500 cm^{-1} qui est attribué à la présence de liaisons Si-O. Ce signal conforte la présence importante d'oxygène dans ces céramiques amorphes converties. Les pics situés autour de 1600 cm^{-1} et 1340 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes G et D du carbone. La largeur à mi-hauteur de ces deux bandes diminue lorsque la température de pyrolyse augmente. Ce phénomène est associé à l'évolution de la structure désordonnée (amorphe) du carbone qui tend vers une structure graphitique ordonnée. Le matériau pyrolysé à 1700 °C sous argon possède deux bandes supplémentaires à 780 cm^{-1} et à 950 cm^{-1} dénommées $E_2(\text{TO})$ et $A_1(\text{LO})$. Elles sont caractéristiques de la présence de SiC cristallin.

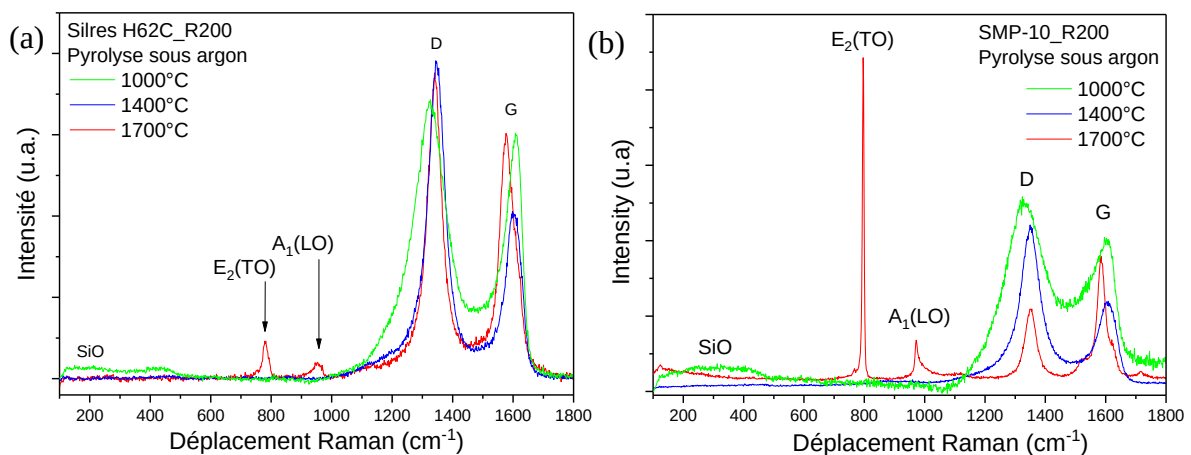


Figure II-28 : Analyse par spectroscopie Raman de (a) Silres H62C et (b) SMP-10 réticulés à 200 °C et pyrolysés à 1000, 1400 et 1700°C, sous argon.

Pour les céramiques issues de la pyrolyse de SMP-10, on observe Figure II-28b que la largeur des bandes D et G, imputables au carbone, évolue de manière similaire à ce qui avait été observé pour Silres H62C avec l'augmentation de la température jusqu'à 1400 °C. A 1700 °C, on observe là aussi les bandes $E_2(\text{TO})$ et $A_1(\text{LO})$ qui sont caractéristiques de la présence de SiC cristallin; mais elles sont maintenant très intenses et possèdent une largeur relativement fine par rapport à ce qui a été observé pour Silres H62C. On en déduit donc que le SiC est présent en quantité sensiblement plus importante. Aussi, la largeur des bandes imputables au carbone s'affinent, indiquant que le carbone tend vers une structure graphitique ordonné. Comme vu précédemment au niveau des résultats des analyses chimiques, la pyrolyse de SMP-10 conduit à des teneurs en carbone libre beaucoup plus faibles que pour Silres H62C, ceci quelle que soit la température utilisée. Les résultats de spectrométrie RAMAN sont donc cohérents avec la chimie.

II.2.iii. Analyse microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)

A partir des polymères pré-céramiques pyrolysés à 1400 et 1700 °C sous argon, des lames minces ont été préparées à l'aide d'un faisceau d'ion focalisé (FIB, Strata DB 235, FEI). Les lames minces possèdent une épaisseur comprise typiquement entre 75 et 100 nm. Elles ont été observées, sans métallisation additionnelle, par microscopie électronique à transmission (MET, Tecnai Osiris, 200kV, Gun lens 3, sport size 3, résolution point-à-point égale à 2.5 Å) et par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM, Tecnai Osiris, 200kV, Gun lens 3, spot size 5, détecteur HAADF avec longueur de caméra généralement fixée 165 mm). Les observations de certaines plages ont été couplées à des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, quatre détecteurs SDD en quadrant, ChemiStem technology, FEI). Des cartographies relatives aux éléments chimiques Si, C et O ont été réalisées en utilisant le mode Hypermap du logiciel Esprit (Bruker). Des quantifications de certaines plages d'intérêt ont été réalisées en utilisant la méthode de Cliff-Lorimer, avec les k-facteurs théoriques calculées avec le logiciel Esprit pour une tension d'accélération de 200 kV.

II.2.iii.a. Céramiques pyrolysées à 1400°C sous argon

La Figure II-29 montre une image typique STEM/HAADF, à fort grandissement, du polymère pré-céramique Silres MK réticulé et pyrolysé à 1400 °C. Les cartographies EDS en Si, C, O et Si/C combinés de cette même zone y sont également représentées. Etant donné que l'intensité du signal acquis par un détecteur HAADF est proportionnelle au numéro atomique des éléments chimiques présents dans la zone observée à la puissance 1,7 (contraste Z), un contraste clair correspond à des éléments chimiques plus lourds sur l'image STEM/HAADF. On observe une inhomogénéité de contraste à une échelle très locale. Les zones sombres sont appauvries en silicium et globalement en oxygène par rapport aux zones claires et on observe une complémentarité spatiale entre le silicium et le carbone. Les résultats de la quantification des éléments chimie de la plage observée est également visible Figure II-29 et ils sont comparées à ceux issus des analyses ICP/IGA. On remarque que l'analyse locale par EDS est en adéquation avec les résultats ICP/IGA, ce qui indique que le matériau est globalement homogène chimiquement.

Pour le polymère Silres H62C pyrolysé à 1400 °C, les observations regroupées sur la Figure II-30 sont relativement similaires. On notera quand même que la composition chimique locale de la plage analysée par EDS est plus riche en carbone, comparativement à ce qui est obtenu au moyen des analyses ICP/IGA. Les ordres de grandeurs sont cependant comparables.

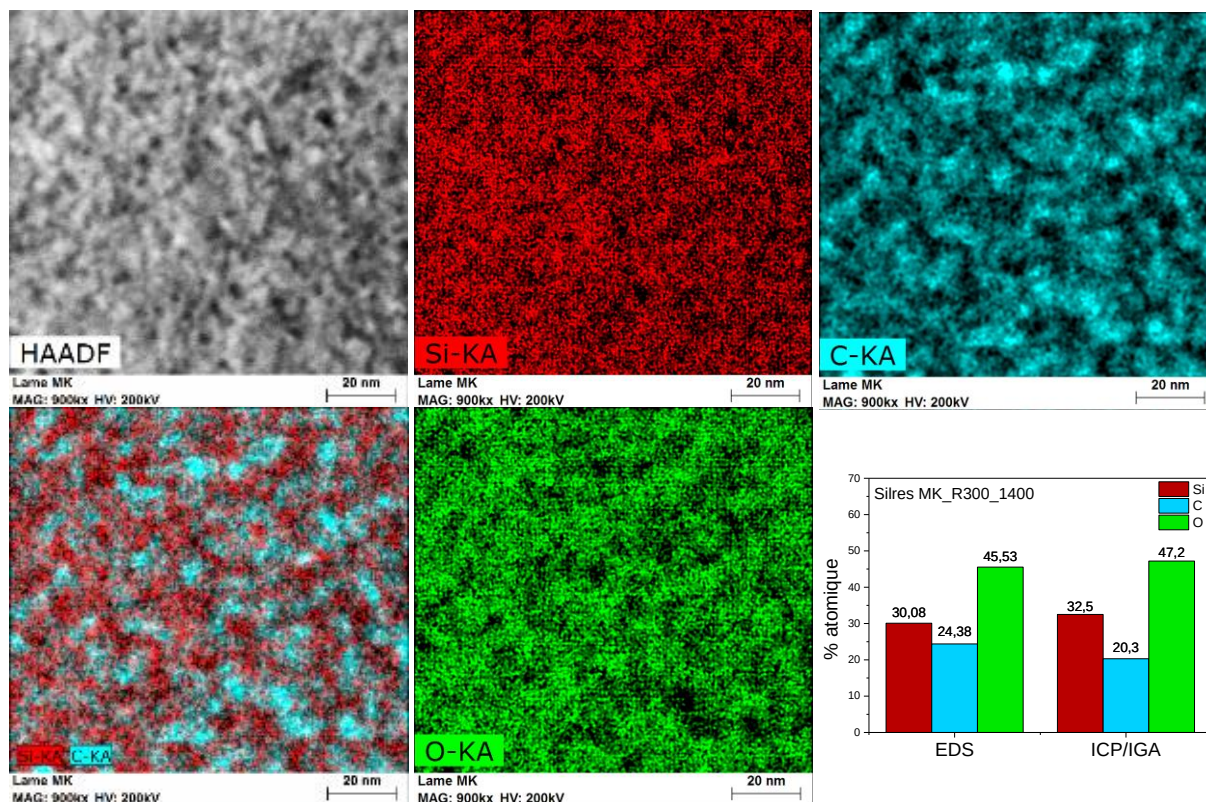


Figure II-29 : Analyse STEM/HAADF/EDS de Silres MK réticulé à 300 °C et pyrolysé à 1400 °C sous argon et quantification par EDS des éléments Si, O et C qui sont comparés aux résultats obtenus par ICP/IGA

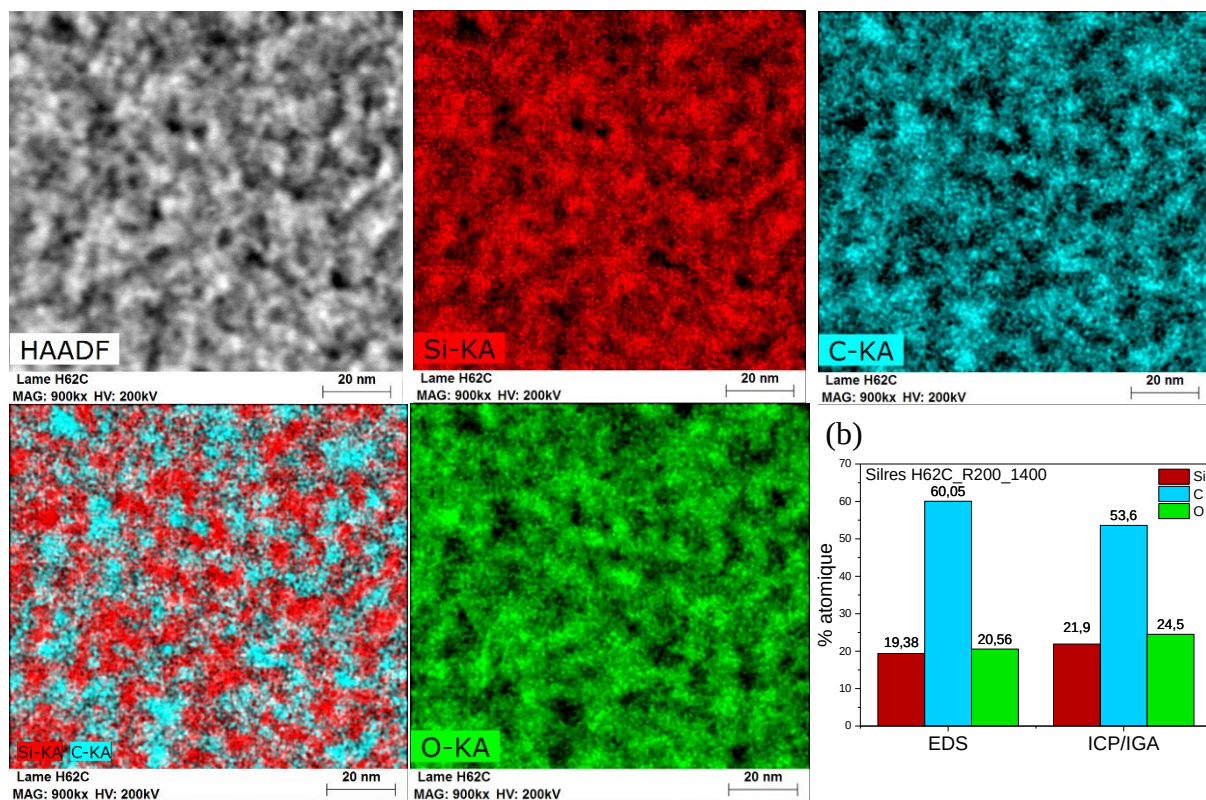


Figure II-30 : Analyse STEM/HAADF/EDS de Silres H62C réticulé à 200 °C et pyrolysé à 1400 °C sous argon et quantification par EDS des éléments Si, O et C qui sont comparés aux résultats obtenus par ICP/IGA

Il est à noter que les observations en mode STEM/HAADF, relatives au polymère SMP-10 pyrolysé à 1400 °C, n'ont pas pu être réalisées à ce jour.

Des images MET en mode haute résolution ont été acquises pour les trois polymères pré-céramiques pyrolysés à 1400 °C. Elles sont regroupées Figure II-31. Dans tous les cas, on observe globalement une absence d'organisation, avec un bouillonnement sous le faisceau, qui est typique d'un matériau amorphe (ce point est confirmé par une transformée de Fourier de l'image conduisant principalement un anneau diffus, non montré ici). Il existe cependant quelques zones de petites dimensions (diamètre de l'ordre de 5 à 10 nm) où un arrangement clair apparaît (cercles en pointillés jaunes sur la Figure II-31), ce qui traduit une structure cristalline pour celles-ci. Pour le polymère Silres H62C pyrolysé, on observe en complément des zones caractéristiques de la présence de carbone turbostratique (cercles en pointillés rouges sur la Figure II-31). Il est également à noter que la densité en petites zones à structure cristalline semble plus importante pour le polymère pyrolysé SMP-10, comparativement aux deux autres.

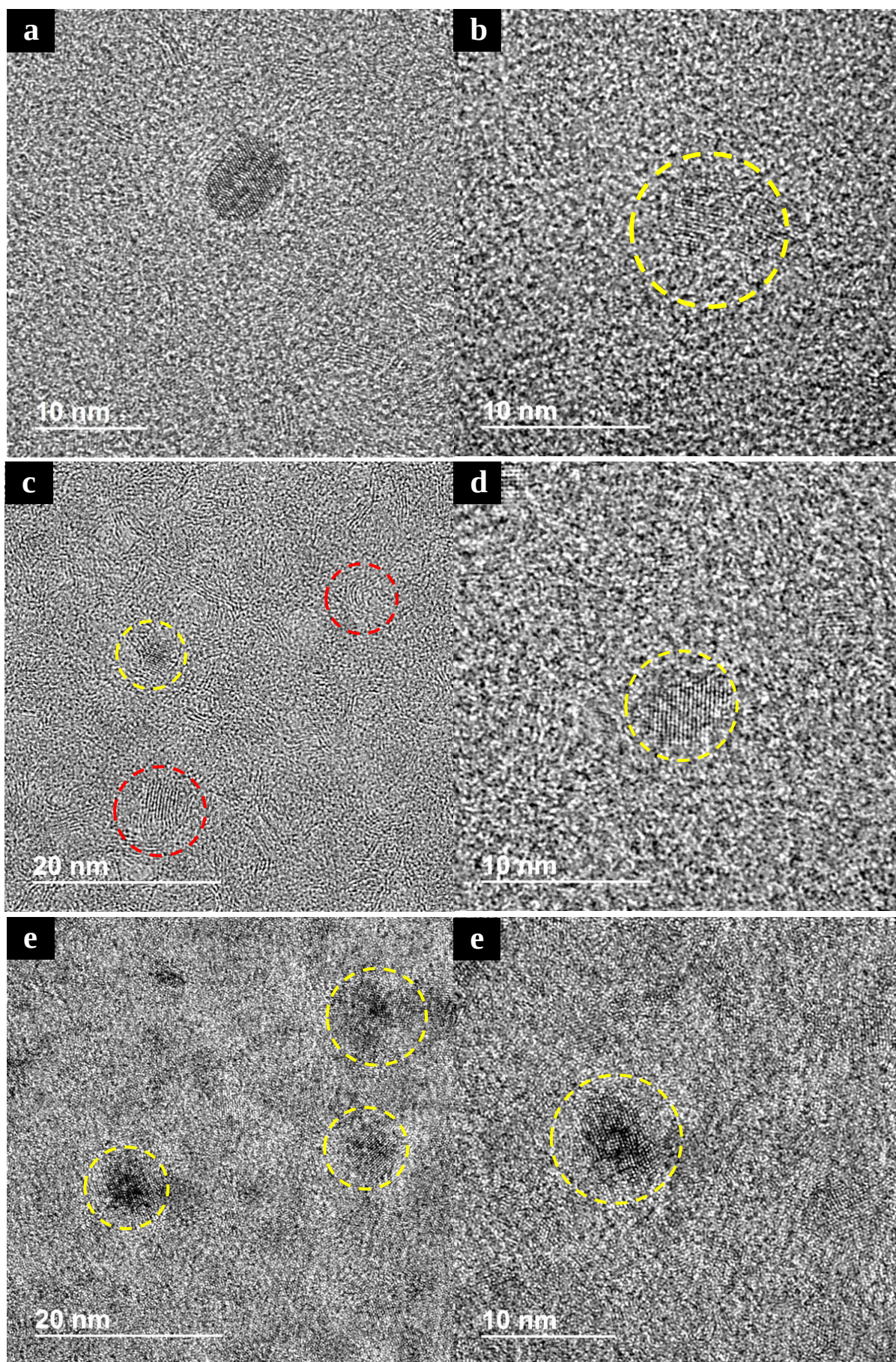


Figure II-31 : Observations MET en mode haute résolution de (a), (b) Silres MK; (c), (d) Silres H62C et (e), (f) SMP-10 pyrolysés à 1400 °C, sous argon. Zones cristallines (cercles jaune) et zone de carbone turbostratique (cercles rouge)

II.2.iii.b. Céramiques pyrolysées à 1700 °C sous argon

La pyrolyse de Silres MK à 1700 °C, sous argon, a tout d'abord été réalisée sur de la poudre. Suite à cela, une petite quantité de matière pulvérulente pyrolysée a été déposée sur une grille MET, munie d'un film en platine, à partir d'une goutte de suspension alcoolisée.

La Figure II-32 présente une vue générale en champ clair de la poudre déposée sur le film de platine. Les particules dans cet agglomérat ont une taille moyenne de 450 nm. L'image Figure II-32b montre une vue détaillée focalisée sur une seule particule. Les particules/grains élémentaires ont une morphologie plutôt arrondie, avec quelques facettes. Ils sont tous semblables, et on observe également des variations de contrastes à l'intérieur des grains. Ces variations de contraste ont été mis en avant en réalisant des images en champ sombre avec l'insertion d'un diaphragme objectif (Figure II-32c). Ces variations de contraste sont probablement liées à la présence de défauts dans le grain telles que des macles ou des fautes d'empilement. Les Figure II-32d, e et f sont les cartographies EDS pour le silicium, le carbone et l'oxygène, respectivement. On observe localement un enrichissement en oxygène à la périphérie des grains (Figure II-32f).

Une quantification locale EDS a été réalisée par pointé rétrospectif, dans un grain, à partir de l'acquisition en mode Hypermap. La composition chimique est de $48,52 \pm 0,07$ %at. en silicium, $50,05 \pm 0,93$ %at. en carbone, $1,15 \pm 0,05$ %at. en oxygène et $0,28 \pm 0,04$ %at en aluminium. On peut alors dire que les grains de SiC sont légèrement sous-stœchiométriques en carbone avec une légère substitution en oxygène. De plus, ils possèdent un enrichissement en aluminium, une impureté probablement liée à la synthèse du polymère pré-céramique.

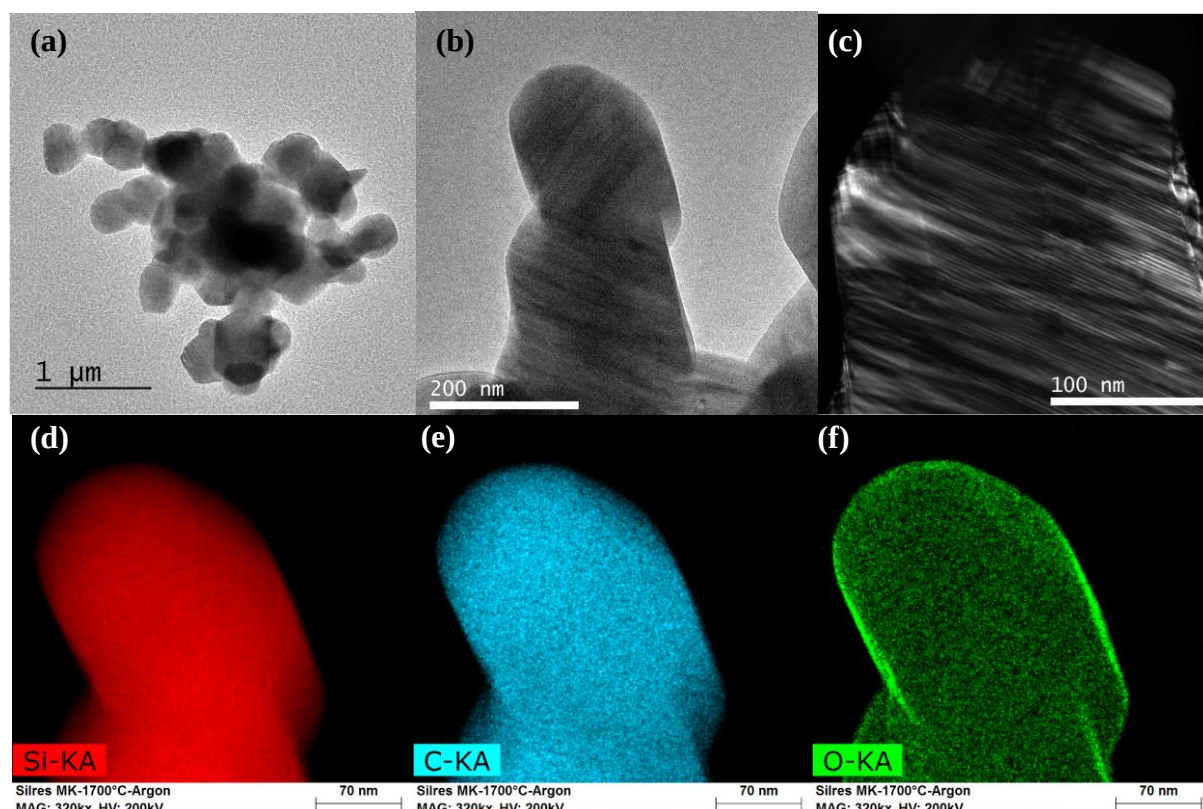


Figure II-32 Analyses STEM/HAADF/EDS : (a) Vue générale de Silres MK pyrolysé à 1700°C sous argon (b) vue détaillée, (c) image en champ sombre et cartographies EDS (d) du silicium, (e) du carbone et (f) de l'oxygène

La Figure II-33a montre une observation MET en mode haute résolution d'un grain de SiC constitutif de la poudre Silres MK et de sa proche surface, issu de la pyrolyse à 1700 °C, sous argon. On observe un réseau d'atomes ordonnés au cœur du grain (encadré en jaune), ce qui témoigne clairement d'une nature cristalline. Dans la zone proche de la surface, on observe une couche sans arrangement particulier d'environ 1,8 nm d'épaisseur. Sa composition mesurée par EDS, de manière identique à ce qui avait été fait pour le grain, est de $37,90 \pm 0,075$ %at. en silicium, $48,29 \pm 1,38$ %at. en carbone, $13,53 \pm 0,52$ %at. en oxygène et $0,28 \pm 0,09$ %at. d'aluminium. En comparaison avec le cœur du grain, la composition est pauvre en silicium, avec une substitution par de l'oxygène, comme observé Figure II-33b. Cette substitution peut provenir d'une oxydation de surface en présence de gaz oxydants (H₂O, par exemple) lors de la pyrolyse.

La transformée de Fourier d'une zone située dans le cœur du grain de SiC à partir de l'image en mode haute résolution, résulte en un diagramme de diffraction qui est compatible avec la structure cristalline β -SiC (Figure II-33c), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX. La sélection de la direction cristallographique [220] de la figure de diffraction et en appliquant une transformée de Fourier inverse, la Figure II-33d montre que les grains de β -SiC contiennent des dislocations et des fautes d'empilement.

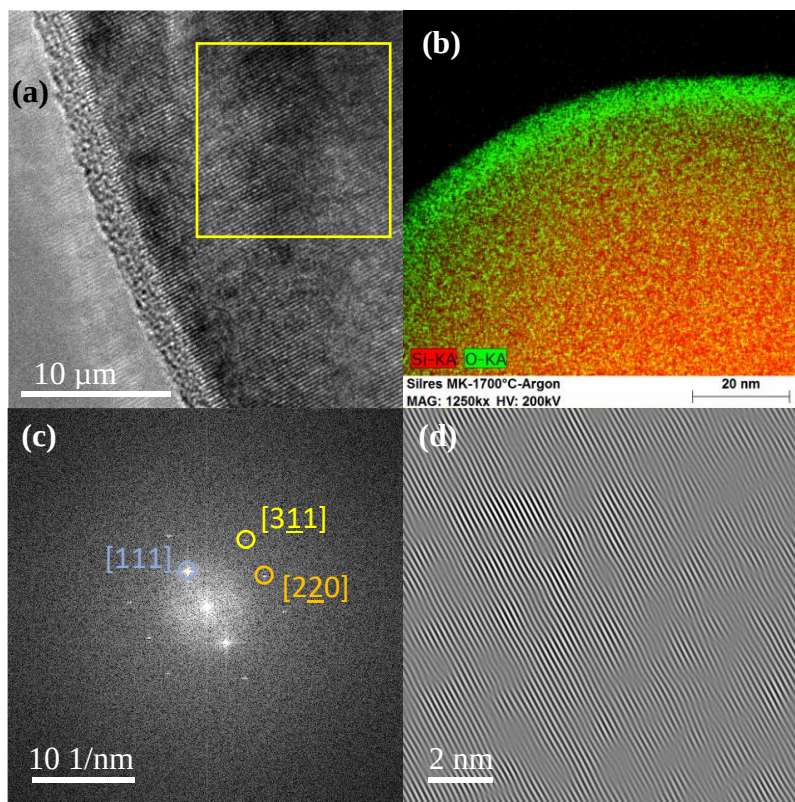


Figure II-33 : Silres MK réticulé à 300 °C et pyrolysé à 1700 °C, sous argon (a) Image MET en mode haute résolution d'une zone en proche surface d'un grain de SiC; (b) Cartographie EDS combinée du silicium et l'oxygène pour une zone du même type montrant l'enrichissement en oxygène d'un grain de SiC; (c) Transformée de Fourier dans le cœur du grain de SiC (carré jaune de (a)); (d) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant la direction [220] du grain de SiC.

La Figure II-34a montre une vue générale de Silres H62C pyrolysé à 1700 °C, observé en mode STEM/HAADF, à partir de la lame FIB correspondante. Les contrastes clairs correspondent à un réseau de grains cristallins interconnectés, entouré par une seconde phase ayant un contraste sombre. Cette seconde phase sombre est aussi interconnectée et est constituée de pores et/ou

d'éléments plus légers que la phase claire. La Figure II-34b montre une zone observée en mode STEM/HAADF à plus fort grandissement et les Figure II-34c, d et e, sont les cartographies EDS associées pour le silicium, le carbone et l'oxygène, respectivement.

Il est à noter que la très grande majorité des grains qui constituent le réseau polycristallin contiennent des macles/des défauts d'empilement (contraste typique de striation). Au niveau chimique, les grains cristallins contiennent du silicium, du carbone et de l'oxygène. L'analyse quantitative par EDS d'un grain cristallisé donne une composition chimique de $50,14 \pm 0,43$ %at. en silicium, $48,70 \pm 0,58$ %at. en carbone, $0,82 \pm 0,05$ %at. en oxygène et $0,34 \pm 0,06$ %at. en aluminium. D'après cette analyse, on peut dire que les grains de SiC sont légèrement sous-stœchiométriques en carbone et légèrement substitués en oxygène. On observe une teneur en aluminium dans les mêmes proportions que dans la poudre Silres MK pyrolysée.

La phase secondaire sombre qui entoure le réseau polycristallin est poreuse et contient majoritairement du carbone et de l'oxygène. Sa composition mesurée par EDS, de manière identique à ce qui avait été fait pour la phase claire, est $7,92 \pm 0,81$ %at. en silicium, $80,86 \pm 2,24$ %at. en carbone, $11,19 \pm 0,65$ %at. en oxygène et $0,03 \pm 0,09$ %at. en aluminium. Cette phase est très riche en carbone et contient aussi des impuretés de phosphore dont l'origine est inconnue.

Il est également intéressant de noter que la cartographie EDS de l'oxygène montre un enrichissement en cet élément à la périphérie des grains de SiC.

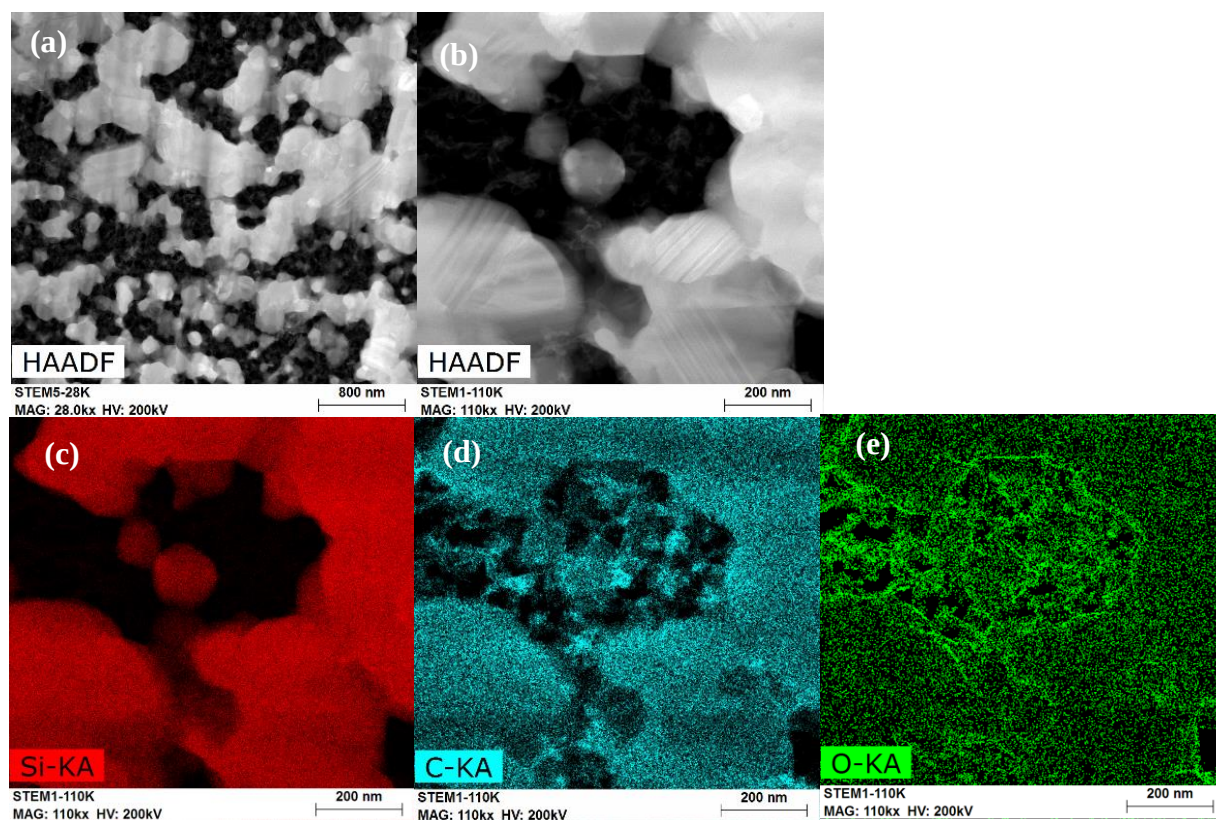


Figure II-34 : (a) Vue générale en mode STEM/HAADF de Silres H62C pyrolysé à 1700 °C, sous argon, (b) vue détaillée, (c), (d) et (e) cartographies EDS du silicium, du carbone et de l'oxygène, respectivement.

La Figure II-35a montre une observation MET en mode haute résolution d'un grain de SiC et de sa proche surface pour la céramique issue de la pyrolyse à 1700 °C, sous argon, de Silres H62C. On observe clairement un réseau d'atomes ordonnés au cœur du grain (zone encadrée en jaune), ce qui témoigne d'une structure cristalline. Dans la zone en proche surface (encadrée en rouge), on n'observe aucun arrangement particulier, ce qui témoigne d'une structure amorphe. La zone amorphe en proche surface du grain de SiC, qui a une épaisseur typique de 3-5 nm, est enrichie en oxygène par rapport au cœur du grain, comme le montre la Figure II-35b. Il est probable que cette couche amorphe surfacique provienne d'une oxydation de la surface du grain de SiC lors de l'étape de conversion et elle est probablement constituée de silice. Une transformée de Fourier inhérente à la zone en proche surface du grain de SiC à partir de l'image en mode haute résolution, résulte en un anneau diffus, ce qui confirme le caractère amorphe (Figure II-35c). Une transformée de Fourier inhérente à une zone située dans le cœur du grain de SiC à partir de l'image en mode haute résolution, résulte cette fois-ci en un diagramme de diffraction qui est compatible avec la structure cristalline β -SiC (Figure 36d), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX précédemment. En sélectionnant la direction cristallographique $[200]$ de la figure de diffraction et en appliquant une transformée de Fourier inverse, la Figure II-35e montre que les grains de β -SiC contiennent des dislocations et des fautes d'empilement.

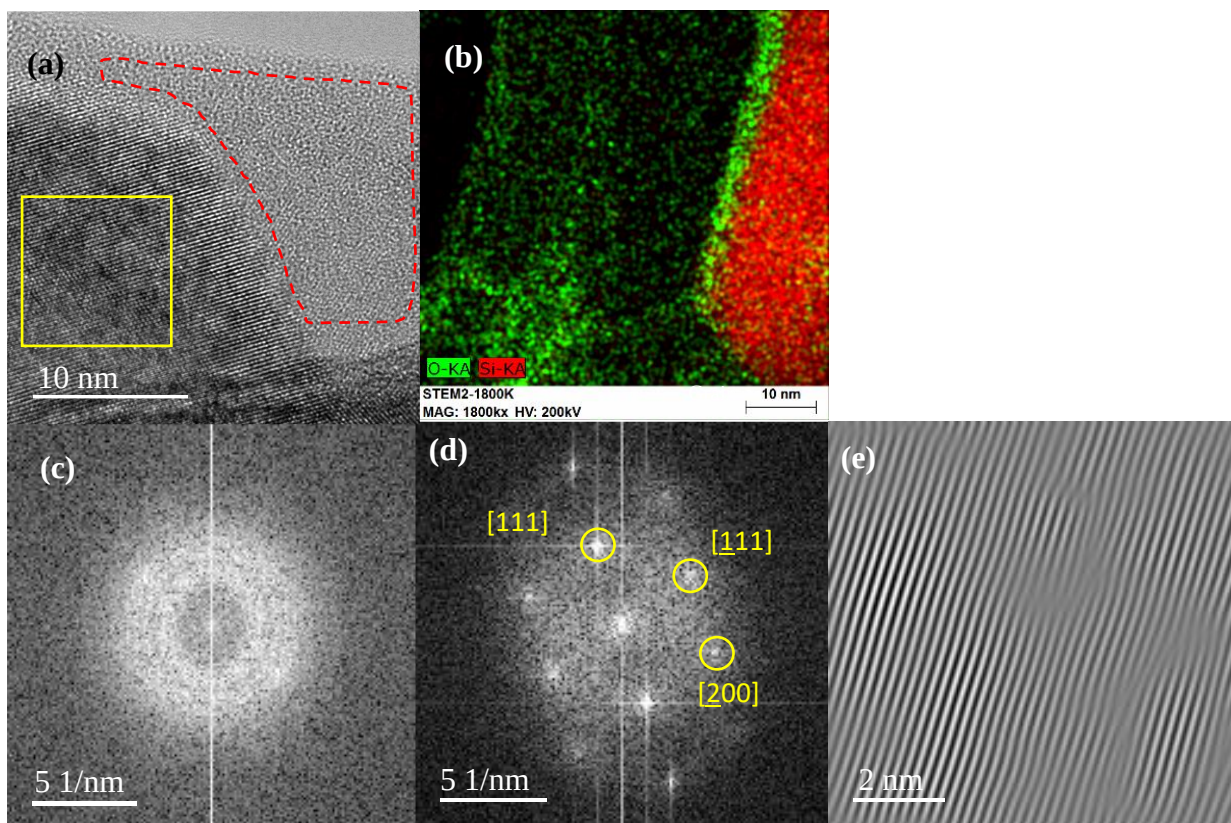


Figure II-35 : Silres H62C réticulé à 200 °C et pyrolysé à 1700 °C, sous argon (a) Image MET en mode haute résolution d'une zone en proche surface d'un grain de SiC; (b) Cartographie EDS combinée du silicium et l'oxygène pour une zone du même type montrant l'enrichissement en oxygène d'un grain de SiC; (c) Transformée de Fourier de la zone de surface du grain de SiC (pointillés rouges de (a)); (d) Transformée de Fourier dans le cœur du grain de SiC (carré jaune de (a)); (e) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant la direction $[200]$ du grain de SiC.

La Figure II-36a montre une vue à faible grandissement en mode STEM/HAADF de la céramique issue de la pyrolyse à 1700 °C, sous argon, de SMP-10. De la même manière que pour Silres H62C, on observe un réseau constitué de grains cristallins interconnectés, contenant des macles/fautes d'empilement, et ayant un contraste clair, entouré par une seconde phase ayant un contraste sombre. L'analyse quantitative par EDS d'un grain cristallisé donne une composition chimique de $48,11 \pm 0,20$ %at. en silicium, $49,38 \pm 0,94$ %at. de carbone, $2,18 \pm 0,09$ %at. en oxygène et $0,06 \pm 0,03$ %at. en aluminium. C'est donc un grain de SiC légèrement substitué en oxygène. L'analyse quantitative des zones sombres donnent une composition de $11,07 \pm 0,32$ %at. en silicium, $4,4 \pm 0,22$ %at. en oxygène et $84,47 \pm 1,92$ %at. en carbone. Ce réseau à contrastes sombres semble là-aussi constitué de pores et est majoritairement constitué de carbone. Comme pour la céramique issue de la pyrolyse de Silres H62C, il semble y avoir la présence d'une couche enrichie en oxygène en proche surface des grains de SiC, même si cette fois-ci c'est un peu moins évident (Figure 37e).

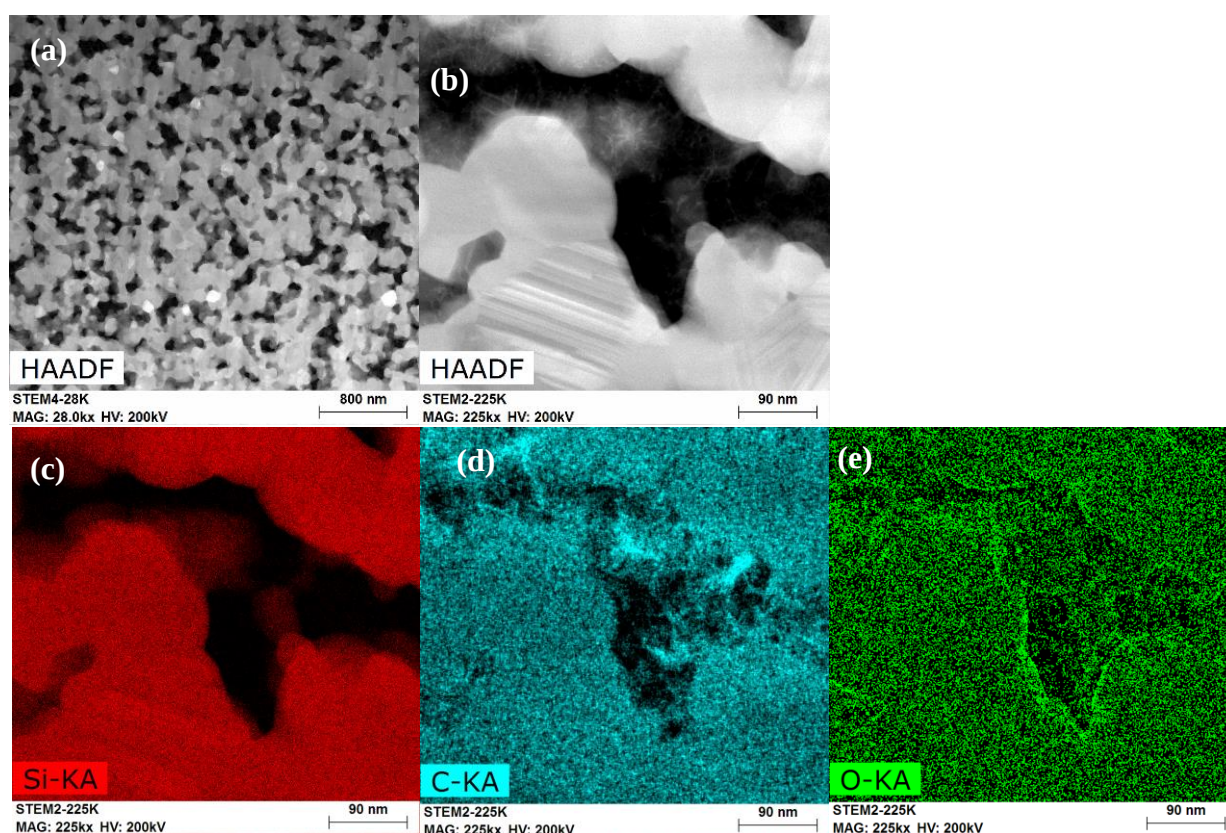


Figure II-36 ; (a) Vue générale en mode STEM/HAADF de SMP-10 pyrolysé à 1700 °C, sous argon, (b) vue détaillée ; (c), (d) et (e) cartographies EDS du silicium, du carbone et de l'oxygène, respectivement

En comparant les deux images en mode STEM/HAADF de SMP-10 et Silres H62C (Figure II-36a et Figure II-34a), pour un même grandissement, on remarque visuellement que la proportion surfacique de phase cristalline dans SMP-10 semble plus élevée que pour Silres H62C.

Une analyse quantitative, à partir d'une binarisation des images, a été réalisée (logiciel Image J, National Institute of Health [115]) et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II-12. En considérant que les matériaux sont homogènes dans le volume, la conversion de la proportion surfacique en une proportion massique a été réalisée. La phase carbonée représente

alors 16,5 %pds et 22,3 %pds pour SMP-10 et Silres H62C, respectivement. Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que ce qui a pu être précédemment calculé à partir des résultats des analyses chimiques (Tableau II-11, page 93). Dans le cas présent, il est à noter que les valeurs relatives à la phase carbonée sont vraisemblablement surestimées car on considère la porosité comme partie intégrante de cette phase et que le calcul du pourcentage massique est basé sur une masse volumique approximée (graphite, 2,25 g/cm³). Cependant, il est intéressant de noter que la tendance est similaire à celle obtenue par analyses chimiques.

Tableau II-12 : Analyse quantitative des phases observées en mode STEM/HAADF pour Silres H62C et SMP-10 pyrolysés à 1700°C, sous argon. Masses volumiques utilisées pour calculer la proportion massique : 3,20 g/cm³ pour SiC et 2,25 g/cm³ pour la phase carbonée.

STEM/HAADF, x28K	SMP-10_R200_1700	Silres H62C_R200_1700
Surface SiC (%)	78	71
Surface phase carbonée (%)	22	29
SiC (%pds)	83,5	77,7
Phase carbonée (%pds)	16,5	22,3
Carbone libre (%pds) d'après le Tableau II-11	8,2	17,2

Les caractérisations MET en mode haute résolution de SMP-10 pyrolysé à 1700 °C sont présentées Figure II-37. La Figure II-37a montre la proche surface d'un grain élémentaire constituant le réseau cristallin interconnecté. Comme dans le cas de Silres H62C, on observe un arrangement périodique cristallin en cœur de grain et la présence d'une couche à structure désordonnée en surface. La Figure II-37b montre, là encore, un enrichissement en oxygène à la surface des grains cristallins. La transformée de Fourier de l'image obtenue en mode HRTEM, au niveau de la couche surfacique à structure désordonnée (carré rouge de la Figure II-37a), donne un anneau diffus, typique d'une structure amorphe (Figure II-37c). La transformée de Fourier de l'image obtenue en mode HRTEM de la zone à cœur de grain, encadrée en jaune sur la Figure II-37a, conduit à un diagramme de diffraction typique d'une structure cristallisée (Figure II-37d). Par contre, contrairement à ce qui avait été obtenu pour Silres H62C, ce diagramme de diffraction, spécifique à un grain donné, ne peut pas être indexé en se référant à la structure β -SiC (les distances inter-réticulaires réciproques $\vec{d}_1^*$, $\vec{d}_2^*$, $\vec{d}_3^*$ sont respectivement de 4,08 nm⁻¹, 3,88 nm⁻¹ et 3,97 nm⁻¹), ni même en se référant aux autres polytypes du SiC. Cela signifie que certains grains cristallins, obtenus après conversion, sont donc relatifs à une autre phase cristalline. En sélectionnant la direction cristallographique $\vec{d}_1^*$ de la figure de diffraction et en appliquant une transformée de Fourier inverse, la Figure II-37e montre que le grain cristallin sélectionné ne contient pas de dislocation, ni de fautes d'empilement. Il en va de même si on procède à la même analyse pour les deux autres directions cristallographiques correspondant aux indexations de la diffraction de la Figure II-37d.

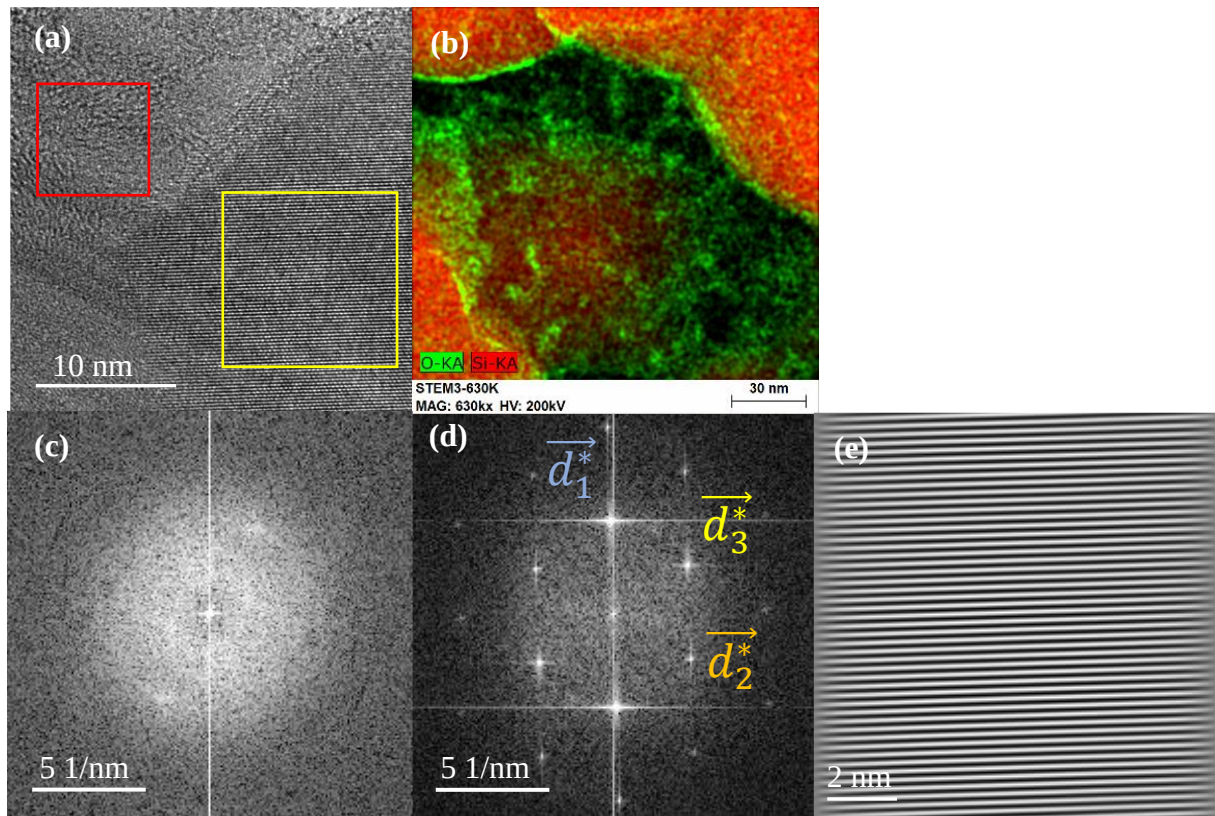


Figure II-37 : SMP-10 réticulé à 200 °C et pyrolysé à 1700 °C, sous argon (a) Image MET en mode haute résolution de la proche surface d'un grain cristallin; (b) Cartographie EDS combinée du silicium et de l'oxygène montrant l'enrichissement surfacique en oxygène des grains cristallins; (c) Transformée de Fourier de la zone en surface du grain cristallin (carré rouge de (a)) ; (d) Transformée de Fourier dans le cœur du grain cristallin (carré jaune de (a)); (e) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant la direction $\vec{d}_1^*$ du grain cristallin.

Pour finir, les observations MET en champ clair de Silres H62C et SMP-10 pyrolysés à 1700 °C, sous argon, sont présentées Figure II-38. Les observations sont similaires pour les deux échantillons. On confirme l'existence d'un réseau polycristallin interconnecté, constitué par des grains élémentaires contenant des macles/fautes d'empilement, qui baigne au sein d'une seconde phase poreuse de structure cotonneuse. On peut également voir en certains endroits des deux échantillons des zones caractéristiques d'une structure frittée, avec des joints de grains bien équilibrés (Figure II-38d, par exemple).

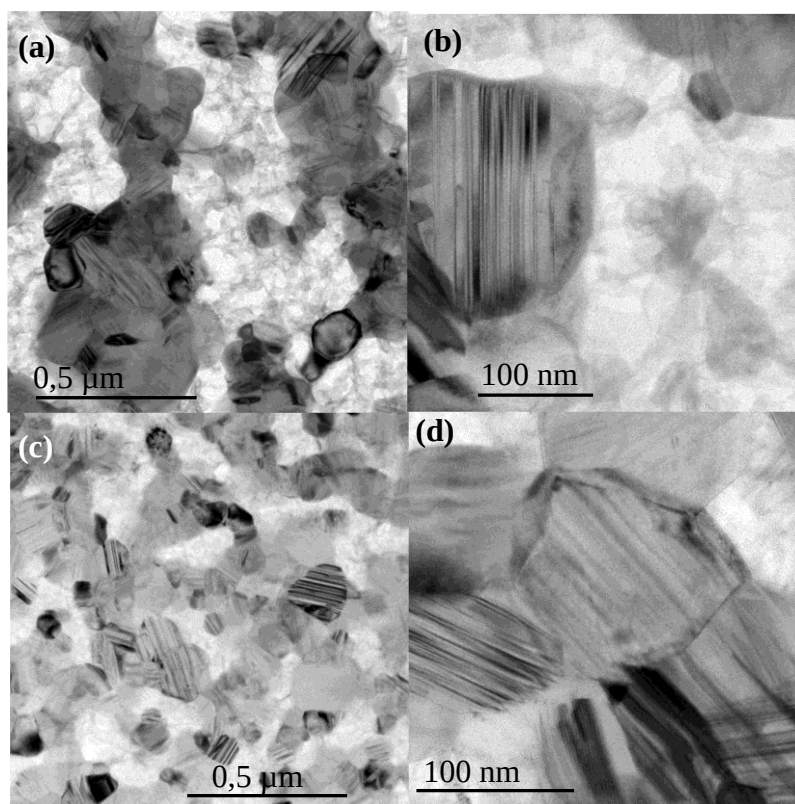


Figure II-38 : Images MET en champ clair de (a) et (b) Silres H62C et (c) et (d) SMP-10 pyrolysés à 1700°C, sous argon

II.3. CONCLUSIONS

Un nombre important de caractérisations a été mis en place pour observer et tenter de comprendre la nature des polymères pré-céramiques sélectionnés ainsi que leur évolution en température, depuis la réticulation jusqu'à la conversion en céramique.

La spectroscopie RMN est un outil puissant pour caractériser les polymères. La partie inorganique des polymères pré-céramiques a pu être analysée par la RMN du ^{29}Si . La quantification de la structure macromoléculaire des polymères a pu être réalisée. Ces données permettent de se rendre compte du degré de ramification. Il en ressort alors que Silres MK est le polymère le plus hyperbranché. Ses fonctions méthoxy et éthoxy permettent une réticulation par hydrolyse/condensation et mène au relargage d'alcools. Ce polymère ainsi réticulé possède le plus haut rendement céramique. La céramique obtenue à 1000°C est un oxy-carbure de silicium amorphe, poreux et riche en silicium et en oxygène. Malgré la teneur relativement faible en carbone, qui ne semble pas suffisante pour atteindre le SiC à haute température, Silres MK atteint après une pyrolyse à 1700°C sous argon, une céramique uniquement composée de β -SiC. Les analyses ICP/IGA ont montré que cette céramique est riche en silicium. Cependant, les analyses DRX et Raman n'ont pas permis de détecter une phase supplémentaire. D'après ces observations, Silres MK semble être un bon candidat pour mener à une céramique du type SiC. Cependant, malgré son haut rendement céramique, un dégagement important d'alcools et d'espèces hydrocarbonées durant la réticulation et la pyrolyse, le matériau conduit à un objet poreux et ne possédant aucune cohésion mécanique.

Silres H62C possède un degré de ramification important et des fonctions de réticulation vinyl et silyl permettant l'hydrosilylation. La présence de catalyseur thermique permet à Silres H62C de réticuler à basse température pour mener à un polymère thermodur dense et rigide. La pyrolyse de ce polymère à 1000°C mène à une céramique de type oxy-carbure de silicium dense, amorphe et riche en carbone. La composition chimique qui est trop riche en carbone conduit à une céramique biphasée à 1700°C. On observe des grains cristallisés de SiC interconnectés ainsi qu'une phase amorphe riche en carbone. De la porosité est aussi observée.

En comparaison, SMP-10 est un polycarbosilane développé pour atteindre la composition chimique du SiC à haute température de pyrolyse. Les analyses RMN montrent que ce polymère est faiblement ramifié et possède une proportion importante de fonctions silyl. Lors de la réticulation thermique, la faible quantité de fonctions vinyliques est totalement consommée. C'est pourquoi après une pyrolyse à 1000 °C sous argon, la céramique obtenue est un oxy-carbure de silicium amorphe, dense et très riche en hydrogène. A haute température, la céramique possède une structure biphasée, constituée de grains cristallisés de SiC ainsi qu'une seconde phase amorphe riche en carbone. Cette seconde phase est en proportion plus faible que dans Silres H62C. SMP-10 atteint alors une composition chimique très proche du SiC.

Ces deux derniers polymères génèrent une perte de masse importante lors de la pyrolyse. De ce fait, les céramiques obtenues après conversion à 1700 °C sont multi-fissurées.

Comme dit précédemment, Silres MK semble être un précurseur intéressant pour mener à du SiC cristallin. Cependant la mise en œuvre de ce polymère par impression 3D DLP requiert une dissolution en solvant. Des problématiques d'évaporation seront alors à prévoir. De plus, la réticulation mène à un matériau poreux, ce qui est contraire à l'objectif visé. A l'inverse, Silres H62C et SMP-10 semblent être des bons candidats d'un point de vue procédé, puisqu'ils sont liquides à température ambiante. Parmi ces deux derniers polymères pré-céramiques, SMP-10 est alors le meilleur candidat pour atteindre le SiC pur, tout en gardant un minimum de cohésion post-conversion, malgré l'observation de nombreuses fissures.

Chapitre III - Développement de formulations photopolymérisables à base de polymères pré-céramiques et impression par DLP

Ce chapitre a pour objectif le développement et l'étude de formulations photopolymérisables à base de polymères pré-céramiques compatibles avec le procédé de *Digital Light Processing* (DLP) ainsi que l'impression de pièces. La première partie de ce chapitre définira les objectifs à atteindre pour le développement et l'impression de formulations photopolymérisables. Seront aussi décrites les méthodes de caractérisations mises en œuvre pour ces formulations. La deuxième partie se focalisera sur l'étude de l'influence des constituants de la formulation photopolymérisable (taux de charge et nature du polymère pré-céramique, photoabsorbeur, photoamorceur) sur les épaisseurs polymérisées et les cinétiques de polymérisation. Dans une troisième partie, les formulations sélectionnées seront imprimées par DLP afin d'obtenir des objets structurés en 3D.

Table des matières

III.1. Formulations photopolymérisables – objectifs et méthodes de caractérisation	115
III.1.i. Objectifs et développement de la formulation pour l'impression DLP	115
III.1.i. Approches pour le développement de formulations.....	116
III.1.i.a. Propriétés optiques.....	117
III.1.i.b. Réactivité	117
(1) Epaisseur polymérisée et résolution en fonction du temps d'exposition aux UV	118
(2) Cinétiques de photopolymérisation par spectroscopie infrarouge en temps résolu	118
III.2. Développement de formulations photopolymérisables	123
III.2.i. Constituants de la formulation	123
III.2.i.a. Résine acrylate	123
III.2.i.b. Polymères pré-céramiques	124
III.2.i.c. Photoamorceurs.....	126
III.2.i.d. Photoabsorbeurs	127
III.2.ii. Développement de formulations photosensibles pour atteindre une épaisseur de couche cible.....	129
III.2.ii.a. Formulations sans photoabsorbeur.....	129
III.2.ii.b. Formulations avec photoabsorbeur	130
III.2.iii. Etude de la variation de la teneur en photoamorceur dans la formulation contenant le BBOT.....	132
III.2.iii.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée.....	132

III.2.iii.b. Influence du taux de photoamorceur sur la cinétique de polymérisation	133
III.2.iv. Influences de la variation de la teneur en Silres H62C dans la formulation contenant le BBOT.....	135
III.2.iv.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée.....	135
III.2.iv.b. Influence sur la cinétique de polymérisation	137
(1) Exposition en continue et évolution de la cinétique	137
(2) Exposition UV pendant un temps défini et évolution de la conversion.....	138
III.2.v. Influences de l'ajout du photoabsorbeur BBOT ou du Sudan I.....	140
III.2.v.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée.....	140
III.2.v.b. Influence sur la cinétique de polymérisation	140
(1) Résultats	140
(2) Résumé et Discussion	142
III.2.vi. Conclusions.....	144
III.3. Fabrication additive par DLP	145
III.3.i. Impression par DLP	145
III.3.i.a. Equipement DLP.....	145
III.3.i.b. Réglages de la machine DLP	146
III.3.ii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de BBOT	148
III.3.ii.a. Mise à l'échelle de la formulation.....	148
III.3.ii.b. Pièces imprimées.....	149
(1) Pièces cylindriques.....	149
(2) Pièces à géométrie nid d'abeilles	152
(3) Conclusions.....	153
III.3.iii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de Sudan I	153
III.3.iii.a. Pièces à géométrie nid d'abeilles	153
III.3.iii.b. Impression de pièces pour des mesures de diffusivité thermique	154
III.4. Conclusions	155

III.1. FORMULATIONS PHOTOPOLYMERISABLES – OBJECTIFS ET METHODES DE CARACTERISATION

Pour développer des formulations photopolymérisables, de nombreux paramètres sont à prendre en compte : les constituants (nature, quantité), leur mise en œuvre, leur interaction avec les UV, la viscosité de la formulation, les épaisseurs polymérisées (monocouche et couche d'impression), les temps d'exposition aux UV et la tenue mécanique des couches. Cette première partie consiste à définir les objectifs visés sur les formulations photopolymérisables à base de polymères pré-céramiques, afin de borner les développements et de présenter les méthodes de caractérisations choisies au final. Ce paragraphe constitue une introduction au paragraphe III.2.

III.1.i. Objectifs et développement de la formulation pour l'impression DLP

La formulation constituée d'un photoamorceur radicalaire, de résines acrylates et d'un polymère pré-céramique doit répondre à plusieurs objectifs pour être imprimable par DLP et permettre l'obtention avec un haut rendement d'une céramique.

Concernant la résine photopolymérisable, la résine acrylate et le photoamorceur doivent être compatibles avec le spectre d'émission de la LED (Annexe 4) de la machine DLP M120 Prodways utilisée (III.3.i.a, page 145). En effet le photoamorceur doit absorber efficacement le rayonnement UV afin de générer des radicaux qui vont permettre la polymérisation en chaîne du monomère. Le monomère, quant à lui, est transparent aux UV pour ne pas interférer avec le photoamorceur et pour obtenir des couches suffisamment rigides pour être imprimées.

Le matériau d'intérêt, qu'il soit sensible ou non aux UV, doit constituer la majeure partie de la formulation afin d'obtenir, après pyrolyse, une céramique avec une bonne tenue mécanique. Ceci est d'autant plus important que la conversion en céramique des polymères pré-céramiques conduit à une perte de masse importante, comme montré dans le paragraphe II.1.iii.a, page 84.

Les épaisseurs de couches, pour l'impression d'objets par DLP, sont généralement comprises entre 25 et 150 μm . Dans cette étude, les couches imprimées ont une épaisseur de l'ordre de 100 μm pour réaliser des objets avec une bonne résolution. Lors du développement des formulations, il est préférable de viser comme épaisseur de monocouche le double des épaisseurs de construction. Ceci permet de prendre en compte l'énergie nécessaire à l'adhérence d'une nouvelle couche avec celles qui ont été précédemment fabriquées.

Les temps d'exposition aux UV ciblés sont compris entre 0,5 et 5 s par couche. Dans ces conditions, la vitesse de fabrication est de 20 à 200 $\mu\text{m/s}$ pour une épaisseur de couche de 100 μm . Ceci équivaut à une vitesse de fabrication en volume de 7,2 à 72 cm^3/h . Cette gamme de vitesse ne prend cependant pas en compte les durées nécessaires au déplacement de la racle, estimées à 5 s supplémentaire par couche. Les vitesses de fabrication, représentant le procédé au global, sont alors de l'ordre de 10 à 18 $\mu\text{m/s}$, soit 3,6 à 6,5 cm^3/h . En comparaison, la fusion laser sur lit de poudre (*Laser Beam Melting, LBM*) apparaît plus rapide, et peut atteindre des vitesses de construction de 2 à 10 cm^3/h , en prenant en compte les durées de mise en couche. Il est à noter que ces valeurs de vitesse sont dépendantes des machines utilisées et les valeurs données en exemple sont valables pour les machines DLP M120 Prodways et LBM Farsoon.

Toujours concernant cette gamme de temps d'exposition, l'imprimante DLP M120 permet d'exposer la résine avec une précision sur la durée de l'ordre de 1 ms. Le temps d'exposition étant relié à l'épaisseur de la couche polymérisée et à la cinétique de polymérisation, la modification du temps d'exposition doit au moins être de l'ordre de plusieurs centaines de millisecondes pour observer un effet notable sur cette épaisseur. Il est alors préférable d'avoir

une latitude de contrôle de cette durée, avec un temps d'exposition minimal fixé à 0,5 s, permettant un ajustement ultérieur, dans le cas où il serait nécessaire d'abaisser le temps d'exposition.

Le Tableau III-1 résume les objectifs préalablement développés.

Tableau III-1 : Objectifs visés pour la réalisation d'objets céramiques 3D par DLP à partir d'une formulation photopolymérisable à base de polymères pré-céramiques

Objectif	Objectifs	
Développement de formulations	Constituants	Compatibles avec $\lambda_{\text{travail}}=365$ nm Photoamorceurs sensibles Résines acrylates non sensibles
	Temps d'insolation UV	$0,5 \text{ s} < t_{\text{insolation}} < 5 \text{ s}$
	Monocouche	100 à 200 μm
	Rendement céramique élevé	Haut taux de polymère pré-céramique
Impression DLP	Couche d'impression	50 à 100 μm
	Temps et vitesse de fabrication	$0,5 \text{ s} < t_{\text{insolation}} < 5 \text{ s}$ 10 à 200 $\mu\text{m/s}$

III.1.i. Approches pour le développement de formulations

Pour obtenir une formulation photopolymérisable à base de polymère pré-céramique, il est aussi nécessaire de sélectionner la mise en œuvre des différents constituants. Trois approches ont été référencées dans la littérature et décrites dans le paragraphe I.6.iii, page 51. Ces approches sont rappelées ci-après :

- 1/ utilisation d'un polymère pré-céramique photopolymérisable,
- 2/ mélange d'un polymère pré-céramique avec une formulation photosensible à base de monomères acrylates,
- 3/ mélange d'un polymère pré-céramique, d'une charge SiC et d'une formulation photosensible.

La première approche, consistant à greffer une fonction méthacrylate sur le polymère pré-céramique, afin d'obtenir un polymère pré-céramique photopolymérisable, a été évaluée en reproduisant les travaux de Zanchetta et al. [87]. Le polymère utilisé est le polysiloxane Silres MK comprenant des fonctions hydrolysables, et conduisant à un haut rendement céramique. Le monomère 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (TMSPM) apporte la fonction acrylate à greffer. Cette approche concerne uniquement les polymères hydrolysables ce qui la rend peu versatile.

La seconde approche, est basée sur le mélange d'un polymère pré-céramique avec une résine photopolymérisable, comprenant une résine acrylate (monomère et/ou oligomère acrylate) et un/des photoamorceurs. Ce système est facilement modulable dans le choix des constituants et permet de développer des formulations contenant les polymères pré-céramiques qui sont à l'état liquide. Les formulations ne font pas appel à des solvants, ou encore à des réactions d'hydrolyse/condensation, laissant penser que les systèmes seront plus stables dans le temps.

Cette approche a été sélectionnée pour la suite de l'étude et sera développée dans la partie suivante à partir des polymères pré-céramiques Silres H62C et SMP-10.

Enfin il est à noter que la troisième approche se différencie seulement de la seconde approche, par l'ajout d'une charge céramique SiC et ne sera pas développée dans ce manuscrit. Méthodes de caractérisations

III.1.i.a. Propriétés optiques

Les constituants de la formulation ont été caractérisés par spectroscopie UV, afin d'évaluer la compatibilité de leurs propriétés optiques avec la longueur d'onde de travail de 365 nm. Le spectrophotomètre UV (Varian Cary 5000, Agilent) utilisé est constitué de sources lumineuses (longueurs d'onde de 175 à 3300 nm), couplées à un monochromateur, permettant la sélection de la longueur d'onde d'intérêt. L'échantillon liquide de constituant pur est placé dans une cuve en PMMA (Poly(Méthyl MéthAcrylate) ou dans une cuve en quartz calibrée (Starna Scientific, 20-0/Q/0,1), dont les trajets optiques sont respectivement de 10 et 0,1 mm. Un faisceau lumineux traverse l'échantillon, puis un détecteur permet de récupérer le signal lumineux afin de déterminer la transmission de la lumière. L'absorbance (A) est déduite de la transmission (T) par l'équation (III-1).

$$A = - \log_{10} T \quad (III-1)$$

III.1.i.b. Réactivité

Dans ces travaux, on appellera « réactivité d'une formulation » la capacité à former un réseau polymère sous l'action de la lumière UV, à la longueur d'onde de 365 nm. La caractérisation de la réactivité a été effectuée à l'échelle macroscopique et moléculaire.

Macroscopiquement, l'application d'une source UV à la surface d'une formulation photopolymérisable liquide se traduit par l'obtention d'une monocouche de formulation réticulée, possédant une géométrie similaire à la surface projetée de la lumière UV. L'épaisseur et la résolution de la monocouche polymérisée rend compte de la compatibilité de la formulation développée avec le procédé d'impression par DLP.

Les phénomènes de polymérisation sont aussi observés à l'échelle moléculaire, en réalisant un suivi de la polymérisation des fonctions acrylates des résines, par spectroscopie infrarouge. Il est alors possible d'étudier l'influence de la nature et de la teneur des constituants, de la densité surfacique de puissance des UV (mW/cm^2) ainsi que du temps d'exposition (en secondes) sur les cinétiques de polymérisation des formulations.

Pour exprimer les caractéristiques de l'exposition aux UV, on parlera de densité surfacique de puissance (en mW/cm^2) et de temps d'exposition (en secondes) ou bien de densité surfacique d'énergie (en mJ/cm^2).

(1) Épaisseur polymérisée et résolution en fonction du temps d'exposition aux UV

L'évaluation des épaisseurs polymérisées en fonction des temps d'exposition aux UV est décrite Figure III-1. La première étape consiste à remplir une cuve de 10 cm³ avec la formulation à caractériser. La cuve est remplie entièrement jusqu'à disparition du ménisque, assurant une surface plane. Une surface UV carrée de 15 mm de côté est ensuite projetée avec une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm², à l'aide de la technologie *Digital Light Processing* (DLP). Une monocouche de résine réticulée est extraite puis nettoyée avec du di-propylène glycol n-butyl éther (Sigma Aldrich), pour enlever la résine non polymérisée. L'épaisseur de cette monocouche est mesurée en cinq points, à l'aide d'une jauge d'épaisseur à ultrasons (Elcometer 355 F1 sonde 0 - 1500 µm). La résolution est évaluée visuellement en comparant les dimensions d'une monocouche par rapport à la surface projetée.

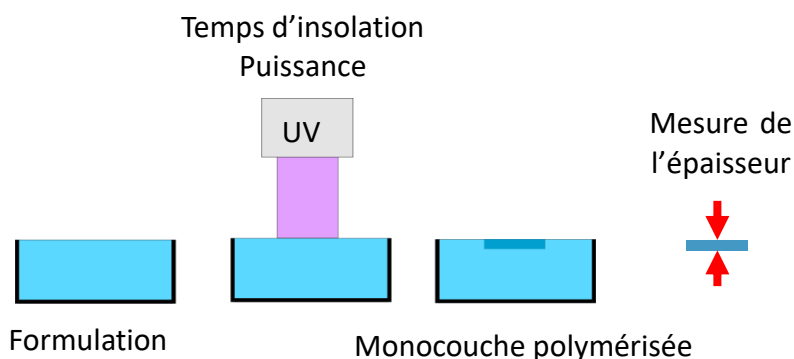


Figure III-1 : Protocole de mesure d'épaisseur de monocouche réticulée

(2) Cinétiques de photopolymérisation par spectroscopie infrarouge en temps résolu**Méthode de mesure :**

Pour réaliser la mesure en temps résolu des cinétiques de photopolymérisation des formulations, un équipement spécifique a été mis en place au laboratoire, basé sur celui présent au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), de Mulhouse. Cet outil de caractérisation permet de suivre l'évolution du signal associé à la polymérisation des fonctions acrylates présentes dans les formulations, au cours d'une exposition à la longueur d'onde de 365 nm. Cette technique est appelée spectroscopie infrarouge en temps résolu (*Real-Time Infrared Spectroscopy*, RT-FTIR). Le montage expérimental est présenté Figure III-2.

Ce montage comprend un spectromètre infrarouge (Bruker Vertex 70), un détecteur rapide (Bruker MCT de gamme spectrale 12000-600 cm⁻¹) pour acquérir des données dans des temps courts (de l'ordre de 100 ms), associés au logiciel d'acquisition (OPUS, RapidScan, Bruker), ainsi qu'un module comprenant un jeu de miroirs. Ce module permet de faire passer le faisceau infrarouge au travers de l'échantillon, positionné horizontalement. L'ensemble de ce système est couplé avec une LED UV (Hamamatsu, LCL1V5, 365 nm) placée à la verticale, au-dessus de l'échantillon.

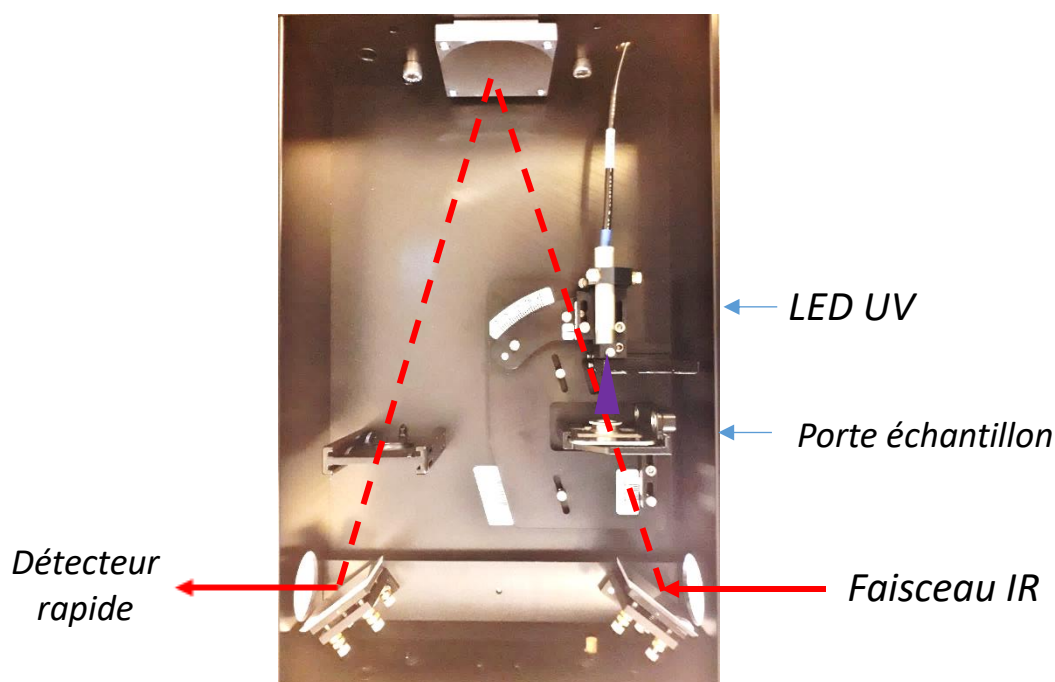


Figure III-2 : Système de porte échantillon horizontal couplé à une LED UV (365nm) pour réaliser des acquisitions en temps résolu par spectroscopie infrarouge

Les mesures étant effectuées en transmission, la loi de Beer-Lambert (III-2) indique que l'absorbance (A , sans unités) est dépendante du coefficient d'extinction molaire (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), de l'épaisseur (L , cm) et de la concentration de l'échantillon ($[C]$, mol.L^{-1}).

$$A = \epsilon L [C] \quad (\text{III-2})$$

L'épaisseur de l'échantillon doit alors être similaire pour toutes les expérimentations afin d'assurer la reproductibilité des mesures et comparer les résultats entre eux. Le dépôt de la résine liquide est effectué à l'aide d'un *bar-coater*, calibré à une épaisseur de 12 μm .

Le support, sur lequel l'échantillon est déposé doit être transparent aux infrarouges (de 600 à 2000 cm^{-1}) pour ne pas masquer les bandes infrarouges étudiées des fonctions acrylates. Il est possible d'utiliser une fenêtre optique commerciale en KBr, cependant ce matériau absorbe l'humidité de l'air, rendant le stockage et le maintien opérationnel du support complexe. Une fenêtre en CaF_2 à l'avantage d'être inerte en présence d'humidité et est également transparente aux infrarouges. Le dépôt de la formulation photopolymérisable directement sur le CaF_2 n'est pas une option car les fenêtres risquent de ne pas pouvoir être réutilisées et sont dispendieuses. Une solution est d'utiliser un film de polypropylène de faible épaisseur (25 μm), pour protéger la fenêtre en CaF_2 . Le polypropylène n'est pas totalement transparent aux infrarouges, néanmoins les pics d'absorption (bandes principales situées à 1380, 1455, 2840 et 2930 cm^{-1}) n'interfèrent pas avec les bandes d'intérêt pour notre étude sur la photopolymérisation (1410, 1625 et 1725 cm^{-1}).

Le dioxygène est connu pour affecter la polymérisation radicalaire en surface de la formulation dans une profondeur d'au moins 3 μm [116]. L'oxygène peut agir en désactivant le photoamorceur (*quenching*) car il possède, à son état fondamental, des propriétés inhibitrices vis-vis des états excités du photoamorceur. L'oxygène peut aussi inhiber la polymérisation par la formation d'un radical peroxy, à partir d'espèces radicalaires formées au cours de la photopolymérisation (radicaux amorceurs et chaînes en croissance). Ce radical peroxy est inefficace vis-à-vis de la propagation de la polymérisation. Les mesures étant effectuées avec

un dépôt de 12 μm de formulation, l'inhibition par l'oxygène de l'air est donc non négligeable. Dans la littérature, il a été montré que des mesures en atmosphère de gaz inerte peuvent permettre de palier à cette problématique [116,117]. Cependant, l'enceinte utilisée n'est pas étanche et, d'après des essais préliminaires, il apparaît qu'un flux de gaz d'argon orienté sur la surface du dépôt n'est pas suffisant. Une autre solution envisagée, aussi référencée dans la littérature, est l'utilisation d'un film de polypropylène de faible épaisseur, déposé à la surface de l'échantillon [118]. C'est donc cette dernière méthode qui a été retenue pour étudier les cinétiques de polymérisation.

Les paramètres de préparation d'échantillons et d'acquisition sont résumés dans le Tableau III-2. La densité surfacique de puissance de la LED UV est réglée à 88 mW/cm^2 , pour reproduire les conditions de polymérisation en imprimante DLP. La fréquence d'acquisition d'un spectre tous les 0,12 s permet l'obtention d'une résolution temporelle importante.

Tableau III-2 : Paramètres de préparation et d'acquisition des spectres infrarouge en temps résolu

Objet	Paramètre
Configuration	CaF ₂ / PP / Formulation / PP Épaisseur du film de polypropylène (25 μm) Épaisseur du dépôt de la formulation (12 μm à l'aide d'un <i>Bar-coater</i> calibré)
Densité surfacique de puissance LED UV	88 mW/cm^2
Largeur spectrale d'acquisition	3900 à 600 cm^{-1}
Résolution spectrale	4 cm^{-1}
Fréquence d'acquisition réelle	8,8 Hz (1 spectre tous les 0,12 s)

Analyse des données de cinétique de photopolymérisation :

Le spectre infrarouge du monomère 1,6 Hexanediol-diacrylate (HDDA) est présenté Figure III-3a, et permet de montrer avec plus de clarté les bandes étudiées des fonctions acrylates. L'étude de la conversion des fonctions acrylates est réalisée en analysant les spectres infrarouges acquis au cours de la polymérisation sous UV, en suivant l'évolution de la double bande d'étirement à 1620 et 1636 cm^{-1} et la bande de vibration à 1410 cm^{-1} de la liaison C=C des fonctions acrylates.

La Figure III-3b représente un agrandissement de spectres infrarouges (entre 1395 et 1770 cm^{-1}) d'une photosensible à base de HDDA. L'évolution de l'absorbance des bandes des fonctions acrylates, au cours d'une exposition UV, est représentée en trois dimensions avec pour abscisse, le nombre d'onde, comme ordonnée le temps d'exposition et en axe vertical, l'absorbance. On retrouve les bandes caractéristiques des fonctions acrylates ainsi que la bande à 1455 cm^{-1} appartenant à l'absorption du substrat en polypropylène. La bande de référence sélectionnée est la bande de vibration de la liaison C=O à 1725 cm^{-1} . On observe une diminution de l'absorbance des bandes à 1410 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} , correspondant à la polymérisation des fonctions acrylates.

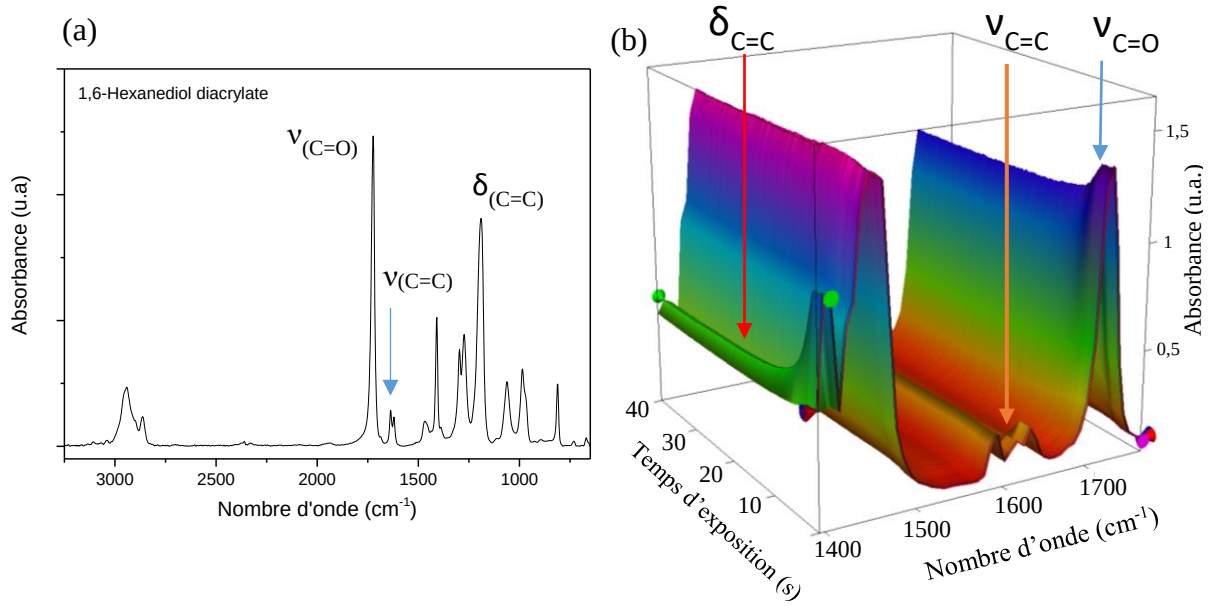


Figure III-3 : (a) Spectre infrarouge du monomère 1,6-hexanediol diacrylate mesuré par FTIR/ATR; (b) représentation tridimensionnelle des bandes d'absorption d'une formulation photosensible à base de HDDA, au cours du temps d'exposition UV

Le calcul de la conversion de ces fonctions est effectué en mesurant l'intégrale des aires des pics associés et en appliquant l'équation (III-3), avec t_n le paramètre de temps d'exposition aux UV, A_0^{1625} et A_0^{1725} les aires sous la courbe des bandes positionnées respectivement à 1625 cm⁻¹ et 1725 cm⁻¹ avant irradiation, et A_t^{1625} et A_t^{1725} les aires sous la courbe de ces mêmes bandes à l'instant t .

Il est à noter aussi que la bande de référence à 1725 cm⁻¹ diminue en cours de polymérisation (Figure III-3b) et correspond au phénomène de retrait géométrique, dans la direction de l'épaisseur de l'échantillon. Dans l'équation (III-3), la normalisation par l'aire de la bande de référence, permet donc de s'affranchir de la mesure liée aux phénomènes de retrait.

$$\%Conv(t_n) = 100 * \left(1 - \left(\frac{A_{t_n}^{1625}}{A_{t_0}^{1625}} * \frac{A_{t_n}^{1725}}{A_{t_0}^{1725}} \right) \right) \quad (III-3)$$

La vitesse de polymérisation (R_p) est calculée par la dérivée première de la conversion en fonction du temps par (III-4).

$$R_p = \frac{\%Conv(t_n) - \%Conv(t_{n-1})}{(t_n) - (t_{n-1})} \quad (III-4)$$

La Figure III-4 montre un exemple de représentation du pourcentage de conversion des fonctions acrylates en fonction du temps d'exposition, ainsi que de la vitesse de polymérisation pour une formulation photosensible à base de HDDA. Ce graphique peut être découpé en trois zones : 1/ début de polymérisation, 2/ formation du réseau réticulé avec une évolution rapide de la conversion, 3/ fin de la polymérisation.

Au début de la polymérisation (zone 1, coloriée en bleu), on remarque que la conversion reste stable pendant une certaine durée. La durée pendant laquelle la conversion est strictement inférieure à 2 % (seuil de conversion défini arbitrairement) correspond au temps d'induction, c'est-à-dire à la durée d'exposition aux UV nécessaire pour débiter la polymérisation. A partir

de ce temps d'induction, il est possible de calculer l'énergie de début de polymérisation selon l'équation (III-5):

$$E_p = t_i \cdot P_{UV} \quad (III-5)$$

Avec E_p l'énergie de début de polymérisation (mJ/cm²), t_i le temps d'induction (s) et P_{UV} la densité surfacique de puissance de la source UV (mW/cm²)

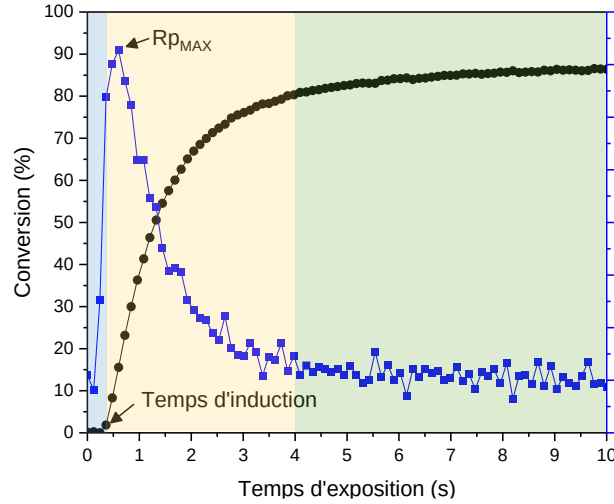


Figure III-4 : Exemple de conversion en fonction du temps d'exposition (en noir) d'une formulation photosensible à base de HDDA et représentation de la vitesse de polymérisation (en bleu). La zone 1 est coloriée en bleu, la zone 2 en jaune et la zone 3 en vert (voir texte au-dessus).

Dans la zone de formation du réseau polymère (zone 2, coloriée en jaune), la conversion augmente rapidement et la vitesse de polymérisation atteint un maximum. Cette vitesse maximale correspond au maximum de la dérivée de la conversion des fonctions acrylates (III-6).

$$Rp_{MAX} = \max \left(\frac{d \%Conv}{dt} \right) \quad (III-6)$$

Pour finir, la zone 3 correspond à une faible évolution de la conversion, avec un plateau indiquant que la consommation des espèces réactives est complète ou bien que le réseau formé ne possède pas suffisamment de mobilité pour continuer à polymériser. On peut définir dans cette zone une conversion maximale.

La vitesse de polymérisation est une grandeur importante qui dépend de la concentration en monomères acrylates et en photoamorceur, comme montré par des modèles semi-mécanistiques qui s'affranchissent des effets thermiques et chimiques [78,119] et proposent les équations simplifiées (III-7) et (III-8).

$$Rp = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{\Phi_i \cdot I_a}{k_t} \right)^{0,5} [M] \quad (III-7)$$

Avec respectivement k_p et k_t les constantes de propagation et de terminaison $[M]$ la concentration de monomère, $\Phi_i \cdot I_a$ la vitesse d'initiation exprimée avec le rendement quantique de photolyse des photoamorceurs (Φ_i) et de l'intensité absorbée (I_a) [120,121].

$$Rp = \frac{k_p}{k_t^{0,5}} [M] \left(\Phi_i I_0 (1 - e^{-2.303 \varepsilon [PA] d}) \right)^{0,5} \quad (III-8)$$

Avec ε le coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹), d l'épaisseur (cm), $[PA]$ la concentration en photoamorceur (mol.L⁻¹), I_0 l'intensité incidente (dans le cas présent, celle de la source UV).

III.2. DEVELOPPEMENT DE FORMULATIONS PHOTOPOLYMERISABLES

Cette partie porte sur le développement de formulations à base de polymères pré-céramique. A partir des données précédentes, l'objectif de cette partie est donc de développer une formulation photopolymérisable:

- dont les constituants sont miscibles entre eux et sont compatibles avec une longueur d'onde de travail de 365 nm,
- contenant majoritairement un polymère pré-céramique,
- avec une vitesse de polymérisation (R_p) élevée,
- et des épaisseurs de monocouches comprises entre 100 et 200 μm .

III.2.i. Constituants de la formulation

La formulation est constituée d'un mélange de monomères acrylates, d'un polymère pré-céramique Silres H62C ou polycarbosilane SMP10 et de photoamorceurs.

III.2.i.a. Résine acrylate

Le Tableau III-3 présente les monomères acrylates choisis pour l'étude, le 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) et le polyéthylène glycol (PEG250DA), disponibles commercialement.

Le HDDA, diluant réactif, a été sélectionné pour sa réactivité importante, avec un nombre de fonctions acrylates de 2, et pour sa faible masse molaire et donc sa faible viscosité. Les monomères de faible masse moléculaire ont cependant tendance à générer un retrait important lors de leur polymérisation. Un moyen de limiter les retraits est de tempérer la polymérisation avec un monomère possédant une réactivité plus lente et possédant une masse moléculaire plus élevée. Le monomère polyéthylène glycol (PEG250DA) a donc aussi été sélectionné pour permettre de relaxer les contraintes mécaniques liées au retrait, tout en participant au réseau polymère. Il est à noter que ce monomère possède une faible viscosité par rapport aux polymères pré-céramiques.

Pour information, les monomères acrylates contiennent généralement un inhibiteur de radicaux, comme par exemple le monométhyl éther hydroquinone, dans des proportions comprises entre 30 et 1000 ppm. Cet inhibiteur va arrêter ou ralentir la polymérisation radicalaire, qui se déroulerait spontanément dans le récipient, et permettre un stockage du monomère dans de bonnes conditions.

Tableau III-3 : Propriétés des monomères acrylates commerciaux (1) 1,6-Hexanediol diacrylate Arkema Sartomer, (2) Polyéthylène glycol (PEG250DA) - Sigma Aldrich

Nom commercial	Nature	Fonctionnalité	Viscosité (mPa.s)	Masse moléculaire (g/mol)
⁽¹⁾ SR238, HDDA	1,6 hexanediol diacrylate	2	7	226
⁽²⁾ PEG250DA	Polyéthylène glycol diacrylate	2	30-50	268

L'absorption de ces monomères sur la gamme de 200 à 600 nm a été évaluée (Figure III-5). Les monomères HDDA et PEG-DA possèdent une forte absorbance entre 276 nm et 320 nm et l'absorbance maximale est de 4, à 300 nm. Cette bande de longueur d'onde correspond à l'absorption des liaisons acrylates. Au-delà de 320 nm, et en particulier à 365 nm, ces monomères acrylates n'absorbent pas le rayonnement lumineux. Ces monomères n'affecteront donc pas la photopolymérisation et l'énergie du rayonnement lumineux pourra être uniquement absorbée par le photoamorceur. Le comportement optique de ces monomères, à cette longueur d'onde, est donc intéressant pour le développement de formulations photopolymérisables.

III.2.i.b. Polymères pré-céramiques

Les polymères pré-céramiques Silres H62C et SMP10 sont à l'état liquide à température ambiante et sont adaptés développement de formulations, par un mélange directement avec les monomères.

Comme pour les monomères acrylates, l'absorbance des polymères pré-céramiques Silres H62C et SMP10 a été mesurée, dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique, et les résultats sont également reportés sur la Figure III-5. Le Silres H62C présente une absorbance à partir de 276 nm et cela jusqu'à environ 450 nm, avec un maximum à 290 nm ($A=1,8$). L'absorbance à 365 nm pour ce polymère est faible, de l'ordre de 0,3. Comparativement, le polycarbosilane SMP-10 (coloration jaune) absorbe fortement sur la plage de longueur d'ondes allant de 250 à 550 nm, puisqu'il sature le détecteur pour une absorbance de 6. Le trajet optique de 10 mm n'est pas représentatif de l'épaisseur de la couche d'impression visée. Pour être proche des conditions d'impression par DLP, des mesures ont été effectuées avec un trajet optique de 100 μm , dans une cuve en quartz.

La Figure III-5b résume les données des absorbances mesurées pour les deux configurations, dans les cuves de trajet optique de 10 mm et de 100 μm , à la longueur d'onde de 365 nm. On remarque qu'en diminuant le trajet optique, les valeurs d'absorbance diminuent, ce qui est cohérent avec la loi de Beer-Lambert (Tableau III-2). Pour un trajet de 100 μm , le Silres H62C apparaît transparent à 365 nm et n'affectera donc pas la photopolymérisation. Le SMP-10 absorbe dans tous les cas le rayonnement UV et son absorbance est de 1,37 à 365 nm, pour un chemin optique de 100 μm . Pour évaluer si cette absorbance est importante, il est possible de la comparer avec l'absorbance théorique d'un photoamorceur, à l'aide de loi de Beer-Lambert. Pour une concentration molaire du photoamorceur 819 de 1 %mol dans du HDDA, un chemin optique de 100 μm et en prenant la valeur du coefficient d'extinction molaire du 819 à 365 nm dans l'acétonitrile égale à $1032 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l'absorbance théorique à 365 nm est égale à 0,6. L'absorbance du SMP-10 étant deux fois plus élevée que celle du photoamorceur, une compétition importante aura donc lieu entre les deux constituants. Le développement de formulations photopolymérisable à base de SMP-10 se confrontera donc probablement à d'avantage de difficultés.

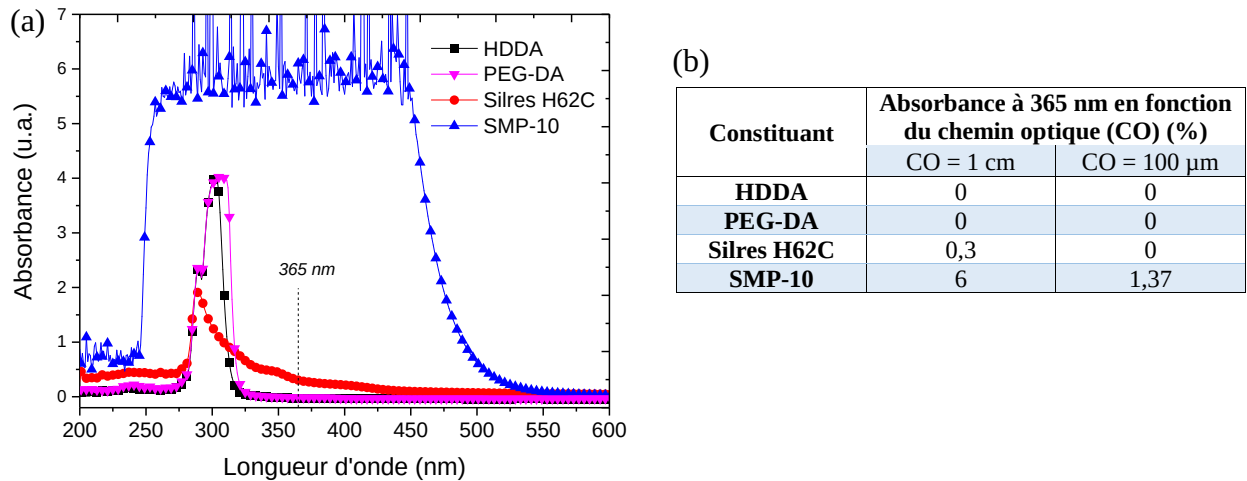


Figure III-5: Spectroscopie UV : (a) Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour un chemin optique de 10 mm et (b) Valeurs l'absorbance à 365 nm, pour un chemin optique de 10 et 0,1 mm, des polymères pré-céramiques Silres H62C et SMP-10 et des monomères HDDA (1,6 hexanediol diacrylate) et PEG-DA (polyéthylène glycol diacrylate)

Ces polymères pré-céramiques présentent aussi des groupes fonctionnels vinyls (paragraphe II.1.i.b(2), page 64) réactifs sous exposition aux UV [53]. Pour vérifier l'interaction de ces polymères avec les UV, le Silres H62C, transparent à la longueur d'onde de 365 nm et possédant une proportion de groupements vinyls d'environ 20%, a été mélangé au photoamorceur phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl), à hauteur de 1 %mol. Ce mélange a été exposé aux UV pendant 1 min avec une densité surfacique de puissance fixée à 88 mW/cm². Aucune polymérisation n'a été observée. La faible mobilité du Silres H62C (masse moléculaire non spécifié par le fournisseur) et une proportion d'environ 20% de groupements vinyles semblent insuffisantes pour que ce polymère ait un caractère photopolymérisable, dans les conditions d'impression investiguées. Il est donc vraisemblable que le Silres H62C ne participera pas à la polymérisation de la formulation photosensible. De la même manière, étant donné que le polymère pré-céramique SMP-10 possède une faible teneur en fonctions vinyles (environ 2%), ce dernier ne possèdera donc pas un comportement de photopolymérisation dans les conditions d'impression retenues. On peut alors dire que pour une formulation photosensible constituée d'un mélange de polymère pré-céramique et de monomères acrylates, la polymérisation sous UV conduira à un réseau acrylate dans lequel est piégé le polymère pré-céramique.

Suite à ces résultats, les développements de formulations photopolymérisables seront réalisés principalement avec le polymère Silres H62C car il absorbe peu la lumière à 365 nm. Des développements préliminaires seront aussi présentés avec le polycarbosilane SMP-10, qui reste sensible à l'humidité de l'air, qui peut s'oxyder en présence d'oxygène [122] et qui absorbe fortement la lumière à 365 nm.

III.2.i.c. Photoamorceurs

Les photoamorceurs vont permettre la libération d'espèces réactives (radicaux) sous l'action des UV. Les monomères réactifs utilisés dans cette étude sont uniquement composés de fonctions acrylates et seul des photoamorceurs radicalaires ont donc été utilisés pour notre étude.

Quatre photoamorceurs commerciaux ont été retenus. On les retrouve dans la littérature, dans le développement de formulations polymères possédant une charge de type poudre céramique, ainsi que dans des formulations à base de polymère pré-céramique [84,123–125]. Ces photoamorceurs sont connus pour être actifs à la longueur d'onde de 365 nm. Leurs formules développées ainsi que leurs spectres d'absorptions en fonction de la longueur d'onde sont présentés en Annexe 5.

Plus précisément, le photoamorceur phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) est un oxyde de phosphine (Sigma Aldrich) et est dénommé **819**. Ce photoamorceur possède un comportement de photo-blanchiment (*photobleaching*), c'est-à-dire que les radicaux issus de la scission n'absorbent pas la lumière au-dessus de 400 nm. Lorsque la lumière UV traverse la surface de la résine, cette dernière devient « transparente », ce qui permet aux UV de cheminer plus en profondeur et d'obtenir des épaisseurs polymérisées plus importantes. Le blanchiment permet aussi de limiter la coloration du polymère pour conduire à un objet incolore.

Le photoamorceur 2, 4, 6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxyde (Sigma Aldrich) est un oxyde de phosphine, nommé **TPO**. Ce photoamorceur possède aussi un comportement de photo-blanchiment et est généralement utilisé dans des systèmes pigmentés de couleur blanche.

Le photoamorceur 2-Benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophénone (Sigma Aldrich), dénommé **369** est un photoamorceur très réactif. Il semble être le moins soluble dans les formulations.

Le photoamorceur 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (Sigma Aldrich) dénommé **651**, est de type benzophénone. Ce photoamorceur est peu coûteux et est utilisé dans diverses applications industrielles (encres, vernis etc...).

Dans la littérature, concernant le développement de formulations pour la stéréolithographie, la concentration des photoamorceurs est généralement exprimée en pourcentages en poids. Les masses moléculaires des photoamorceurs étant différentes, il est préférable d'utiliser une proportion molaire relative au nombre de moles de monomère pour les comparer entre eux. Pour une teneur de 1 %pds de photoamorceur dans le monomère HDDA, les pourcentages et les concentrations molaires des différents photoamorceurs étudiés sont présentées Tableau III-4.

Tableau III-4 : Masse moléculaire des photoamorceurs étudiés ainsi que les pourcentages et concentrations molaires pour une concentration de 1 %pds dans HDDA

Photoamorceur	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Pourcentage molaire (%mol)	Concentration (mol.L ⁻¹)
819	418,46	0,54	2,42.10 ⁻²
TPO	348,37	0,65	2,90.10 ⁻²
369	366,50	0,62	2,76.10 ⁻²
651	256,30	0,88	3,95.10 ⁻²

III.2.i.d. Photoabsorbeurs

Les données de la littérature rapportent que l'utilisation d'espèces absorbant les UV permet d'augmenter la résolution latérale et donc nécessairement de limiter la profondeur de pénétration des UV dans la formulation [126]. C'est le cas avec l'utilisation de matériaux céramiques ou métalliques qui absorbent dans la longueur d'onde UV, comme vu précédemment pour le SiC (paragraphe I.6.ii, page 49) [93].

Il existe aussi des espèces organiques, dites pigments, absorbant les UV. Parmi elles, on retrouve les espèces azotés (*azo-dye*), les anthraquinones, les triarylméthanés ou les phtalocyanines utilisées par exemple en tant que filtres UV dans les produits cosmétiques et en tant que pigments organiques dans l'industrie des fibres textiles synthétiques ou encore pour limiter la dégradation des thermoplastiques tels que le PVC. La difficulté d'intégrer un pigment organique provient notamment de sa faible solubilité dans des systèmes aqueux et il est donc parfois nécessaire d'utiliser un solvant organique [127].

Les pigments organiques absorbants dans le domaine des UV relevés dans la littérature et évalués dans ces travaux, sont répertoriés dans le Tableau III-5. Le complexe de cuivre Cu(II)PC fait partie de la famille des phtalocyanines et absorbe entre 200 nm et 400 nm, selon le solvant dans lequel il est dissout [128]. Ce pigment est uniquement soluble dans des solvants polaires, ce qui rend difficile son utilisation avec des monomères acrylates.

Dans la littérature on rencontre des formulations photopolymérisables à base de polymères pré-céramiques comportant, par exemple, le pigment azoté Sudan I [64,129,130]. Cette espèce est cependant toxique.

Le Brilliant Blue FCF, de la famille des triarylméthanés, a aussi été utilisé dans une formulation à base de polymères pré-céramiques et d'un monomère silicone acrylate [90]. Ce pigment est un composé bleu foncé, couramment utilisé comme colorant alimentaire. Il absorbe légèrement entre 350 nm et 450 nm, mais est surtout employé pour son absorption dans le visible entre 550 nm et 700 nm.

Le *Fluorescent Brightener 184* (BBOT) est de type benzothiophène. La particularité de ce pigment est qu'il réémet de la lumière lorsqu'il est soumis à un rayonnement UV. On appelle ce composé un photophore ou bien luminophore (*fluorescent dye*, en anglais). Son spectre d'absorption est compris entre 300 et 400 nm et son spectre d'émission entre 400 et 550 nm [131]. Ce pigment est aussi utilisé dans la littérature dans une formulation photopolymérisable à base de monomère acrylate, pour la réalisation d'objets photoluminescents [132].

Tableau III-5 : Photoabsorbeurs sélectionnés pour abaisser la profondeur de pénétration des UV

Nom commercial	Formule	Famille
Cu(II)PC [128]	Cuivre(II)phtalocyanine	phtalocyanine
Brilliant Blue FCF (E133) [133]	acide α -[(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino)-4-phényl]- α -(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino-4)-cyclohexadiène-2,5-ylidène) toluènesulfonique-2	triarylméthane
Sudan I ou Solvent Yellow 14 [127]	1-Phenylazo-2-naphthol	azo-dye
BBOT Fluorescent Brightener 184 [131,132]	2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène	Benzothiophène

Les pigments organiques (photoabsorbeurs) listés ci-dessus ne sont pas tous solubles dans le monomère HDDA, comme c'est le cas pour le BBOT et le Brilliant Blue FCF. Ce dernier est soluble dans le polyéthylène glycol diacrylate (PEG-DA) ou le tetrahydrofurfuryl méthacrylate [132]. Le PEG-DA étant intéressant pour relaxer les contraintes mécaniques lors de la polymérisation, la solubilité des autres photoabsorbeurs dans ce constituant a été étudiée. Le Sudan I est bien soluble dans ce monomère. Le photoabsorbeur Cu(II)PC a nécessité l'utilisation d'une faible quantité d'éthanol (quelques gouttes) pour le mélanger au PEG-DA. Le Brilliant Blue FCF n'a pas pu être dissout totalement et a donc été écarté pour les essais suivants.

III.2.ii. Développement de formulations photosensibles pour atteindre une épaisseur de couche cible

III.2.ii.a. Formulations sans photoabsorbeur

L'objectif majeur dans le développement d'une formulation à haut taux de charge en polymère pré-céramique et imprimable par DLP est d'atteindre une épaisseur polymérisée comprise entre 100 et 200 μm .

La formulation, notée F1, constituée de 75 %pds de Silres H62C et de 25 %pds de monomère HDDA a été étudiée. Des teneurs de 1 et 2 %mol en photoamorceur par rapport à la proportion de monomère ont été dissoutes dans F1. En fonction de la masse moléculaire du photoamorceur utilisé, cela représente une concentration massique comprise entre 0,4 et 1,4 %pds de la formulation totale. Dans cette première étude, les photoamorceurs commerciaux 819, 369, TPO et 651 décrits dans le paragraphe III.2.i.c, page 126 sont évalués.

Les influences du type et du taux de photoamorceur sur l'épaisseur polymérisée sont présentés Figure III-6. Aucune polymérisation n'est observée pour un temps d'exposition aux UV inférieur à 0,3 s. L'énergie lumineuse apportée au système semble insuffisante et doit être augmentée pour observer une polymérisation. On remarque aussi que quel que soit le type et la teneur en photoamorceur, les épaisseurs polymérisées sont toujours supérieures à 200 μm et cela même pour des temps d'exposition extrêmement courts, typiquement inférieurs à 1 s (Figure III-6b). Enfin pour un même photoamorceur, l'épaisseur polymérisée diminue avec l'augmentation de sa teneur. Par exemple, pour une exposition d'une durée de 1 s, la formulation contenant le photoamorceur 819 à la concentration de 1 %mol conduit à une épaisseur de d'environ 730 μm . Pour une teneur en photoamorceur plus importante, égale à 2 %mol, la polymérisation conduit à une épaisseur plus faible, égale à environ 480 μm . Pour un taux élevé en photoamorceur, la création rapide de radicaux peut engendrer une augmentation rapide de la viscosité par la formation du réseau polymère. Cette augmentation de viscosité est associée à une diminution de la mobilité des radicaux macromoléculaires, ce qui conduirait à de plus faibles épaisseurs polymérisées.

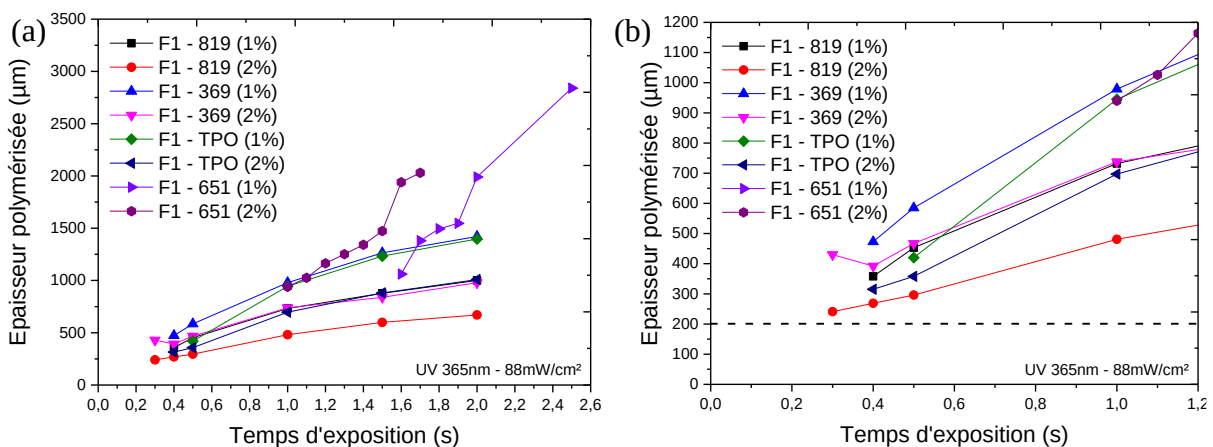


Figure III-6 : (a) Effet du type et du taux de photoamorceur sur l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'exposition. (b) Agrandissement de la zone de début de polymérisation. Formulation F1 75%pds Silres H62C – 25 %pds HDDA, densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm^2 pour une longueur d'onde de 365 nm.

Le photoamorceur 819 est sélectionné pour la suite des développements de formulations car il permet, dans le cas présent, l'obtention des plus faibles épaisseurs polymérisées. Cependant, la formulation possédant 2 %mol de 819 polymérise spontanément après quelques jours de stockage. Ce phénomène, appelé *dark curing*, provient de l'instabilité des radicaux présents dans le mélange qui peuvent être activés thermiquement. Ce phénomène est d'autant plus probable que la concentration en photoamorceur est élevée. Cela n'a pas été observé pour la formulation contenant 1 %mol de 819. Une teneur limite de 1 %mol est donc retenue, ce qui correspond à 0,5 %pds dans la formulation. Néanmoins, il est à noter que l'objectif en épaisseur polymérisée (100-200 μm maximum) n'est pas atteint avec cette teneur.

III.2.ii.b. Formulations avec photoabsorbeur

Pour atteindre une épaisseur polymérisée comprise entre 100 μm et 200 μm , les photoabsorbeurs Cu(II)PC, Sudan I ou BBOT sont donc ajoutés dans la formulation, ainsi que le monomère PEG-DA afin de pouvoir les dissoudre. La formulation F2 est alors constituée d'une majorité de polymère Silres H62C (à hauteur de 75 %pds) et d'un mélange de monomères, noté Résine R2, (à hauteur de 25 %pds), en proportions 1:1 de HDDA et de PEG-DA (PEG200DA, Sigma Aldrich). Le photoamorceur 819 est utilisé à hauteur de 0,6 %mol par rapport aux monomères, ce qui représente 0,23 %pds de la formulation totale. Nous verrons dans le paragraphe III.2.iii, page 132, la raison de l'abaissement de la quantité de photoamorceur par rapport aux premières expériences sans BBOT. L'influence des photoabsorbeurs sur l'épaisseur polymérisée a été étudiée en fixant leur teneur à 0,1 %mol par rapport aux monomères (Figure III-7). Une teneur supérieure en Sudan I, 0,4 %mol, a également été étudiée.

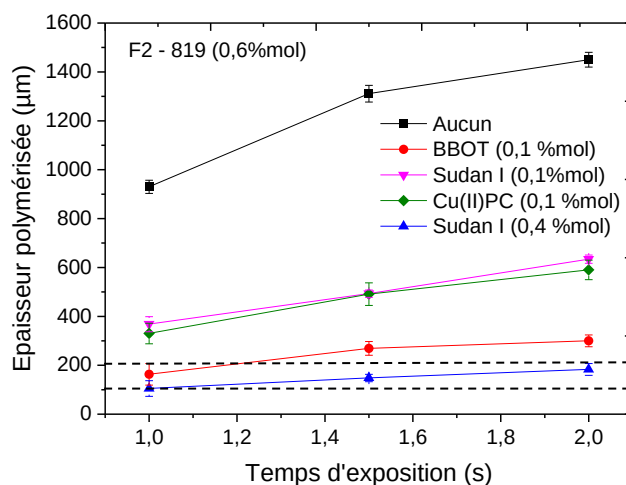


Figure III-7 : Influence de l'ajout de photoabsorbeur BBOT, Sudan I ou Cu(II)PC, sur l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'exposition, pour la formulation F2 contenant 75 %pds de Silres H62C/ 25 %pds HDDA/PEGDA et 0,6 %mol de photoamorceur 819

Les épaisseurs polymérisées obtenues avec la formulation F2 sans photoabsorbeur sont comprises entre 900 μm et 1400 μm pour des temps d'exposition compris entre 1 s et 2 s. L'ajout de photoabsorbeur en faible quantité dans la formulation (par rapport à la teneur en photoamorceur), abaisse fortement les épaisseurs polymérisées, qui sont alors comprises entre 160 et 600 μm , selon l'espèce ajoutée et le temps d'exposition. Pour une même teneur en photoabsorbeur (0,1 %mol), la formulation contenant le BBOT présente les plus faibles épaisseurs polymérisées, comprises entre 160 et 250 μm , pour des temps respectivement de 1 s et 2 s. L'ajout de BBOT permet donc de rendre la formulation compatible avec l'objectif en épaisseur pour l'impression par DLP. Une teneur de 0,1 %mol de Cu(II)PC ou de Sudan I ne semble pas suffisante pour atteindre une épaisseur polymérisée inférieure à 200 μm . L'augmentation de la teneur en Sudan I, de 0,1 à 0,4 %mol, permet d'atteindre une épaisseur polymérisée d'environ 150 μm pour un temps d'exposition de 1,5 s.

Malgré une efficacité intéressante, le Cu(II)PC est écarté de l'étude car il n'est pas directement soluble dans la formulation et pourrait conduire à la présence d'impuretés de cuivre dans la céramique convertie. Deux photoabsorbeurs semblent donc se dégager : le Sudan I, qui est cependant toxique, et le BBOT qui cependant réémet de la lumière, à hauteur respectivement de 0,4 %mol et 0,1 %mol. Le taux de photoamorceur et le taux de polymère Silres H62C seront donc optimisés avec le photoabsorbeur BBOT. Toutefois la cinétique de polymérisation sera cependant étudiée pour les deux photoabsorbeurs, une fois toutes les proportions déterminées.

III.2.iii. Etude de la variation de la teneur en photoamorceur dans la formulation contenant le BBOT

Le photoamorceur 819 a été sélectionné dans la partie III.2.i.d, page 127, car il a été montré qu'il permettait d'obtenir les épaisseurs polymérisées les plus faibles avant l'ajout d'un photoabsorbeur. Le coût d'une formulation photopolymérisable repose généralement sur la quantité de photoamorceur utilisé. Cette partie est donc motivée par la minimisation de la teneur en photoamorceur à incorporer, celle-ci devant cependant rester compatible avec les objectifs visés (épaisseur polymérisée comprise entre 100 et 200 μm).

III.2.iii.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée

Des teneurs de 0,3, 0,6 et 1 %mol du photoamorceur 819 ont été dissous dans la formulation F2, contenant 0,1 %mol du photoabsorbeur BBOT,

La Figure III-8 présente l'influence de la teneur en 819 sur les épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'exposition aux UV. Les résultats montrent qu'il est possible d'atteindre une épaisseur cible, comprise entre 100 et 200 μm , quel que soit le taux de photoamorceur, dans une gamme de temps d'exposition comprise entre 0,5 et 1,5 s.

Pour un temps d'exposition de 1 s, les épaisseurs augmentent de 40 à 140 puis à 220 μm avec une teneur en 819, respectivement égale à 0,3, 0,6 et 1 %mol. Les épaisseurs varient donc en fonction du nombre de radicaux activés, ce qui est connu dans la littérature. Cela signifie aussi que, pour une même épaisseur, l'énergie apportée par les UV doit être adaptée en fonction du taux de photoamorceur. Ainsi, pour atteindre une épaisseur de 200 μm avec une teneur en 819 de 1 %mol, un temps d'exposition d'environ 1 s, soit une énergie de 88 mJ/cm^2 , est nécessaire. En comparaison, avec une teneur de 0,3 %mol en 819, il faudra doubler le temps d'exposition et donc l'énergie à apporter au système pour atteindre une épaisseur polymérisée identique.

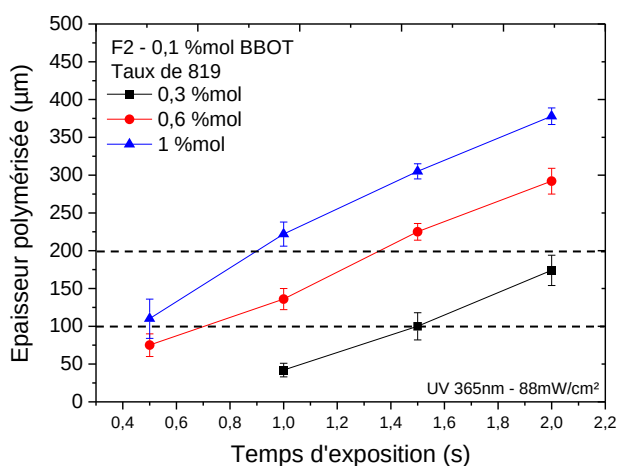


Figure III-8 : Influence de la teneur en photoamorceur 819 sur l'épaisseur polymérisée pour la formulation F2 contenant 0,1 %mol de photoabsorbeur BBOT

III.2.iii.b. Influence du taux de photoamorceur sur la cinétique de polymérisation

Le photoamorceur joue un rôle important au début de la polymérisation, puisqu'il est la source de radicaux qui va initier la polymérisation en chaîne des fonctions acrylates.

La Figure III-9 montre les mesures par RT-FTIR de la formulation F2, contenant 0,3 %mol de 819 et 0,1 %mol de BBOT, pour des densités surfaciques de puissance de la LED UV comprises entre 14 mW/cm² et 88 mW/cm². Il est à noter que le réglage de la puissance de la LED, de manière pratique, est effectué en pourcentage. La mesure des densités surfaciques de puissances a ensuite été réalisé pour chacune des valeurs de pourcentage, à l'aide d'un radiomètre (ILT 1400-A SSL, International Light Technologies).

On remarque que pour une densité de 88 mW/cm², le temps d'induction est de 0,24 s ce qui est proche du pas de temps d'acquisition (la résolution temporelle), de 0,12 s/scan. Un des moyens pour augmenter cette résolution temporelle, est de ralentir la polymérisation, en abaissant la densité surfacique de puissance de la LED. Dans la zone 1, on observe que le début de polymérisation est impacté par la puissance de la LED. Le temps d'induction est d'autant plus élevé que la puissance de la LED est faible (Tableau III-6). Le produit du temps d'induction et de la densité surfacique de puissance UV permet d'obtenir l'énergie de début de polymérisation. L'énergie ainsi calculée est de l'ordre de 20,5 ± 0,9 mJ/cm², quelle que soit la puissance de la LED. L'énergie de début de polymérisation est donc bien une grandeur intrinsèque à la formulation. Les valeurs des vitesses de polymérisation sont reportées à titre informatif.

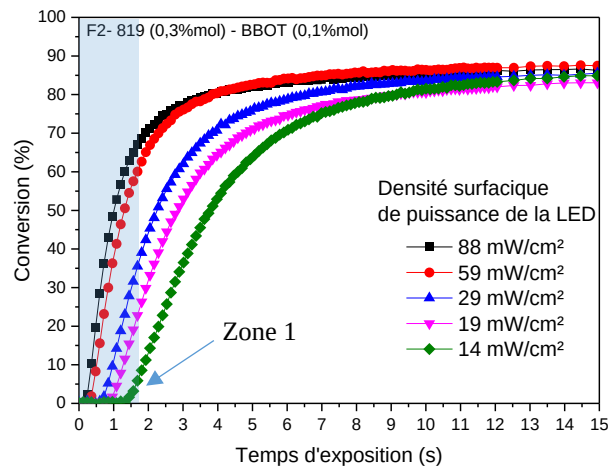


Figure III-9 : Analyses par RT-FTIR de la formulation F2 pour une teneur Silres H62C de 75 %pds, contenant 0,3 %mol de 819 et 0,1 %mol de BBOT. Evolution de la conversion en fonction du temps d'exposition avec la variation de la densité surfacique de puissance de la LED à 365 nm

Tableau III-6 : Résumé des données issues de l'analyse par spectroscopie infrarouge en temps résolu, de la variation de la densité surfacique de puissance de la LED, pour la formulation F2, pour une teneur en Silres H62C de 75 %pds et contenant 0,3 %mol de 819 et 0,1 %mol de BBOT. Le produit entre le temps d'induction et la puissance permet d'obtenir l'énergie de début de polymérisation.

Densité surfacique de puissance (mW/cm ²)	Temps d'induction (s)	Energie de début de polymérisation	Rp _{MAX} (s ⁻¹)
88	0,241	21,2	79,4
59,2	0,362	21,4	62,7
29,1	0,722	21,0	39,5
19,7	0,965	19,0	32,6
14,0	1,446	20,2	25,4

Pour étudier l'impact de la teneur en photoamorceur, l'étude de la cinétique de polymérisation a donc été réalisée pour une densité surfacique de puissance fixée à 29 mW/cm², afin d'améliorer la résolution temporelle.

On observe dans l'agrandissement de la Figure III-10 et dans le Tableau III-7 que le temps d'induction est d'autant plus court que le taux de photoamorceur est élevé. Ainsi pour une teneur en photoamorceur égale à 1 %mol en 819, l'activation de la photopolymérisation se fait avec une énergie de 7 mJ/cm², soit trois fois plus faible que pour un taux de photoamorceur de 0,3 %mol. Une forte concentration en photoamorceur conduit à une activation de nombreux radicaux qui vont initier rapidement un grand nombre de groupements fonctionnels. Une faible énergie d'insolation est donc nécessaire pour débiter la réaction.

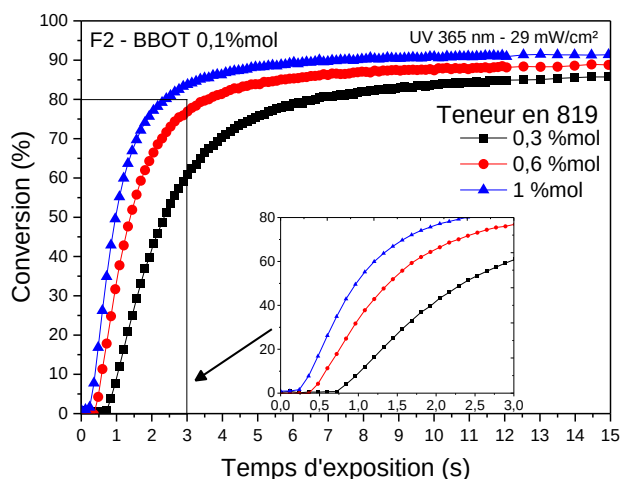


Figure III-10 : Spectroscopie infrarouge en temps résolu de la formulation F2, pour une teneur Silres H62C de 75 %pds, contenant 0,1 %mol de BBOT. Evolution de la conversion en fonction du temps d'exposition avec la variation de la teneur en photoamorceur 819, pour une densité surfacique de puissance de 29 mW/cm².

On observe aussi que la conversion est plus importante pour une même durée d'exposition, qui atteint, par exemple après 1 s, 8%, 32 % et 50 % pour des teneurs respectives en 819 égales à 0,3, 0,6 et 1 %mol. La valeur de la vitesse de polymérisation maximale ($R_{p_{MAX}}$ Tableau III-7) est un bon indicateur pour comparer les comportements dans cette zone. Elle est d'autant plus élevée que la concentration en photoamorceur augmente, atteignant jusqu'à 78 s⁻¹ pour une teneur en 819 égale à 1 %mol, (densité de puissance surfacique fixée à 29 mW/cm²).

Tableau III-7 : Résumé des données issues de l'analyse par spectroscopie infrarouge en temps résolu pour la formulation F2, contenant le Silres H62C à hauteur de 75 %pds et 0,1 %mol de BBOT, et pour différentes teneur en photoamorceur 819 égales à 0,3, 0,6 et 1 %mol (calculées par rapport à la proportion de monomères). Le produit entre le temps d'induction et la densité surfacique de puissance fixée à 29 mW/cm² à 365 nm permet d'obtenir l'énergie de début de polymérisation.

Teneur en photoamorceur 819		Temps d'induction (s)	Energie de début de polymérisation (mJ/cm ²)	R _{pMAX} (s ⁻¹)
%mol	mol.L ⁻¹			
0,3	3,60.10⁻³	0,72	21,0	36,8
0,6	7,05.10⁻³	0,42	12,3	58,9
1	1,18.10⁻²	0,24	7	78,3

Pour les trois taux en photoamorceur 819, il est possible d'atteindre des épaisseurs polymérisées cibles comprises entre 100 et 200 µm. Les réactions de photopolymérisation avec 1 %mol de photoamorceur dans la formulation F2, contenant 0,1 %mol de BBOT, sont très rapides ce qui pourrait conduire à de fortes instabilités. Il a été aussi observé que la tenue mécanique des monocouches contenant 0,3 %mol de photoamorceur était faible. Aussi pour la suite de l'étude, le taux de photoamorceur 819 a été fixé à 0,6 %mol.

III.2.iv. Influences de la variation de la teneur en Silres H62C dans la formulation contenant le BBOT

Un des objectifs est de maximiser la teneur en polymère pré-céramique pour pouvoir atteindre un rendement céramique maximal après pyrolyse. Cette teneur doit être en adéquation avec les objectifs, permettant d'atteindre une couche polymérisée comprise entre 100 et 200 μm , avec une bonne résolution latérale. Les précédents développements se sont focalisés sur une teneur de 75 %pds en Silres H62C. L'effet de l'augmentation ou de la diminution de cette teneur sur les épaisseurs polymérisées ainsi que sur les cinétiques de polymérisation sont présentées par la suite.

III.2.iv.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée

Le mélange équimasse de monomères HDDA et PEGDA (noté Résine R2), contenant 0,6 %mol de photoamorceur 819 et 0,1 %mol de BBOT, a été réalisé avec des proportions allant de 10 %pds à 75 %pds en Silres H62C. La Figure III-11 présente les épaisseurs polymérisées obtenues en fonction du temps d'exposition.

Des essais ont également été réalisés avec des formulations contenant 80 et 90 %pds en proportion de Silres H62C, cependant ceux-ci n'ont pas permis l'obtention de couches polymérisées, pour une gamme de temps d'exposition comprise entre 0,5 et 2 s. Pour un temps d'exposition plus grand, environ 5 s, les monocouches polymérisées obtenues possèdent cette fois-ci une très faible tenue mécanique et leurs épaisseurs sont difficilement mesurables.

Des mesures d'épaisseur fiables ont pu être réalisées pour des teneurs en Silres H62C comprises entre 25 et 75 %pds. La Figure III-11 montre que toutes ces formulations permettent d'obtenir des épaisseurs de couche inférieures à 200 μm , pour un temps d'exposition inférieur à 1,5 s.

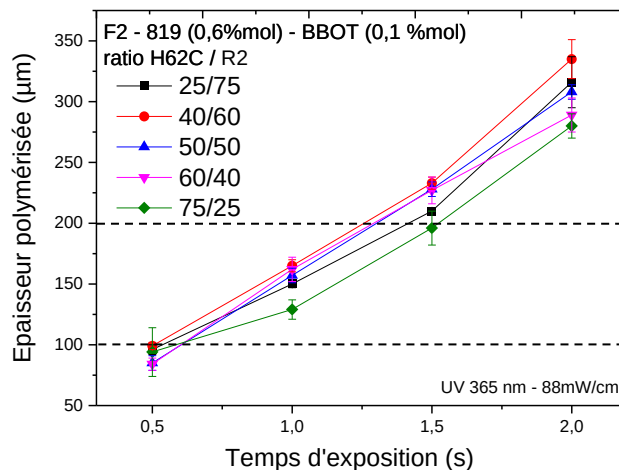


Figure III-11 : Influence de la teneur en Silres H62C sur l'épaisseur polymérisée, dans la résine R2 (mélange 1 : 1 de HDDA et PEGDA), avec une teneur en photoamorceur 819 de 0,6 %mol et en BBOT de 0,1 %mol

Néanmoins, l'observation des monocouches polymérisées dans ces conditions (Figure III-12), montre que l'intégrité, ainsi que la résolution latérale, peuvent être affectées par la proportion en Silres H62C. Dans la première ligne (25/75), par exemple, concernant une proportion égale à 75 %pds en monomères, on observe des monocouches d'autant plus déformées et rigides que le temps d'exposition est élevé. Cet aspect pourrait provenir des contraintes mécaniques dues au retrait géométrique et/ou à un échauffement lors de la polymérisation. Cet aspect est aussi observé pour une proportion égale à 60 %pds en monomères et un temps d'exposition de 2 s (Figure III-12, deuxième ligne, quatrième colonne).

A l'inverse, une faible proportion en monomères, c'est-à-dire une teneur importante en Silres H62C, combinée à de faibles temps d'exposition, conduit à des monocouches souples et avec une très faible tenue mécanique et donc difficilement manipulables (Figure III-12, première colonne). Les monocouches encadrées en bleu présentent, elles, une bonne résolution latérale tout en conservant une intégrité mécanique lors de leur manipulation.

Il est alors intéressant d'étudier la cinétique de polymérisation et les taux de conversion pour les différentes teneurs en monomères concernées, pour définir l'ordre de grandeur de conversion nécessaire à l'obtention d'objets possédant une intégrité mécanique, ainsi qu'une bonne résolution latérale.

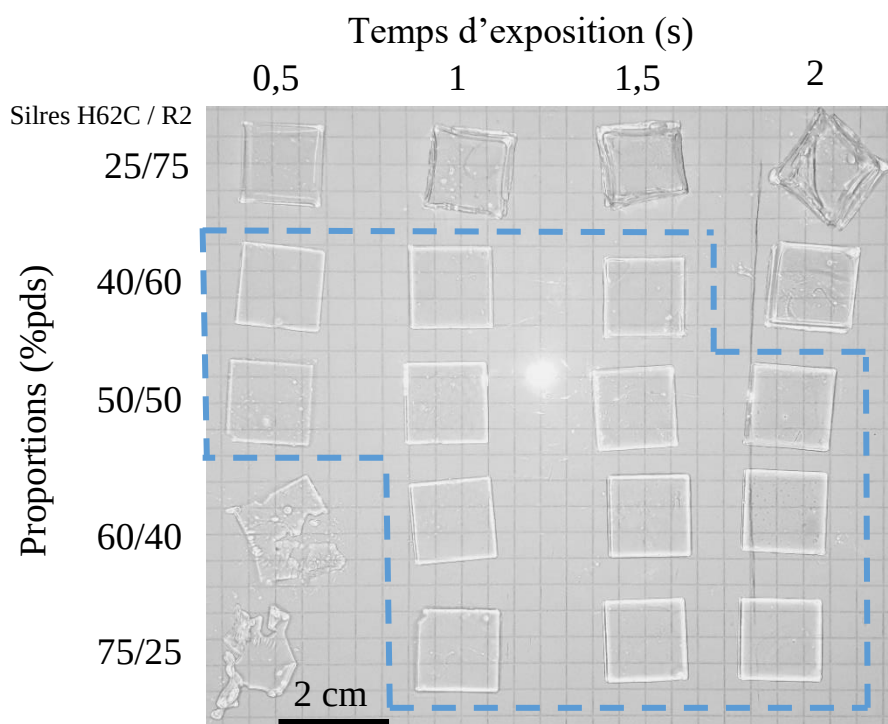


Figure III-12 : Observation des monocouches polymérisées pour la résine R2 contenant 0,6 %mol de photoamorceur 819 et 0,1 %mol de photoabsorbeur BBOT, pour des teneurs en Silres H62C allant de 25 à 75 %pds et des temps d'exposition allant de 0,5 à 2 s, pour une densité surfacique de puissance de la LED fixée à 88 mW/cm² à 365 nm. Les monocouches encadrées en bleu présentent une intégrité mécanique et une bonne résolution latérale

III.2.iv.b. Influence sur la cinétique de polymérisation

(1) Exposition en continue et évolution de la cinétique

Les cinétiques de photopolymérisation de la résine R2 contenant 0,6 %mol de photoamorceur 819 et 0,1 %mol de photoabsorbeur BBOT, pour des teneurs en Silres H62C allant de 25 à 75 %pds, sont présentées Figure III-13a. Ces cinétiques ont été réalisées avec une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm.

On observe que pour un temps d'exposition de 0,5 s, les formulations dont la teneur en Silres H62C est de 50 et 40 %pds, atteignent rapidement une forte conversion, respectivement de 77 et 86 %. Les monocouches dont la conversion est inférieure à 70 % ne semblent pas permettre l'obtention de couche intègres (Figure III-12, ratios massiques 60/40 et 75/25 pour un temps d'exposition de 0,5 s).

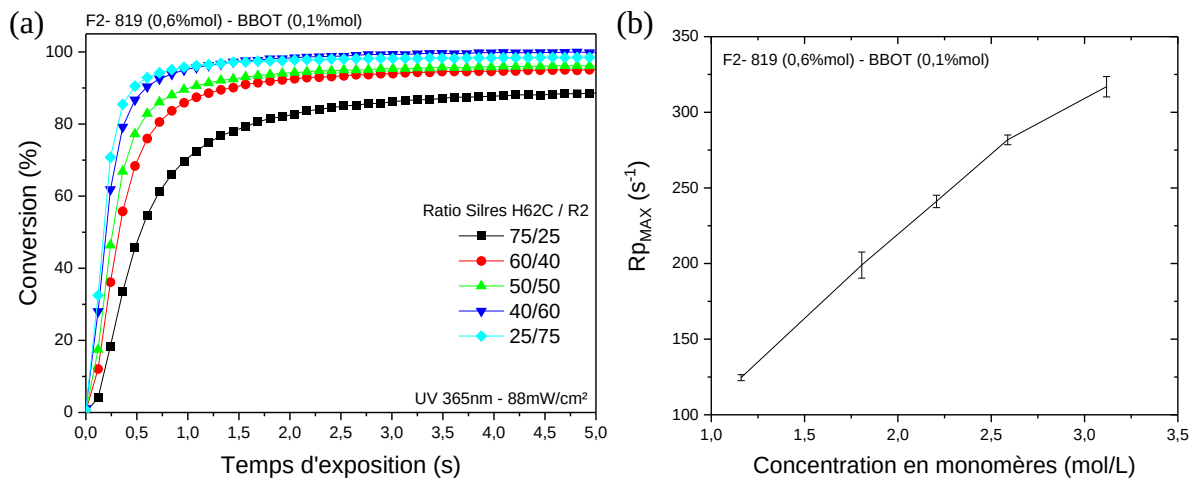


Figure III-13: Spectroscopie infrarouge en temps résolu de la résine R2 contenant 0,6 %mol de 819 et 0,1 %mol de BBOT, pour des teneurs en monomère allant de 25 à 75 %pds et pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm. (a) Evolution de la conversion en fonction du temps d'exposition aux UV pour les différentes formulations étudiées; (b) Vitesse de polymérisation maximale (R_{p_MAX}) en fonction de la concentration en monomères acrylates (HHDA et PEGDA).

A l'inverse, pour un taux de conversion important, les monocouches sont déformées, probablement à cause par un retrait géométrique et/ou des contraintes thermiques, et conduisent à des objets rigides. A partir d'un temps d'exposition de 1 s, les formulations contenant une teneur en monomère supérieur à 50 %pds, tendent vers un taux de conversion semblable, supérieur à 90 %. Pour des temps d'exposition plus longs, les conversions sont encore plus importantes et les monocouches obtenues présentent des déformations importantes.

Dans le cas intermédiaire, pour la formulation contenant uniquement 25 %pds de monomères, le taux de conversion est plus faible, de l'ordre de 70 % à 1 s d'exposition et de 88 % à 5 s d'exposition. Etant donné que le polymère Silres H62C ne participe pas à la polymérisation et est transparent aux UV, sa présence en grande quantité limite la mobilité des chaînes acrylates. Cela permet aussi de relaxer les contraintes mécaniques dues au retrait géométrique, conduisant à des monocouches non déformées. Pour obtenir une monocouche résolue et intègre mécaniquement, une conversion comprise entre 70 et 80 %, semble alors être une limite minimale.

La Figure III-13b présente les valeurs de vitesse de polymérisation maximales pour les différents teneurs en monomère exprimées en concentration molaire. Les concentrations molaires en monomères de 1,16, 1,80, 2,20, 2,58 et 3,12 mol/L correspondent respectivement aux proportions de 25, 40, 50, 60 et 75 %pds de monomères dans la formulation. Les résultats montrent une tendance linéaire, avec une augmentation de la vitesse de polymérisation maximale à mesure que la concentration en monomère augmente. Ceci est en accord avec l'équation (III-7), page 122.

D'après les résultats présentés ci-dessus, pour ce type de formulation, il apparaît donc qu'une conversion minimale de l'ordre de 70 % permette d'obtenir une monocouche résolue et intègre mécaniquement, d'une épaisseur de l'ordre de 160 μm (formulation 50/50 et temps d'exposition minimal de 0,5 s).

(2) Exposition UV pendant un temps défini et évolution de la conversion

Les résultats complémentaires qui suivent montrent que la détermination d'une conversion pour un temps d'exposition donné n'est pas triviale. D'après la littérature, la polymérisation se poursuit après l'arrêt de l'exposition aux UV [134]. Cette évolution latente est principalement due aux réactions de terminaison qui ne sont pas instantanées et aussi, probablement, à la chaleur produite par les réactions exothermiques de la polymérisation qui n'est pas totalement dissipée.

Pour quantifier une évolution de la conversion, post-exposition aux UV, la formulation F2 avec 0,6 %mol de photoamorceur 819,0,1 %mol de photoabsorbeur BBOT et une proportion de 75 %pds de Silres H62C a été sélectionnée. La Figure III-14a compare l'évolution de la conversion de cette formulation pendant une exposition UV en continu de 5 s (en noir, données similaires à la Figure III-13) et suite à une exposition de 0,5 s (en rouge). A une exposition de 0,5 s, on mesure une conversion de 42 %, puis la conversion évolue légèrement pour atteindre un plateau et une conversion d'environ 55 % après 5 s. Cela montre, que dans ce système, la polymérisation se poursuit durant quelques secondes après l'exposition sous UV, traduisant qu'une mobilité des monomères subsiste, ce qui permet la croissance des chaînes polymères. Les phénomènes de terminaison ne sont donc pas instantanés. Il est possible que la réémission du BBOT influence aussi cette évolution, cette hypothèse étant étudiée ci-après.

La Figure III-14b présente l'évolution de la conversion après l'extinction de la LED UV après différentes durées d'exposition, allant de 0,5 à 2 s. Les écarts de conversion entre le moment de l'arrêt de la source UV et après 5 s suivant cet arrêt sont respectivement de 13,1, 7,7, 5,6, et 3,2 % pour les temps d'expositions respectifs de 0,5, 1, 1,5 et 2 s. Cet écart représente la capacité de la formulation à évoluer après une certaine durée d'exposition. Plus le temps d'exposition est long, plus la mobilité des espèces réactives est faible et donc la conversion supplémentaire est faible.

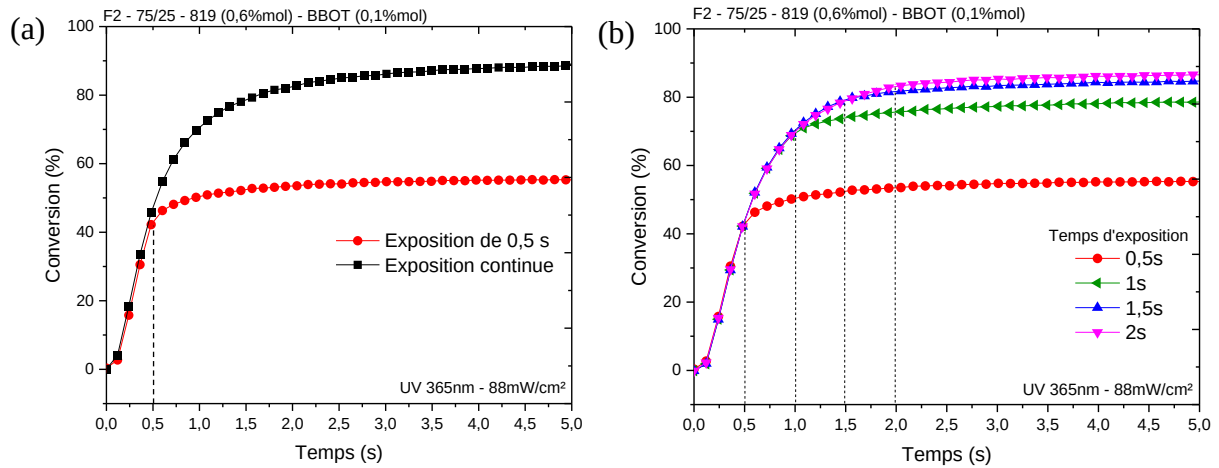


Figure III-14: Spectroscopie infrarouge en temps résolu de la formulation F2 contenant 0,6 %mol de 819 et 0,1 %mol de BBOT, pour une teneur en monomère de 25 %pds et pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm. Des temps d'exposition discontinus d'une durée de 0,5, 1, 1,5 et 2 s ont été appliqués pour observer l'évolution de la conversion après l'exposition.

Pour la suite de l'étude, la formulation F2 possédant une teneur en Silres H62C égale à 75 %pds est retenue. Une exposition aux UV comprise entre 1 et 1,5 s permet d'atteindre une monocouche compatible avec l'objectif visé d'épaisseur comprise entre 130 et 200 μm . Ce type de monocouche possède une conversion comprise entre 78,5 et 84,6 %, permettant d'assurer une intégrité mécanique et une bonne résolution latérale.

III.2.v. Influences de l'ajout du photoabsorbeur BBOT ou du Sudan I

Suite à ces expériences, la formulation F2 contenant 75 %pds en Silres H62C, 25 %pds en HDDA/PEGDA et 0,6 %mol de photoamorceur 819 a été sélectionnée. Pour étudier l'influence du photoabsorbeur dans la formulation, le Sudan I et le BBOT, à hauteur respectivement de 0,4 et 0,1 %mol, ont été incorporés.

III.2.v.a. Influence sur l'épaisseur polymérisée

La Figure III-15 présente l'épaisseur polymérisée en fonction du photoabsorbeur, BBOT et Sudan I, sélectionné. Ces données sont un rappel de la Figure III-8 (III.2.iii.a, page 132), et confirment que l'ajout de ces deux photoabsorbeurs permet d'obtenir des monocouches dans les épaisseurs visées, soit entre 100 et 200 μm .

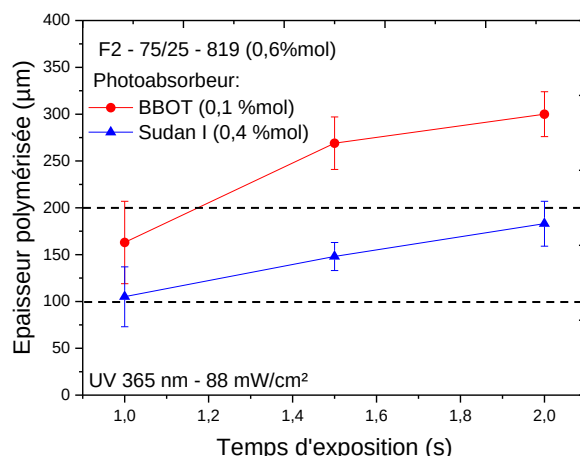


Figure III-15 : Epaisseur polymérisée en fonction du temps d'exposition, de la formulation F2 contenant 0,6 %mol de 819 et pour l'ajout de photoabsorbeurs BBOT ou Sudan I, respectivement à 0,1 et 0,4 %mol, pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm

III.2.v.b. Influence sur la cinétique de polymérisation

(1) Résultats

Les cinétiques de photopolymérisation de la formulation F2, avec 0,1 %mol de BBOT ou 0,4 %mol de Sudan, sont présentées Figure III-16, pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm².

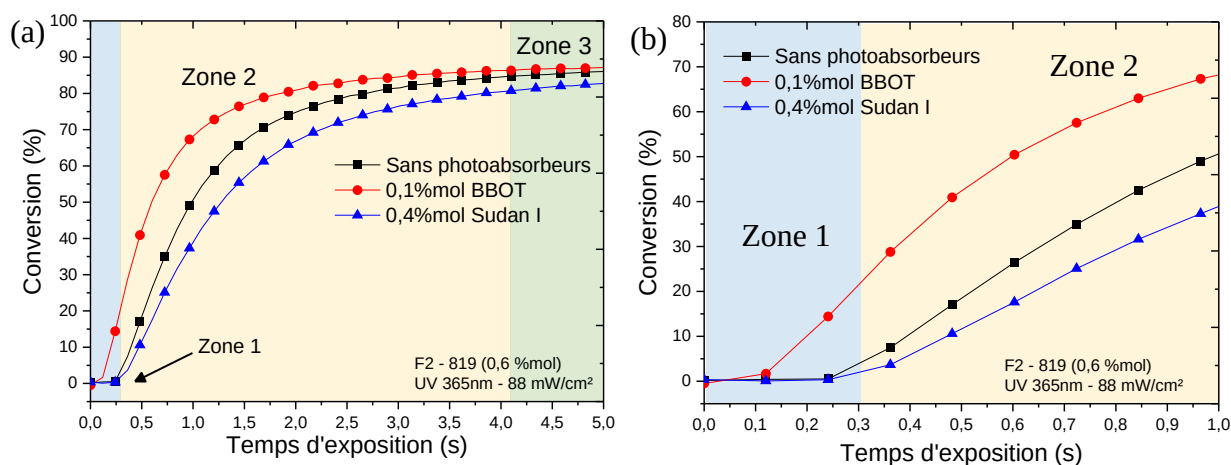


Figure III-16 : (a) Spectroscopie infrarouge en temps résolu de la formulation F2 sans photoabsorbeur, avec 0,1 %mol de BBOT et avec 0,4 %mol de Sudan I, pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm; (b) agrandissement de la zone 1 correspondant au début de polymérisation

Pour étudier l'effet de l'ajout du photoabsorbeur dans des conditions de fabrication additive, il a été choisi de travailler avec une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm². Le Tableau III-8 regroupe les valeurs de temps d'induction, d'énergie de début de polymérisation, de vitesse de polymérisation maximale et de la conversion à 5 s.

Il est à noter que seule la valeur du temps d'induction de la formulation contenant le BBOT est imprécise, car elle est proche de la résolution temporelle, puisque les mesures ont été effectuées à une densité de 88 mW/cm². Etant donné que l'énergie de début de polymérisation est indépendante de la densité surfacique de puissance, la valeur présentée dans le Tableau III-8 est donc, dans ce cas, issue des résultats effectués à 29 mW/cm² (Tableau III-7).

On remarque que l'énergie nécessaire pour débuter la polymérisation avec la formulation contenant le Sudan I est de l'ordre de 23,9 mJ/cm², soit proche de celle sans photoabsorbeur. Pour la formulation contenant le BBOT, un abaissement significatif de l'énergie de début de polymérisation, par rapport à la formulation sans photoabsorbeur, est observé, passant alors de 24,5 à 12,3 mJ/cm².

Tableau III-8 : Résumé des données de l'effet de l'ajout de photoabsorbeur pour la formulation F2 contenant 0,6 %mol de 819, pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm. *L'énergie de début de polymérisation étant indépendante de la densité surfacique de puissance, la donnée pour la formulation contenant le BBOT est issue du Tableau III-7.

Formulation	Temps d'induction 88mW/cm²	Energie de début de polymérisation (mJ/cm²)	Rp_{MAX} (s⁻¹)	Conversion à 5 s
Sans photoabsorbeur	0,84	24,5	80	87
Sudan I (0,4 %mol)	0,82	23,9	62	83
BBOT (0,1 %mol)	0,12	12,3*	112	87

La zone 2 (Figure III-16a) correspond à la formation du réseau polymérisé et donc à une évolution rapide de la conversion. On obtient, par exemple, une conversion de 49 % pour un temps d'exposition de 1 s pour la formulation ne contenant pas de photoabsorbeur. Pour un même temps d'exposition de 1 s, la formulation contenant 0,4 %mol de Sudan I conduit à une conversion plus faible, de l'ordre de 37 %. Dans le cas de l'ajout du photoabsorbeur BBOT et pour un temps d'exposition de 1 s, la conversion est plus importante que sans photoabsorbeur ; elle atteint 67 %.

Ces résultats peuvent être complétés en calculant la vitesse de polymérisation maximale (Rp_{MAX}), selon l'équation (III-6). Le Tableau III-8 reprend ces valeurs pour les trois formulations étudiées. Sans photoabsorbeur, la vitesse de polymérisation maximale est de 80 s⁻¹. L'ajout du Sudan I abaisse cette valeur à 62 s⁻¹. Ce résultat est en accord avec le fait qu'une partie de l'énergie lumineuse est absorbée. Le photoamorceur recevant alors moins d'énergie, il se dissocie plus lentement. L'utilisation du BBOT dans cette formulation augmente fortement la vitesse de polymérisation maximale, pour atteindre 112 s⁻¹. Ceci indique que la

polymérisation en présence de BBOT est plus rapide et donc que cette espèce possède un comportement différent de celui du Sudan I.

Les mesures ont été effectuées jusqu'à une durée d'exposition de 40 s. Dans ce cas, les conversions maximales sont atteintes au bout de 5 s (zone 3) et sont comprises entre 83 et 87 % pour la formulation contenant du Sudan I et celles avec et sans BBOT, respectivement. La conversion maximale semble légèrement affectée par la présence de photoabsorbeur.

(2) Résumé et Discussion

Pour la formulation contenant le Sudan I, il est observé que le début de polymérisation n'est que très faiblement impacté et que l'évolution de la conversion est ralentie, conduisant à une conversion finale légèrement plus faible que la formulation sans photoabsorbeur. Un photoabsorbeur a pour action d'absorber une partie de l'énergie lumineuse pour diminuer l'énergie perçue par le photoamorceur et par conséquent la réactivité de la réaction de photopolymérisation diminue aussi. Le Sudan I semble donc jouer uniquement son rôle de photoabsorbeur. De plus, il a été remarqué que pour obtenir une couche résolue et intègre, dans la gamme d'épaisseur requise (100-200 μm), une conversion minimale de 60 % est nécessaire, ce qui est proche de ce qui a été observé avec le photoabsorbeur BBOT (70 %).

Le BBOT absorbe une partie de l'énergie lumineuse. Cependant, la réaction de photopolymérisation débute avec une énergie plus faible que dans les autres cas et la vitesse de polymérisation est 1,5 fois plus élevée que celle sans photoabsorbeur. Le BBOT a donc tendance à accélérer la réaction de photopolymérisation. Le BBOT est un photophore et, lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse, une réémission dans une gamme de longueur d'onde visible est observée. Son comportement de réémission a été étudié dans la littérature, pour des mesures effectuées en présence de solvant (isopropanol et polyéthylène glycol diacrylate). Les résultats de la littérature montrent ainsi que son absorption est comprise entre 300 nm et 400 nm et son émission est comprise entre 400 nm et 550 nm [131,132].

Pour étudier son comportement de réémission en formulation, un spectrophotomètre à double réseau d'excitation et d'émission (Fluorolog-3 Modèle FL3-22, Horiba Jobin Yvon-Spex) a été utilisé, ce dispositif étant couplé à une détection par un tube photomultiplicateur (R928 Hamamatsu) avec une source incidente filtrée à 365 nm (Lampe Xénon, 450 W).

Le BBOT a été dissous en plus faible concentration dans la formulation F2 (0,03 %mol), pour que la réémission ne sature pas le détecteur. L'échantillon liquide est placé dans une cuve en quartz pour effectuer la mesure. Les résultats sont présentés Figure III-17. La courbe en noir représente le spectre d'émission du BBOT, qui est compris entre 400 nm et 550 nm comme décrit dans la littérature. Son maximum est atteint pour une longueur d'onde de 430 nm.

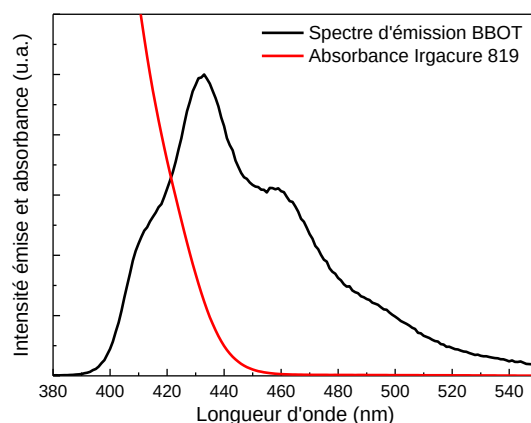


Figure III-17 : En noir : Spectre d'émission du BBOT à hauteur 0,03 %mol dans la formulation F2 (sans photoamorceur) avec une excitation lumineuse ayant pour longueur d'onde 365 nm ; En rouge : spectre d'absorption du photoamorceur 819 dissout à hauteur de 0,1 %mol dans la formulation F2 ne contenant pas de photoabsorbeur.

La courbe en rouge représente le spectre d'absorption du photoamorceur 819 dissout à hauteur de 0,1 %mol dans la formulation F2, ne contenant pas de photoabsorbeur. Le recouvrement de ces deux courbes indique qu'une partie de la lumière émise par le BBOT peut potentiellement être absorbée par le photoamorceur. L'exposition de la formulation aux UV à 365 nm conduit à la formation de radicaux par la dissociation du photoamorceur. Le spectre d'émission de la LED UV est quasi-monochromatique (Annexe 4). Le photoamorceur ayant un spectre d'absorption plus large, il peut donc effectivement absorber la réémission du BBOT. Cette énergie lumineuse supplémentaire absorbée par le 819 peut conduire à la formation de radicaux en plus grande quantité, activant ainsi plus efficacement la polymérisation. La cinétique de polymérisation est donc plus rapide par rapport à la formulation ne contenant pas de photoabsorbeur ou par rapport à celle intégrant le Sudan I. Dans le cas d'une monocouche, une conversion plus importante conduira à un objet plus rigide.

L'utilisation de ce phénomène est intéressante dans le cas de systèmes peu réactifs, en augmentant la cinétique de polymérisation pour atteindre la conversion désirée en moins de temps. De plus, ce phénomène pourrait permettre d'apporter une meilleure stabilité dans le temps à la formulation, par rapport à une autre formulation possédant une plus grande quantité de photoamorceur. Cependant, il est à noter que la réémission de la lumière s'effectue dans toutes les directions de l'espace et pourrait, de ce fait, mener à une polymérisation spatiale non désirée.

III.2.vi. Conclusions

Les développements de la formulation photopolymérisable se sont focalisés sur l'utilisation du Silres H62C, pour sa faible absorption à 365 nm, longueur d'onde utilisée pour l'impression DLP.

L'épaisseur cible des monocouches, comprise entre 100 et 200 μm , a été atteinte pour une formulation photopolymérisable contenant 75 %pds de H62C 25 %pds d'une résine photosensible contenant un mélange équimasse de monomères HDDA/PEGDA, 0,6 mol% de photoamorceur 819 par rapport aux monomères et une espèce ayant un rôle de photoabsorbeur (BBOT ou Sudan I à hauteur de 0,1 mol% et 0,4 mol%, respectivement)

Pour atteindre les épaisseurs polymérisées cibles (100-200 μm) l'utilisation du BBOT, et sa réémission dans la gamme de longueur d'onde d'absorption du photoamorceur 819, conduit à des temps d'exposition courts, compris entre 0,7 et 1,3 s, pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm^2 à 365 nm. L'utilisation du Sudan I conduit à des temps d'exposition légèrement plus longs, de 1 à environ 2,2 s.

Dans ces conditions, les cinétiques de photopolymérisation sont rapides et les données concernant l'utilisation des deux photoabsorbeurs sont résumées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Résumé des caractéristiques de la formulation F2 contenant le photoabsorbeur BBOT (0,1%mol) ou bien le Sudan I (0,4 %mol) pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm^2

Photoabsorbeurs	Energie de début de polymérisation (mJ/cm^2)	$R_{p\text{MAX}}$ (s^{-1})	Conversion à 5 s (%)
BBOT	12,3	112	87
Sudan I	23,9	62	83

Pour obtenir des monocouches résolues et intègres, une conversion minimale comprise entre 60 et 70 % est nécessaire. Enfin l'utilisation d'une teneur élevée en polymère pré-céramique Silres H62C, égale à 75 %pds, permettra l'obtention d'une céramique à haut rendement après conversion.

Il est à noter que cette formulation possède une viscosité de l'ordre de 0,5 Pa.s, à un taux de cisaillement de 200 s^{-1} , à 20°C. Cette viscosité est suffisamment faible pour la compatibilité avec le procédé de mise en forme, c'est pourquoi des caractérisations supplémentaires de la viscosité n'ont pas été réalisées.

Les objectifs mentionnés en début de chapitre concernant la compatibilité des constituants de la formulation avec la longueur d'onde UV, la teneur élevée en polymère pré-céramique, la détermination des cinétiques de polymérisation et la mesure des épaisseurs polymérisés (situées idéalement dans la gamme 100-200 μm) sont remplis. Ces formulations, et leurs comportements étudiés en monocouches, vont être évaluées dans la partie suivante du point de vue de leur imprimabilité en multicouches par DLP.

III.3. FABRICATION ADDITIVE PAR DLP

Cette partie porte sur l'impression par DLP des formulations mises au point dans la partie précédente. Les formulations, développées à base de Silres H62C, sont aptes à la réalisation de monocouches d'épaisseur comprises entre 100 et 200 μm , dans des temps d'exposition courts. La capacité de ces formulations à être mises en multicouches pour former des objets 3D sera évaluée dans ce paragraphe. L'imprimante DLP utilisée et ses caractéristiques techniques seront décrits dans un premier temps. Ensuite les formulations contenant les photoabsorbeurs BBOT et Sudan I seront mises en œuvre. Ces développements préliminaires ont pour objectifs de comprendre quels sont les paramètres majeurs influençant la capacité à réaliser des objets massifs par DLP.

III.3.i. Impression par DLP

III.3.i.a. Equipement DLP

L'équipement présent au laboratoire est une machine DLP utilisant une cuve (M120, Prodways, Figure III-18), dans laquelle est versée la formulation. Cet équipement possède une configuration dans laquelle la source UV LED se trouve au-dessus de la résine photopolymérisable. Ses caractéristiques sont résumées dans le Tableau III-10. La densité surfacique de puissance de la LED UV est de 81,5 mW/cm^2 . Cette puissance est légèrement plus faible que dans les travaux de développement des formulations, qui était de 88 mW/cm^2 , ceux-ci ayant été réalisés avec un autre équipement DLP.

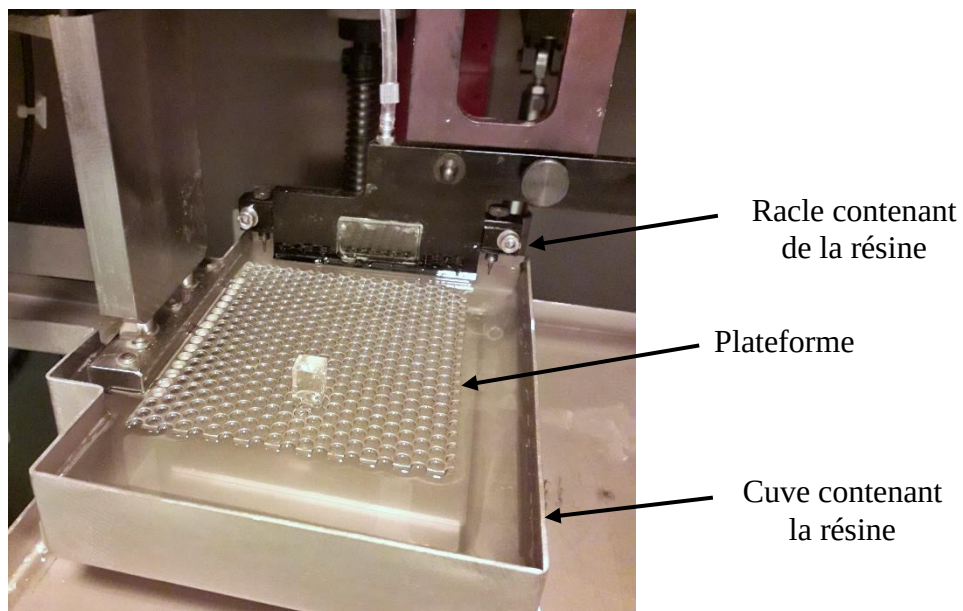


Figure III-18 : Equipement DLP M120 de Prodways avec la source UV LED placée au-dessus de la plateforme de construction

Tableau III-10 : Caractéristiques techniques de l'imprimante DLP M120 de Prodways

Caractéristiques	Grandeurs
Densité surfacique de puissance	81,5 mW/cm ²
Volume de cuve	1,5 L
Epaisseur de couche	De 25 à 200 µm
Utilisation d'une racle	oui
Fabrication de supports	oui
Hauteur maximale de fabrication	55 mm
Dimensions de la plateforme	20 x 20 cm

III.3.i.b. Réglages de la machine DLP

Avant de réaliser la pièce, des réglages machine sont effectués. Le premier est celui de la position initiale de la plateforme dans la résine pour pouvoir fabriquer la première couche. Ce réglage est effectué visuellement, en faisant plonger la plateforme d'une profondeur de l'ordre d'une épaisseur de couche. Il permet aussi d'assurer une accroche entre la première couche polymérisée et la plateforme. Il est à noter que la plateforme a la forme d'une grille laissant passer la résine en son travers. Un second réglage est celui de la hauteur de la racle. Il est aussi effectué visuellement par l'opérateur, en s'assurant que celle-ci vient affleurer la surface de la résine. Dans le cas d'un réglage défectueux, la racle peut entrer en collision avec la pièce en cours de fabrication, ou bien ne pas assurer correctement un lissage de la surface.

Les premières couches fabriquées sont sacrificielles et sont appelées « supports ». Ils font office d'interface entre la plateforme et la pièce. Cela permet aussi d'assurer la planéité de l'objet reposant sur la plateforme. Ces supports sont réalisés couche par couche. Pour cela, la plateforme descend dans la résine, puis remonte jusqu'à l'affleurement de la résine, d'une hauteur équivalente à une épaisseur de couche.

Une fois les supports fabriqués, la pièce est imprimée. Une racle contenant de la résine balaye la surface pour homogénéiser cette dernière. L'image UV, correspondant à une section de la pièce est projetée sur la surface de la résine, puis l'objet est descendu dans la résine, d'une profondeur équivalente à une épaisseur de couche. Ce processus est répété couche par couche, pour atteindre la géométrie souhaitée.

Les processus de fabrication des supports et de la pièce sont notés mode 1 et mode 2, respectivement sans et avec l'utilisation de la racle. Ces processus sont décrits Figure III-19. Des temps d'attente, appelés temps de relaxation, s'écoulent après l'exposition UV de chaque couche, pour relaxer les contraintes mécaniques et pour dissiper la chaleur générée par la réaction de photopolymérisation (étape 2). Dans le mode 1, après exposition UV, une fois la plateforme remontée (étape 6), un temps de relaxation du support permet de stabiliser la surface de la résine (étape 7). De la même manière, dans le mode 2, un temps de relaxation de la pièce est réalisé (étape 5). Il est à noter que cette étape spécifique est réalisée après le passage de la racle (étape 4).

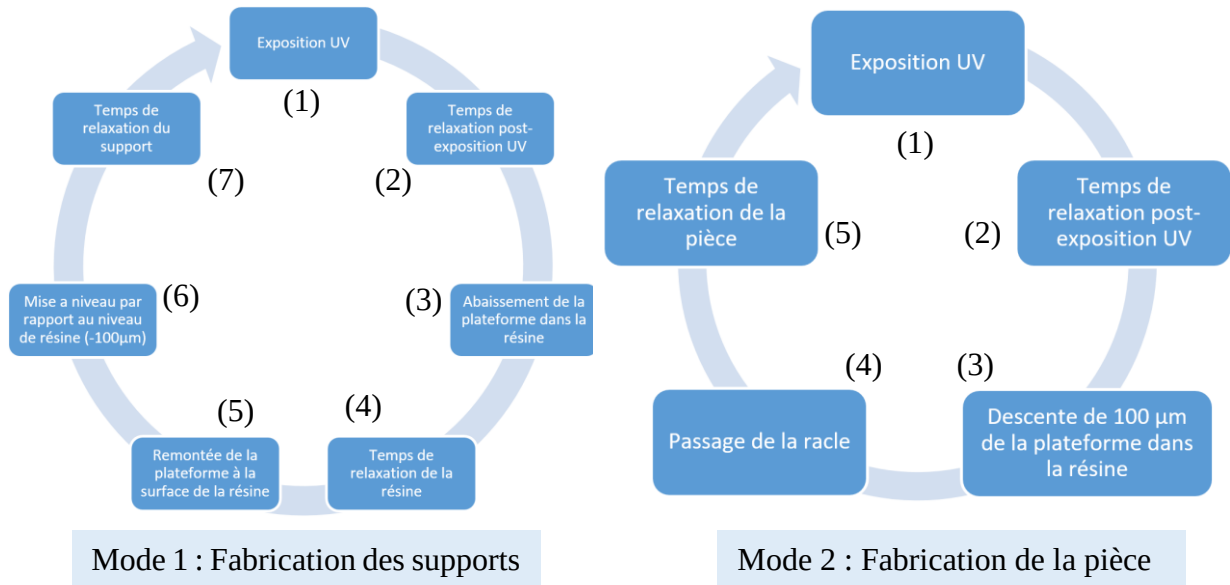


Figure III-19 : Description des étapes et des paramètres du procédé en fonction du mode de fabrication des supports ou de la pièce

On retrouve ensuite différents paramètres permettant de contrôler l'épaisseur de couche des supports et de la pièce, qui sont ici fixés à 100 µm. Ces paramètres sont résumés dans le Tableau III-11.

La hauteur de la racle est réglée à une valeur de 150 µm au-dessus du niveau de la résine. Comme décrit ci-dessus, le réglage de la racle s'effectue par l'opérateur pour que celle-ci soit à la surface de la résine. Cependant une sécurité supplémentaire de 50 µm est utilisée pour éviter une collision avec la pièce. La racle étant remplie de résine, un ménisque au contact de la résine présente dans la cuve assure un étalement sans collisions entre la racle et la pièce en cours de fabrication.

Tableau III-11 : Réglages initiaux de contrôle de l'épaisseur polymérisée et de l'exposition des UV

Paramètre	Valeur
Hauteur de la racle	0,15 mm
Epaisseur de couche de la pièce	100 µm
Epaisseur de couche de support	100 µm
Temps de relaxation post-UV	1 s
Temps de relaxation entre couches du support	30 s
Temps de relaxation entre couches de la pièce	30 s

Il est important de différencier l'épaisseur polymérisée qui est issue de l'exposition aux UV d'un volume libre pendant une certaine durée (Figure III-20a) et l'épaisseur de couche qui correspond à l'épaisseur de résine non polymérisée, qui affleure la surface de la pièce (Figure III-20b). Lors de la fabrication d'une pièce, c'est donc la hauteur de la plateforme qui régit l'épaisseur de couche. Le temps d'exposition permet de moduler le taux de conversion de la résine, pour assurer une tenue mécanique de chaque couche et une cohésion entre les couches.

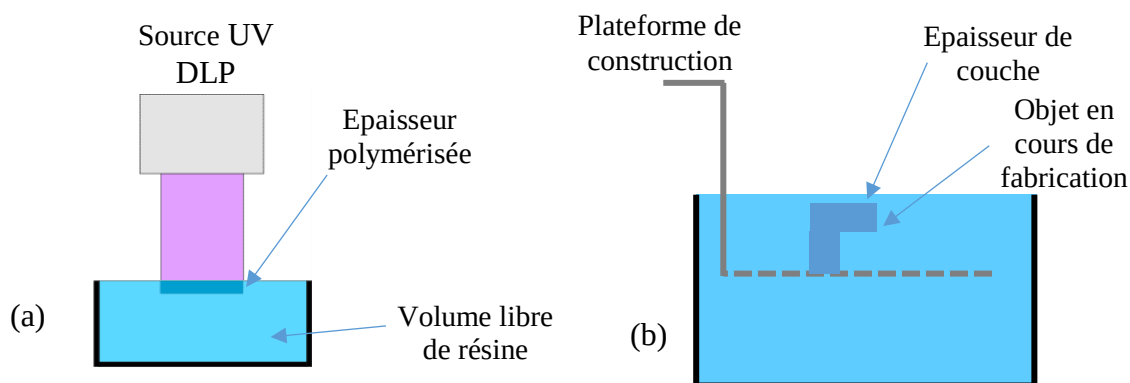


Figure III-20 : (a) Méthode de mesure de l'épaisseur polymérisée dans un volume libre de résine photopolymérisable ; (b) représentation de l'épaisseur de couche d'un objet en cours de fabrication

Des valeurs standards de E_c et D_p ont été appliquées (87 mJ/cm^2 et $0,4 \text{ mm}$, respectivement), permettant d'atteindre un temps d'exposition de l'ordre d'une seconde, ce qui équivaut, dans notre cas, à une épaisseur polymérisée de l'ordre de 100 à $200 \text{ }\mu\text{m}$. C'est donc par la modification de ces paramètres que le temps d'exposition par couche est ajusté.

III.3.ii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de BBOT

L'étude de la mise en forme d'objets porte sur la formulation F2, contenant une proportion équimasse de HDDA et de PEGDA à hauteur de $25 \text{ \%pds}$ de la masse totale, d'une quantité de photoamorceur 819 égale à $0,6 \text{ \%mol}$ et d'une concentration en photoabsorbeur BBOT égale à $0,1 \text{ \%mol}$. La proportion de Silres H62C dans la formulation est donc de $75 \text{ \%pds}$.

III.3.ii.a. Mise à l'échelle de la formulation

Le volume de la cuve étant de $1,5 \text{ L}$ il a été choisi de synthétiser 2 L de la formulation F2 avec le photoabsorbeur BBOT à hauteur de $0,1 \text{ \%mol}$.

Une partie de ce volume de 2 L est prélevé pour réaliser une mesure de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'exposition avec la densité surfacique de puissance de l'équipement DLP, à savoir $81,5 \text{ mW/cm}^2$ (Figure III-21). Les résultats sont comparés avec les données de la Figure III-8 correspondant à un volume de 15 mL de la même formulation, pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm^2 (puissance UV utilisée pour le développement des formulations sur une autre machine). Le volume synthétisé pour la fabrication additive est approximativement 130 fois supérieur à celui utilisé pour les essais d'optimisation de la formulation. On remarque sur la Figure III-21 que pour une densité surfacique de puissance légèrement plus faible, les épaisseurs polymérisées sont équivalentes. Le volume de 2 L de la formulation semble avoir les mêmes propriétés que les essais réalisés sur des petits échantillons de 15 mL .

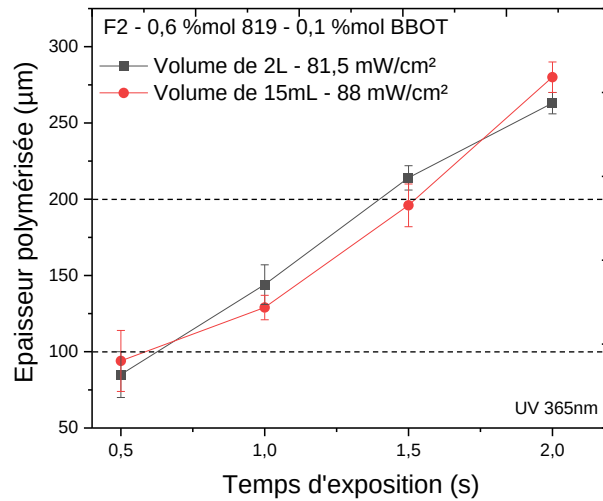


Figure III-21 : Epaisseurs polymérisées en fonction du temps d'exposition pour une densité surfacique de puissance égale à 81,5 mW/cm² à 365 nm, pour un volume de 2 L (en noir) et pour une densité surfacique de puissance égale à 88 mW/cm² à 365 nm, pour un volume de 15 mL (en rouge, données issues de la Figure III-8)

III.3.ii.b. Pièces imprimées

(1) Pièces cylindriques

Dans un premier temps, les paramètres d'étude vont porter sur le choix d'un temps d'exposition du support et de la pièce permettant la fabrication d'un cylindre creux. Le support possède un diamètre théorique de 10 mm et une hauteur de 6,5 mm. Il est composé de deux parois fines, chacune d'épaisseur 100 μm, espacées de 1,5 mm, et de cannelures dans sa partie supérieure pour faciliter son décrochage de la pièce (Figure III-22a). La pièce, un cylindre creux, possède un diamètre et une hauteur de 10 mm, ainsi qu'une épaisseur de paroi de 2 mm (Figure III-22b).

Le choix d'une géométrie simplifiée et de petite dimension permettra d'observer la fidélité entre les dimensions théoriques et celles de l'objet imprimé. Des géométries plus complexes seront ensuite tentées.

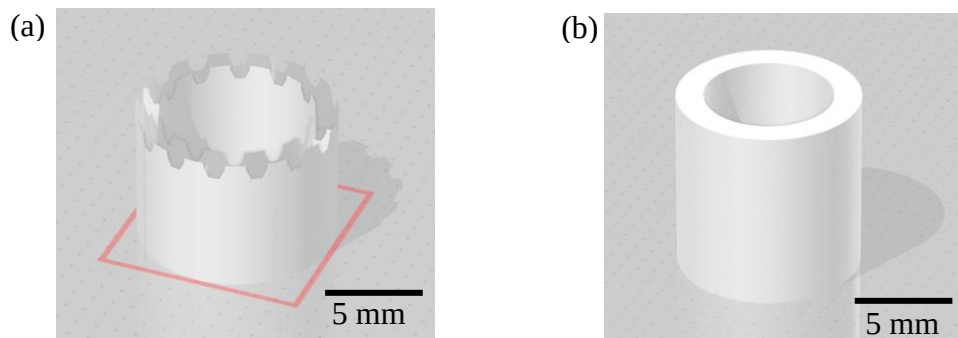


Figure III-22 : Géométrie d'étude avec (a) le support qui se trouve au contact de (b) la pièce, cylindre creux possédant un diamètre extérieur et une hauteur de 10 mm avec une épaisseur de paroi de 2 mm

Les paramètres utilisés pour les différents essais de fabrication de la pièce cylindrique et de son support sont résumés dans le Tableau III-12. Ces multiples essais ont été réalisés dans l'optique d'obtenir un support et une pièce possédant un aspect résolu (observation visuelle). Lorsqu'un objet semble correctement fabriqué, une mesure dimensionnelle est effectuée pour la comparer aux dimensions théoriques.

Tableau III-12: Paramètres employés pour les différentes fabrications d'un cylindre et de son support

Fabrication	Temps d'exposition du support (s)	Mode et Temps d'exposition de la pièce (s)	Temps de relaxation post-exposition UV (support et pièce) (s)	Temps relaxation support (s)	Temps relaxation pièce (s)
1	2,10	Mode 2 / 1,52	1	30	30
2	1,85	Mode 2 / 1,76	1	30	30
3	1,72	Mode 2 / 1,67	1	30	30
4	1,72	Mode 2 / 1,76	1	30	30
5	1,72	Mode 2 / 1,76	40	0	0
6	1,76	Mode 1 / 1,76	40	30	30

La première tentative est généralement faite pour évaluer les paramètres de construction identifiés à partir des épaisseurs obtenues lors des études d'optimisation et de caractérisation de la formulation et des couches polymérisées, respectivement. Pour ce premier essai, le temps d'exposition du support a été fixée à 2,1 s ce qui correspond à une épaisseur polymérisée théorique de 260 μm , soit à 2,6 fois l'épaisseur de la couche imprimée. Etant donné une position initiale de la plateforme peu précise, ce temps d'exposition a permis d'assurer une accroche du support sur la plateforme et entre les couches. Le support a été fabriqué, cependant la cavité entre ses deux parois est polymérisée, démontrant que le temps d'exposition est trop important et par conséquent une sur-polymérisation est observée. De plus, la pièce cylindrique n'a pas pu être construite car il semblerait que la racle, permettant d'homogénéiser la surface de la résine, soit entrée en contact avec les premières couches de la pièce, ce qui a conduit à un arrachement de celles-ci. Les couches suivantes ont ensuite été polymérisées mais n'ont pas pu s'accrocher au support.

Dans l'objectif d'obtenir un support résolu, facilement détachable de la pièce, tout en restant ancré à la plateforme, le temps d'exposition a été abaissé à 1,85 s. A l'inverse, pour pouvoir augmenter l'accroche entre les couches de la pièce, le temps d'exposition sous UV pour l'impression de la pièce a été augmenté à 1,76 s. Dans les conditions de la fabrication 2, le support est de nouveau mal défini, par contre la pièce cylindrique est imprimée. Le cylindre ne respecte cependant pas les côtes, en particulier sur la moitié de la pièce proche du support, où l'on peut observer de la résine polymérisée (Figure III-23). Il apparaît que les conditions appliquées au support semblent influencer les premières couches de la pièce. Les temps d'impression des supports et de la pièce sont donc à définir conjointement pour obtenir une pièce résolue.

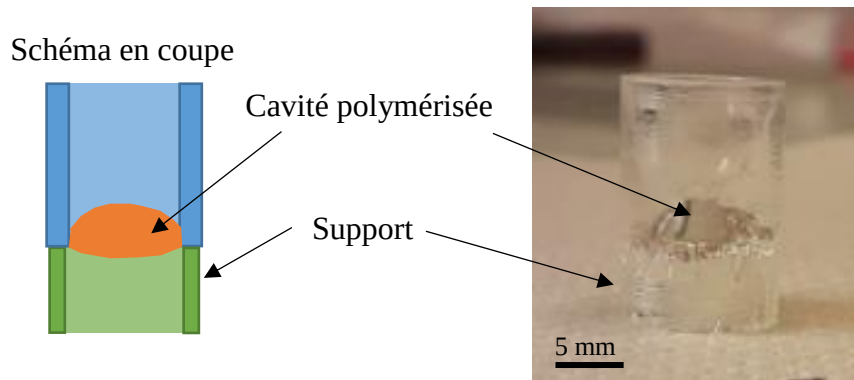


Figure III-23 : Pièce cylindrique et son support fabriqués par DLP à partir de la formulation F2 contenant 0,1 %mol de BBOT, avec le jeu de paramètres de la fabrication n°2 du Tableau III-12. De nombreux défauts géométriques sont présents : par exemple, la partie supérieure du support présente des cannelures de faible résolution et la cavité inférieure de la pièce est polymérisée. Le schéma de la vue en coupe montre en orange, une zone polymérisée non désirée.

Des nouvelles constructions, notées 3 à 5, dont les paramètres sont définis dans le Tableau III-12, ont été évaluées. Un temps d'exposition de 1,72 s a permis d'améliorer la résolution des supports et en particulier celle des cannelures en partie supérieure, permettant de faciliter le détachement du support de la pièce. Pour la construction de la pièce, un temps d'exposition de 1,67 s ne semble pas suffisant car la racle semble emporter les premières couches de la pièce, sans entrer en collision avec celles-ci cependant. Un temps de 1,76 s apparaît à contrario trop élevé. En effet, la racle entre systématiquement en collision avec les couches au cours de la fabrication, comme lors de la première fabrication. Ces collisions semblent provenir d'un gonflement de l'objet en construction. En reprenant la Figure III-19, on remarque que le temps de relaxation de la pièce s'effectue principalement après le passage de la racle (Mode 2, étape 5). Dans le cas d'un gonflement, il serait alors plus judicieux de faire intervenir un temps de relaxation avant le passage de la racle, pour relaxer un potentiel gonflement. Le temps de relaxation de 40 s est donc déplacé à l'étape post-LED (Figure III-19, mode 2, étape 2). Les problématiques de collision entre la pièce et la racle restent cependant présentes.

Pour pouvoir s'affranchir de l'utilisation de la racle, le mode 1 initialement réservé à la fabrication des supports, a été utilisé pour l'impression des pièces, dans les conditions de la fabrication 6 (Tableau III-12). Un temps de relaxation global de 70 s par cycle a été appliqué. Trois objets présentant peu de défauts ont ainsi été fabriqués et sont présentés sur la Figure III-24.

Leurs dimensions sont résumées dans le Tableau III-13. Il est à noter que la hauteur de la pièce est dépendante du retrait du support pouvant arracher les premières couches de la pièce. Cette dimension ne correspond donc pas à la cote théorique. Concernant le diamètre et l'épaisseur de paroi, leurs cotes sont systématiquement inférieures aux valeurs théoriques, respectivement de 10 et 2 mm. Parmi les paramètres machine sur lesquels il est possible de jouer pour obtenir des dimensions fidèles au regard des cotes théoriques, il existe le paramètre « *light scattering* » qui n'a pas été évalué. Ce paramètre permet d'appliquer une homothétie à la géométrie qui est projetée par la LED UV, ce qui favorise un rapprochement de la dimension théorique de celle mesurée. L'ajustement de ce paramètre, qui s'effectue au travers de plusieurs essais spécifiques, n'a pas été réalisé.

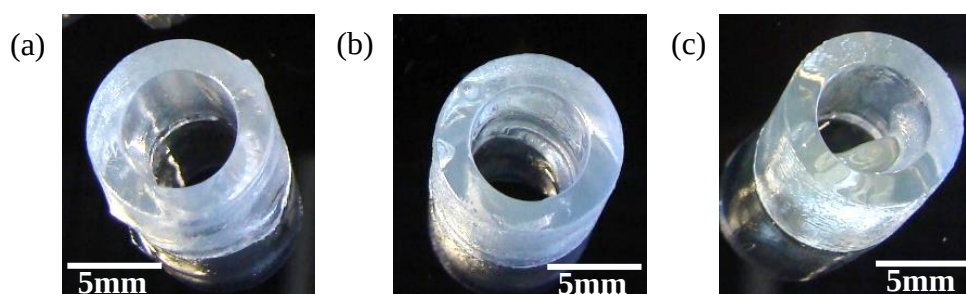


Figure III-24 : Objets cylindriques issus de la fabrication n°5.

Tableau III-13 Dimensions des objets cylindriques après la fabrication n°5

Pièce	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)	Epaisseur de paroi (mm)
(a)	9,35	9,79	1,95
(b)	9,43	9,78	1,90
(c)	10,5	9,86	+/- 1,90

(2) Pièces à géométrie nid d'abeilles

Des objets en forme de nid d'abeille, possédant des parois d'une épaisseur de 1 mm et une hauteur de 3 mm (Figure III-25b), ont été imprimés avec une épaisseur de couche de 100 μm , sans passage de la racle, suivant le mode 1 de fabrication. Cette géométrie, et le mode utilisé, favorisent le mélange de la résine lors du déplacement de la plateforme qui s'effectue après la polymérisation de chaque couche. Les Figure III-25c&d présentent les pièces réalisées respectivement avec des temps d'exposition de 1,76 s (Construction 6 - Tableau III-12) et de 1,44 s. Pour des paramètres équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du cylindre de la Figure III-24, on peut observer la présence d'une polymérisation non désirée très importante (Figure III-25c). En adaptant le temps d'exposition, la pièce apparaît résolue même s'il subsiste quelques défauts. Il est à noter que l'utilisation d'un temps d'exposition de 1,44 s, pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm^2 , conduit à une monocouche résolue, d'épaisseur d'environ 200 μm et avec une conversion de l'ordre de 80 %.

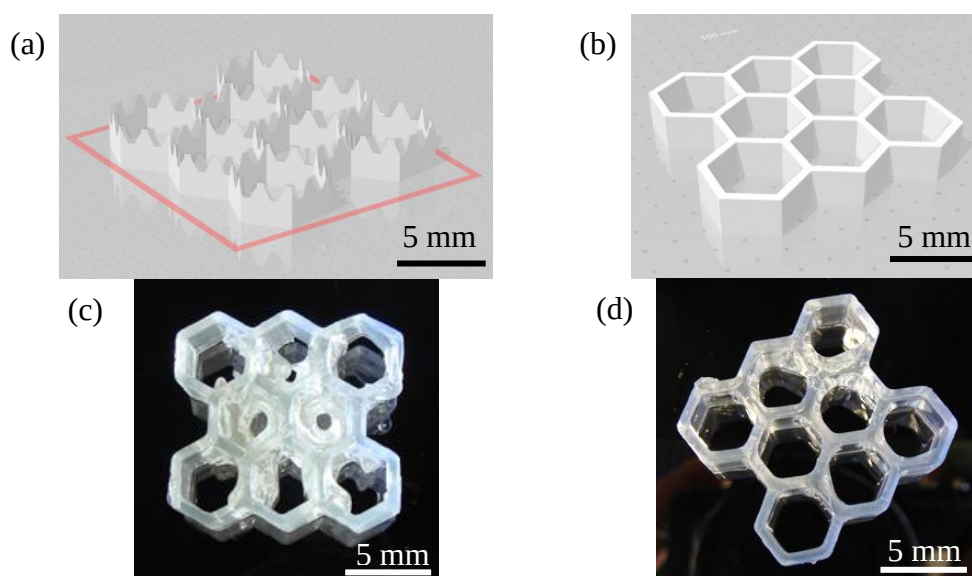


Figure III-25 Modification de la géométrie d'étude, favorisant le mélange de la résine non polymérisée dans les cavités, (a) support de (b) la pièce en forme de nid d'abeille. (c) et (d) pièces crues fabriquées avec les paramètres n°6 du Tableau III-12, dans le mode 1, sans l'utilisation de la racle, avec des temps d'exposition de 1,76 s et 1,44 s, respectivement

(3) Conclusions

Pour parvenir à fabriquer des objets et minimiser la présence de défauts de polymérisation, il a donc été nécessaire de réaliser plusieurs constructions, afin de déterminer des paramètres viables qui sont : une impression dans le mode 1, avec un renouvellement de la résine entre chaque exposition à la lumière UV, un paramétrage à la fois du temps d'exposition du support et de celui de la pièce ainsi que l'affinement de la durée du temps de relaxation. Même si ces paramètres ne sont pas encore optimisés, ils permettent l'impression 3D de pièces. La combinaison des réactions exothermiques avec la présence de BBOT peut être à l'origine des phénomènes de sur-polymérisation dans les pièces. Pour dissocier l'influence de ces deux facteurs, de nouvelles constructions ont donc été réalisées avec le photoabsorbeur Sudan I, étudiées dans la partie qui suit.

III.3.iii. Impression avec la formulation à base de Silres H62C et de Sudan I

La formulation F2 contenant le photoabsorbeur Sudan I, à hauteur de 0,4 %mol, et 0,6 %mol de photoamorceur 819 a été utilisée pour construire des objets par DLP

III.3.iii.a. Pièces à géométrie nid d'abeilles

La géométrie en nid d'abeille de la Figure III-26b a été construite en utilisant le mode 1, sans l'utilisation de la racle, comme pour la dernière pièce contenant le BBOT visible sur la Figure III-25d. Un ajustement du temps d'exposition pour permettre une adhésion entre le support et la plateforme a dû être réalisé. La pièce fabriquée, visible Figure III-26a et b, a été construite avec un temps d'exposition de 1,85 s par couche et un temps de relaxation post-UV de 40 s. Le temps d'exposition est donc un peu plus long que pour le BBOT, qui était de 1,44 s. De nouveau, ces paramètres d'impression correspondent à des monocouches intègres de 200 μm avec une conversion de l'ordre de 60 %. Cela semble confirmer qu'il est possible d'anticiper les paramètres d'impression à partir de l'approche monocouche.

Les parois possèdent une épaisseur moyenne de 0,95 mm, ce qui est inférieur à la valeur de l'épaisseur théorique de 1 mm. De même que précédemment, des ajustements des paramètres machine sont possibles pour rattraper cet écart géométrique.

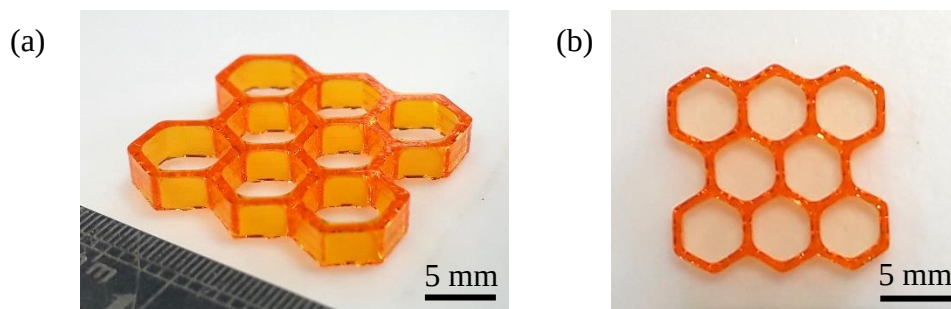


Figure III-26 : (a) et (b) : Objet issu de la fabrication par DLP de la formulation F2 contenant 0,6 %mol de 819 et 0,4 %mol de photoabsorbeur Sudan I, dans le mode de fabrication 1 avec un temps d'exposition de 1,85 s par couche et avec une puissance de 81,5 mW/cm² à 365 nm.

Il est à noter que la pièce ne laisse apparaître aucun défaut de polymérisation dans les cavités. Le BBOT semble donc jouer un rôle prépondérant sur les problématiques de sur-polymérisation. Il sera donc préférable d'utiliser le Sudan I pour imprimer des pièces résolues.

III.3.iii.b. Impression de pièces pour des mesures de diffusivité thermique

Une dernière géométrie a été retenue, dans le but de caractériser la capacité à transférer la chaleur du matériau converti en céramique. L'appareil de mesure de diffusivité thermique impose une géométrie sous forme de pastilles ayant un diamètre de 12,7 mm et une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm. Lors de la conversion du polymère pré-céramique en céramique à 1000°C, sous argon, le retrait d'un objet cru est estimé à 25 % (étude réalisée dans le Chapitre 4). L'objet imprimé doit alors avoir un diamètre et une épaisseur respectivement égaux à 16,9 et 4 mm pour atteindre les dimensions souhaitées après conversion (Figure III-27a).

L'objet visible Figure III-27b a été construit par DLP avec un temps d'insolation de 1,72 s, puis à partir de la 30^{ième} couche, le temps d'exposition a été abaissé à 1,52 s. Le temps de relaxation post-UV a été fixé à 40 s, le tout avec une fabrication en mode 1. La pastille présente visuellement une surface bombée dans sa partie supérieure et cela quel que soit les paramètres appliqués lors de la construction. On remarque que les temps d'exposition mentionnés sont plus faibles que pour la construction de la pièce en nid d'abeille, afin de limiter l'apport d'énergie sur un objet à surface pleine. A l'échelle d'un objet multicouches, Chartier et al. [135] ont montré que l'exposition aux UV d'une nouvelle couche apporte de l'énergie aux couches inférieures et cela jusqu'à une profondeur d'environ 250 µm. Cette profondeur est dépendante de la formulation, qui dans l'exemple de la littérature, est chargée en poudre d'alumine; Néanmoins un gradient de conversion entre les couches existe et peut conduire à des retraits et des contraintes mécaniques dans l'objet construit qui ensuite pourront se retrouver dans l'objet traité thermiquement.

Dans le cas d'un objet plein, la chaleur émise par la réaction de photopolymérisation est concentrée sur l'ensemble de la surface de la pièce et le mode 1 ne permet pas d'évacuer la totalité de la chaleur, contrairement à ce qui pourrait être le cas pour une pièce ajourée. Le polymère pré-céramique Silres H62C ne participant pas à la polymérisation, ce dernier se retrouve piégé dans le réseau de monomères réticulés et contraint mécaniquement par un retrait géométrique. Par conséquent, l'objet peut se déformer au fur et à mesure de son impression. Pour des surfaces de polymérisation larges et les conditions appliquées à la formulation lors de la construction, il ne semble donc pas possible de faire de lien entre les expérimentations en monocouche et celles en multicouches.

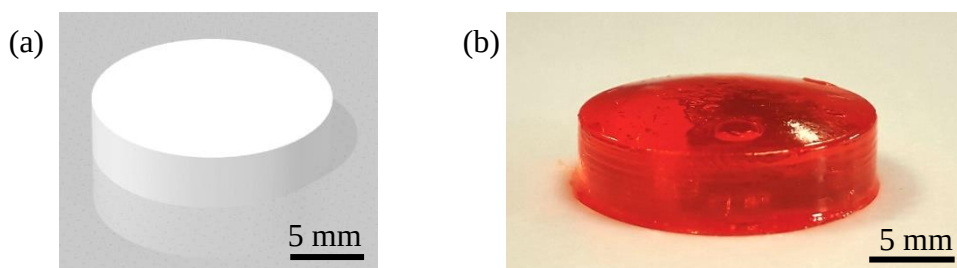


Figure III-27 : (a) Pastille pour la mesure de la diffusivité thermique de la céramique issue de la conversion par pyrolyse, diamètre de 16,9 mm et épaisseur de 4 mm, permettant d'atteindre un diamètre de 12,6 mm et une épaisseur de 3 mm, après un retrait à la pyrolyse estimé à 25 %. (b) Objet issu de la fabrication par DLP de la formulation F2 contenant 0,4 %mol de photoabsorbeur Sudan I, diamètre d'environ 17 mm et épaisseur non homogène

III.4. CONCLUSIONS

Ce chapitre fait apparaître de nombreux développements au niveau :

- de la mise en place d'un outil de caractérisation spécifique à la photopolymérisation par la technique RT-FTIR,
- des formulations photopolymérisables à haut taux de charge en polymère pré-céramique, afin de les rendre compatibles avec l'impression DLP, notamment en termes d'épaisseur,
- de la compréhension des cinétiques de polymérisation, en fonction des constituants présents dans les formulations.

Dans cette étude, une formulation chargée à 75 %pds en Silres H62C, transparente à 365 nm a été retenue. Cette formulation intègre 0,6 %mol de photoamorceur 819 et 25 %pds d'un mélange équimasse de résines HDDA et de PEGDA. L'utilisation d'un photoabsorbeur est indispensable pour rendre la formulation compatible avec l'impression DLP. Deux photoabsorbeurs organiques, le BBOT et le Sudan I, ont été choisis pour leurs performances (absorption de la lumière élevée pour une faible teneur), et leur composition chimique, permettant de limiter les pollutions dans la céramique finale.

Le photophore BBOT réémet dans la gamme d'absorption du photoamorceur 819, conduisant à une activation supplémentaire de ce dernier. Le temps nécessaire pour débiter la polymérisation, ainsi que l'énergie de début de polymérisation, sont plus faibles et la vitesse de polymérisation plus rapide par rapport à une formulation sans BBOT, ou encore avec du Sudan I. Ce photophore, bien qu'intéressant pour augmenter la conversion du réseau acrylate, réémet sous exposition UV, dans toutes les directions. Par conséquent lors de la fabrication de pièces, on obtient, des objets comprenant des défauts de sur-polymérisation. Ces problématiques proviennent probablement d'une activation du photoamorceur, qui conduit à la formation de macromolécules dans la formulation liquide non polymérisée.

Le Sudan I ne présente pas le caractère photophore du BBOT. Ce photoabsorbeur a été étudié dans un second temps, puisqu'il est toxique. La formulation développée permet d'imprimer des pièces, comme avec le BBOT. Pour une même géométrie en nid d'abeille, les pièces présentent peu de défauts, comparativement à celles obtenues avec le BBOT. Le Sudan I paraît ainsi plus adapté à l'impression de pièces structurées. Pour une géométrie de pastille pleine, des déformations ont pu être observées, probablement dues à la présence d'un échauffement thermique au cours de la construction conduisant à un gradient de conversion des monomères entre les différentes couches de l'objet, dans lequel le Silres H62C est piégé.

A ce jour la formulation et les caractéristiques d'impression ayant conduit aux meilleurs résultats sont les suivants : La formulation F2, à base de Silres H62C, contenant une proportion de 819 de 0,6 %mol et de photoabsorbeur Sudan I à hauteur de 0,4 %mol a été mise en forme par DLP en appliquant un temps d'exposition de 1,85 s par couche, et un temps de relaxation post-UV de 40 s. Ces objets seront ensuite traités thermiquement afin de réticuler le polymère pré-céramique et de parvenir idéalement à une céramique de type oxycarbure de silicium infine. Leurs propriétés chimiques et mécaniques seront caractérisées et comparées à la céramique obtenue à partir de Silres H62C.

Chapitre IV - Conversion en céramique des monocouches imprimées

Ce chapitre a pour objectif l'étude de la conversion en céramique de la formulation F2 imprimée. Cette formulation, développée dans le chapitre III, contient 25 % du mélange 1:1 de monomères HDDA et PEGDA, 0,6 %mol de photoamorceur 819, 0,1 %mol de photoabsorbeur BBOT et le complément de 75 %pds en polymère pré-céramique Silres H62C. La première partie de ce chapitre se focalisera sur l'étude du traitement thermique de réticulation d'une monocouche imprimée, suivi de la pyrolyse sous argon aux températures de 1000, 1400 et 1700 °C. Une comparaison entre la microstructure des céramiques issues de monocouches et celle du polymère pré-céramique pur converti a été réalisée par microscopie électronique et par analyse de la composition chimique, ceci aux différentes températures de conversion. Dans une seconde partie, une charge métallique de silicium a été ajoutée dans la formulation destinée à la construction d'une monocouche, pour tenter d'augmenter le niveau de conversion de manière à tendre d'autant plus que possible vers le SiC pur polycristallin.

Table des matières

IV.1. Conversion en céramique des monocouches polymérisées	158
IV.1.i. Etude de la réticulation sur la décomposition thermique par thermogravimétrie	158
IV.1.ii. Morphologie des monocouches : de la température de réticulation jusqu'à 1700°C	160
IV.1.iii. Analyses chimiques des monocouches converties après pyrolyse	163
IV.1.iii.a. Analyses ICP/IGA.....	163
IV.1.iii.b. Analyses par spectroscopie Raman.....	164
IV.1.iv. Observation microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)	165
IV.2. Ajout d'une charge réactive dans les monocouches	168
IV.2.i. Ajout de silicium	168
IV.2.ii. Compatibilité de la formulation intégrant une charge de silicium métallique avec le procédé de DLP	169
IV.2.iii. Conversion en céramique d'une formulation photopolymérisable contenant une charge de silicium	170
IV.2.iii.a. Analyse de la cristallinité par DRX	170
IV.2.iii.b. Observations microstructurales de la céramique chargée en silicium et convertie par MET	171
IV.3. Conclusions.....	177

IV.1. CONVERSION EN CERAMIQUE DES MONOCOUCHEs POLYMERISEES

Une fois les objets imprimés par DLP, le processus de réalisation de pièces en céramique comporte deux étapes supplémentaires qui sont : i/ la réticulation du polymère précéramique et ii/ la pyrolyse de l'objet. En effet, il a été montré dans le paragraphe II.1.iii.a, page 84, qu'une réticulation du polymère pré-céramique Silres H62C à 200°C, sous air, avant la pyrolyse sous argon, permettait d'améliorer le rendement céramique qui passe de 72,5 à 75,9% à 1000°C.

La Figure IV-1 rappelle l'ensemble des étapes pour obtenir des objets céramiques à partir d'une formulation photopolymérisable à haut taux de charge en Silres H62C.



Figure IV-1 Processus général d'obtention d'un objet céramique issu de l'impression par DLP d'une formulation contenant un polymère pré-céramique

IV.1.i. Etude de la réticulation sur la décomposition thermique par thermogravimétrie

Des monocouches carrées de 15 mm de côté ont été polymérisées à partir de la formulation F2 avec une exposition aux UV, d'une durée de 1,5 s, avec une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm². Pour observer l'effet de la réticulation sur le rendement céramique, des analyses par ATG ont été réalisées jusqu'à 1000 °C avec une rampe de montée en température fixée à 1 °C/min.

Les analyses thermiques sont présentées Figure IV-2. On y retrouve l'analyse du polymère pré-céramique Silres H62C (données du Chapitre II) et celle de la formulation F2 imprimée en monocouche. Pour ces deux échantillons, des analyses ont été aussi réalisées après une étape de réticulation. Le traitement de réticulation consiste en une montée en température avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min, jusqu'à 200 °C où un palier de 1h est effectué, le tout étant réalisé sous air. Le comportement en température de la résine R2 (F2 sans Silres H62C) est aussi visible sur cette figure.

Le traitement thermique des monocouches polymérisées, sans réticulation au préalable (noté F2 sur le graphique), comprend quatre zones de dégradation thermique. La première est comprise entre 75 et 150°C. Une perte de masse d'environ 9,5 % est relative à la dégradation de la résine réticulée R2. Elle peut être due à la dégradation des monomères qui n'ont pas participé à la polymérisation du réseau acrylate ainsi qu'à celle des chaînes polymères courtes, sensibles à la température, ou encore au début de la dégradation de la résine.

Une seconde perte de masse, de l'ordre de 9 %, a lieu entre 150 et 320°C pour la formulation F2. Une dégradation similaire est observée pour Silres H62C non réticulé. Cette perte de masse semble donc être liée à Silres H62C et, en particulier, à l'étape de réticulation de ce dernier.

Une troisième perte de masse importante, de l'ordre de 25 %, a lieu entre 320 et 440°C. A ces températures, Silres H62C et le réseau polymérisé acrylate se dégradent rapidement. Il est à noter que la résine acrylate, notée R2, se dégrade presque totalement à cette température, avec une perte de masse totale qui atteint 96 % à 440 °C et 97,5 % à 1000 °C.

Enfin, entre 440 et 650°C, une dernière perte de masse de l'ordre de 8,7 % est observée et correspond à la fin de la céramisation de Silres H62C en oxycarbure de silicium amorphe. A partir de 650°C, la perte de masse se stabilise, comme pour la dégradation de Silres H62C, et la perte de masse totale atteint 53 %, à 1000 °C.

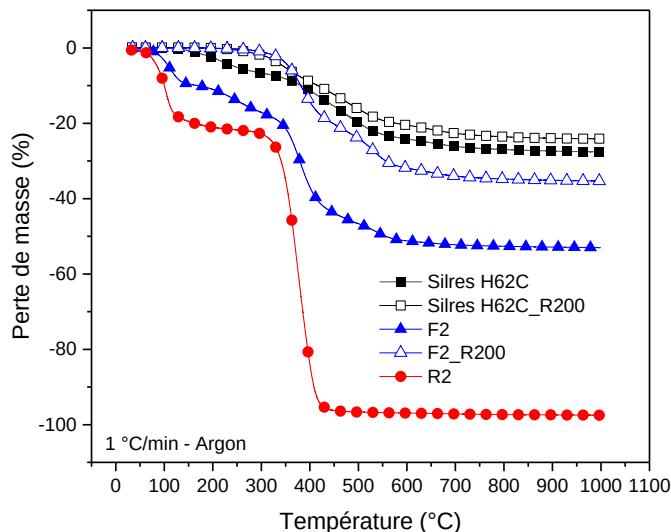


Figure IV-2 : Analyses ATG effectuées à 1 °C/min jusqu'à 1000 °C, pendant 1 h, sous argon, du polymère pré-céramique Silres H62C pur et réticulé, de la formulation F2 polymérisée et réticulée ainsi que de la résine R2 polymérisée, ne contenant pas le Silres H62C. La réticulation est effectuée avec une rampe de chauffe de 2 °C/min jusqu'à 200 °C, avec un palier en température de 1 h suivi d'un refroidissement à 10 °C/min

Le traitement thermique à 200 °C a été ajouté pour réticuler Silres H62C et augmenter le rendement céramique. La formulation F2 imprimée et réticulée (F2_R200) est ainsi stable jusqu'à 230 °C, comme Silres H62C réticulé (Silres H62C_R200). La dégradation de la monocouche F2 imprimée et réticulée a donc lieu uniquement en deux étapes. Elles correspondent aux zones de forte dégradation de la résine acrylate, autour de 400 °C, et à la céramisation du Silres H62C, jusqu'à 650 °C. La pyrolyse à 1000 °C, sous argon, de la formulation F2 réticulée, conduit à une perte de masse totale de 35,3 %. Cette valeur est plus faible que la somme des pertes de masse relative à Silres H62C réticulé (24,1%) et à la résine acrylate (24,3 %) qui est au total de 48,4%. Après réticulation, on peut penser que ces deux réseaux sont enchevêtrés ce qui les rend plus difficilement dégradables que dans le cas où on les considère séparés.

Une réticulation préalable à la pyrolyse est donc nécessaire pour améliorer le rendement céramique, limitant ainsi les pertes de masse pouvant conduire à un retrait géométrique important et à la génération de défauts dans les pièces.

IV.1.ii. Morphologie des monocouches : de la température de réticulation jusqu'à 1700°C

La réticulation a été effectuée sous air, dans un four à moufle, à une vitesse de chauffe de 0,1 °C/min jusqu'à 200 °C, avec un maintien pendant 1 h à cette température avant le refroidissement qui est réalisé avec une vitesse de 10 °C/min. Cette rampe de chauffe très douce a été appliquée pour évacuer lentement les composés volatils et limiter le risque de fissuration.

Les traitements de pyrolyse sont réalisés sous argon, dans un four tubulaire RHTH 120-600/17 de Nabertherm pour les traitements à 1000 et 1400 °C. Quant à lui, le traitement à 1700 °C a été effectué dans un four en graphite Lilliput de l'entreprise ECM. Les rampes de chauffe et de refroidissement ont été respectivement fixées à 1 et 10 °C/min. Il est à noter que les équipements utilisés n'ont pas permis l'application d'une rampe de chauffe identique pour les phases de réticulation et de pyrolyse.

Les observations visuelles des monocouches, avant et après les traitements thermiques de réticulation et de pyrolyse, sont présentées Figure IV-3. La monocouche polymérisée est initialement translucide et très souple (Figure IV-3a). Après la réticulation à 200 °C, la monocouche est rigide et possède une teinte jaune-orangée (Figure IV-3b). Cette coloration pourrait provenir de la dégradation du photoamorceur et ou de la résine acrylate. D'après la littérature, la dégradation du photoamorceur 819 débute autour de 170 °C [136] et, d'après les analyses ATG (Figure IV-2), la dégradation de la résine débute à 75°C.

Ces monocouches, réticulées et pyrolysées à 1000 °C sur support d'alumine, présentent de nombreuses fissures (Figure IV-3c). Cette fissuration semble imputable à un retrait géométrique important. Ce retrait a probablement généré des contraintes mécaniques résiduelles significatives qui n'ont pas pu être relaxées, à cause d'une adhérence de la monocouche réticulée sur le support en alumine.

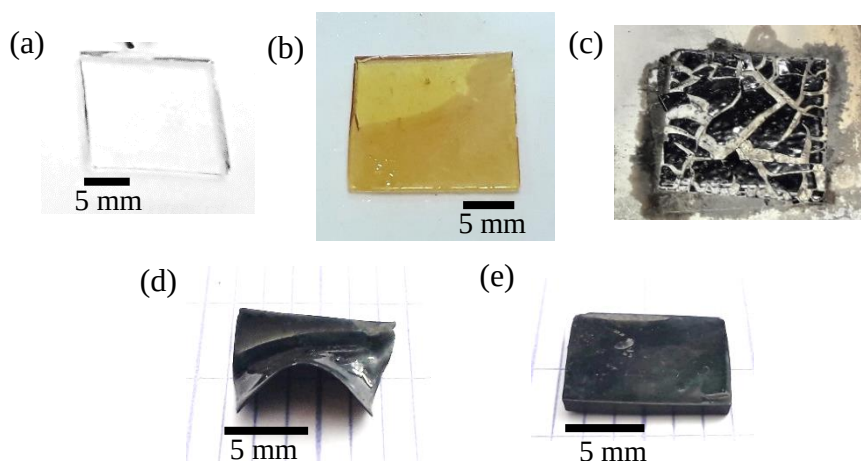


Figure IV-3 : (a) Monocouche polymérisée sous UV pendant 1,5 s pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm² et (b) Réticulée à 200°C, sous air (rampe de chauffe de 0,1 °C/min, palier de 1h et refroidissement à 10 °C/min) ; et (c) Pyrolysée à 1000 °C, sous argon, (rampe de chauffe de 1 °C/min, palier de 1h et refroidissement à 10°C/min) sur une plaque d'alumine et (d) sur une plaque en carbone vitreux; (e) Monocouche polymérisée pendant 1,5 s (88mW/cm²) de la formulation F2 sans photoabsorbeur et réticulée à 200 °C puis pyrolysée à 1000 °C, sous argon, sur une plaque en carbone vitreux

Des traitements thermiques ont été réalisés en modifiant le support et en s'assurant que la monocouche réticulée soit décollée avant le traitement thermique de pyrolyse. Une plaque en carbone vitreux a été utilisée pour limiter l'adhésion de la monocouche sur celle-ci. Les traitements de réticulation et de pyrolyse ont conduit à une monocouche intègre (Figure IV-3d). On remarque, cependant, une déformation importante.

Une monocouche d'épaisseur 1,30 mm a été polymérisée à partir de la formulation sans photoabsorbeur. La Figure IV-3e présente cette monocouche, une fois réticulée puis pyrolysée à 1000°C, sous argon, sur un support en carbone vitreux. Elle est intègre et ne présente cette fois-ci pas de déformation macroscopique, en comparaison avec la monocouche de 200 µm visible sur la Figure IV-3d.

Suite à la polymérisation, l'épaisseur finale mesurée ainsi que la largeur de cette monocouche sont, respectivement, de 0,97 mm et 10,8 mm. Cette couche épaisse présente donc un retrait géométrique légèrement anisotrope, de l'ordre de 25 % en épaisseur et de 28 % en largeur.

Un traitement thermique à 1700 °C, sous argon, a aussi été réalisé sur une monocouche d'épaisseur 200 µm (Figure IV-4). La couche ne présente pas de fissure apparente et semble visuellement relativement plane, laissant penser que les contraintes mécaniques se sont relâchées à cette température, comparativement à ce qui avait été observé à 1000 °C. Le retrait géométrique est estimé à environ 28 % en largeur. Le retrait en épaisseur n'a pas pu être évalué car la couche pyrolysée ne possède pas des faces supérieures et inférieures suffisamment planes pour cela.

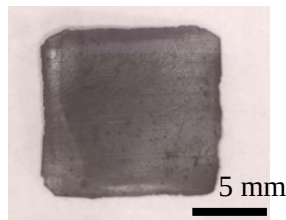


Figure IV-4 : Monocouche issue de la polymérisation pendant 1,5 s (88 mW/cm²) de la formulation F2, réticulée à 200 °C, sous air, (0,1 °C/min, palier de 1h et refroidissement 10 °C/min) et pyrolysée à 1700 °C, sous argon, (1 °C/min, palier 1 h et refroidissement 10 °C/min), sur une plaque en carbone vitreux.

Des observations de zones fracturées de la tranche des diverses monocouches pyrolysées ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB, LEO 1530, Zeiss). Les résultats sont présentés Figure IV-5. Les images ont été acquises avec une tension d'accélération de 5 kV, avec une distance de travail comprise entre 4,5 et 5,8 mm, en mode électrons secondaires. Les clichés montrent la morphologie des céramiques, pour trois grandissements (80, 1000 et 20000) et pour les trois températures de pyrolyse étudiées, 1000, 1400 et 1700 °C, sous argon.

Pour une pyrolyse à 1000 °C sous argon, quel que soit le grandissement (Figure IV-5a, b et c), on observe une morphologie homogène et dense. Ces observations sont en accord avec le fait qu'à cette température la céramique est amorphe. La Figure IV-5f présente la morphologie à fort grandissement d'une monocouche traitée à 1400 °C, sous argon. On observe une légère rugosité de surface, indiquant que le matériau semble vraisemblablement débiter sa cristallisation. Il avait été, en effet, montré aux travers des analyses par DRX et MET, dans les paragraphes II.2.i, page 88 et II.2.iii.a, page 98, que la céramique issue de la pyrolyse à 1400 °C de Silres H62C était constituée de nanocristallites de SiC baignant dans une phase amorphe. Enfin, pour une pyrolyse à 1700 °C, une morphologie granulaire est bien visible (Figure IV-5g, h et i), en particulier à fort grandissement (Figure IV-5i).

Ces observations montrent que la densité des monocouches évolue en fonction de la cristallisation. On passe d'un matériau dense et amorphe à basse température à un matériau poreux et cristallisé à 1700 °C.

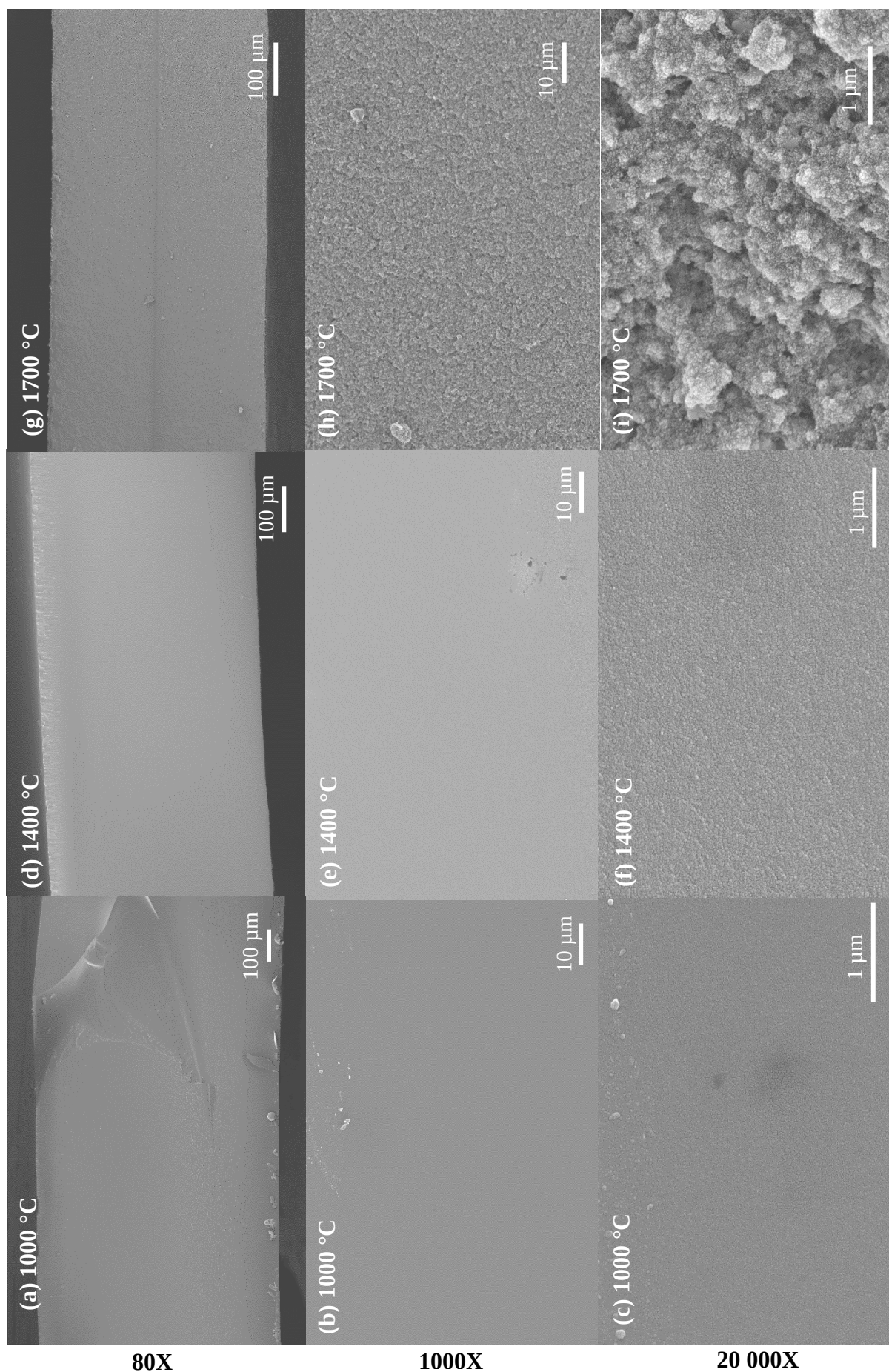


Figure IV-5 : Observations par MEB de monocouches de la formulation F2 réticulées à 200 °C, sous air, et pyrolysées à 1000 °C (a, b et c), à 1400 °C (d, e et f) et à 1700 °C (g, h et i), sous argon, pour trois grossissements fixés à 80X, 1000X et 20 000X

IV.1.iii. Analyses chimiques des monocouches converties après pyrolyse

IV.1.iii.a. Analyses ICP/IGA

Des analyses de la composition chimique par ICP/IGA ont été effectuées pour quantifier les phases présentes dans les monocouches converties à partir de la formulation F2 jusqu'à 1700 °C, sous argon. Elles sont comparées aux résultats du paragraphe II.2.ii.a, page 92, obtenues pour le polymère Silres H62C seul. Les différents résultats sont résumés dans le Tableau IV-1.

Pour une pyrolyse à 1000 °C, la formulation possède une proportion de carbone de 55,7 %at, ce qui est 4,2 points plus élevé que la céramique issue de la pyrolyse de Silres H62C seul (51,5 %at.), déjà considérée comme riche en carbone. Ce surplus de carbone peut provenir de la dégradation partielle du réseau acrylate, comme le suggère les analyses thermogravimétriques effectuées jusqu'à 1000 °C, sous argon. Cela conduit à une céramique possédant une proportion importante de carbone libre, estimée par le calcul à 38,4 %pds. On peut aussi remarquer qu'une teneur de 6,5 %at en hydrogène est mesurée. La monocouche étant dense, comme l'ont montré les observations MEB, on peut penser que l'hydrogène, issu de la pyrolyse de Silres H62C ou de la décomposition de la résine, reste piégé dans la structure.

A 1400 °C, la proportion en hydrogène dans la monocouche diminue fortement tandis que le taux de carbone reste à peu près constant. L'hydrogène qui était bloqué dans la structure lors d'une pyrolyse à 1000°C s'évacue cette fois-ci vraisemblablement sous forme de dihydrogène par la porosité générée qui a pu être observée par MEB. Il est à noter que la proportion en carbone libre semble rester constante à cette température car le calcul des phases ne prend pas en compte la quantité d'hydrogène.

Tableau IV-1 : Analyses IGA et ICP-EOS des céramiques issues de la réticulation et de la pyrolyse à 1000, 1400 et 1700°C, sous argon, de Silres H62C seul et de la formulation F2. Estimation par le calcul des phases présentes dans les céramiques d'après les équations de Martínez-Crespiera et al. [53].

Matériau	Température de pyrolyse (°C)	Formule	% at.				%pds			
			Si	O	C	H	SiOC	SiC	SiO ₂	C _{libre}
Silres H62C	1000	SiC _{2,63} O _{1,47}	19,6	28,9	51,5	0	65,9	-	-	34,1
	1400	SiC _{2,45} O _{1,12}	21,9	24,5	53,6	0	68,0	-	-	32,0
	1700	SiC _{1,68} O _{0,01}	37,06	0,44	62,5	0	-	82,1	0,7	17,2
F2	1000	SiC _{3,11} O _{1,11} H _{0,36}	17,9	19,9	55,7	6,5	61,6	-	-	38,4
	1400	SiC _{3,11} O _{1,14} H _{0,04}	18,9	21,6	58,7	0,80	61,5	-	-	38,5
	1700	SiC _{1,98} O _{0,04} H _{0,01}	33,1	1,30	65,4	0,20	-	75,0	2,20	22,8

Enfin, à 1700°C, la proportion d'hydrogène continue de diminuer, pour atteindre 0,2 %at. La porosité étant plus importante, une corrélation avec l'abaissement de la teneur en hydrogène semble bien exister. La teneur en oxygène diminue aussi fortement, suite à la réaction de carboréduction, passant de 21,6 %at. à 1,30 %at. pour les températures de 1400 et 1700 °C, respectivement. Cette teneur en oxygène reste cependant supérieure à celle mesurée dans Silres H62C seul (0,44 %at.), après conversion à 1700 °C. Une tendance similaire est observée pour

la teneur en carbone, le surplus étant issu de la dégradation de la résine acrylate. Pour diminuer cette teneur en carbone, il pourrait être envisagé de modifier le cycle de pyrolyse, pour poursuivre autant que possible la carboréduction. Au final, à la température de 1700 °C, le calcul des phases conduit à une proportion en SiC plus faible dans F2 que dans le Silres H62C seul. Les teneurs en phase amorphe et en carbone libre sont plus importantes que dans Silres H62C seul converti à la même température.

IV.1.iii.b. Analyses par spectroscopie Raman

Pour évaluer la nature de la phase carbonée, la présence de liaison Si-O et de SiC dans la monocouche de formulation F2 polymérisée sous UV (1,5 s à 88 mW/cm²), réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1000, 1400 et 1700 °C, sous argon, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées. La Figure IV-6 présente les spectres Raman entre 100 et 1800 cm⁻¹.

A 1000 °C, on observe un large signal autour de 450 cm⁻¹, attribué à la présence de liaisons Si-O. Ce résultat est en accord avec les analyses chimiques, indiquant une présence importante d'oxygène. Aux trois températures, un excès de carbone libre, mis en évidence par les analyses chimiques, est confirmé par Raman. On note en effet la présence des bandes D et G du carbone, situées respectivement autour de 1350 et 1600 cm⁻¹. La largeur à mi-hauteur de ces deux bandes diminue lorsque la température de pyrolyse augmente. Ces observations sont similaires à celles réalisées sur Silres H62C seul, pyrolysé aux mêmes températures. Cela correspond à une évolution d'une structure désordonnée du carbone (amorphe) vers une structure ordonnée (graphitique). Cependant, pour une température de pyrolyse de 1700 °C, les bandes D et G semblent moins larges pour la formulation F2 que pour Silres H62C seul (II.2.ii.c, page 96), traduisant vraisemblablement une phase carbonée plus ordonnée dans la formulation.

De surcroît, le matériau céramique obtenu à partir de la formulation F2, pyrolysée à 1700 °C, sous argon, présente une bande de résonance du mode E₂(TO) peu intense, à 796 cm⁻¹. Cette bande est caractéristique de la présence de SiC cristallin. Cette bande était plus intense pour Silres H62C pyrolysé à 1700 °C, sous argon, laissant penser que la quantité de phase cristalline SiC dans F2 est moins importante que dans le cas de Silres H62C seul.

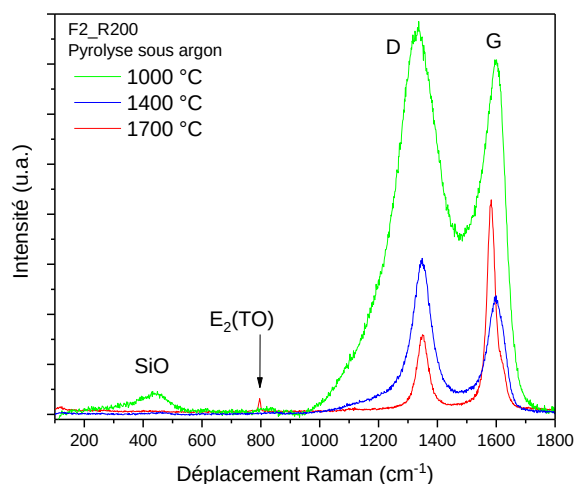


Figure IV-6 : Analyses par spectroscopie Raman de la formulation F2 polymérisée sous UV, réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1000, 1400 et 1700 °C, sous argon.

IV.1.iv. Observation microstructurale des céramiques converties par microscopie électronique en transmission (MET)

Pour évaluer l'influence de la formulation sur la microstructure des céramiques obtenues à partir de la formulation F2, polymérisée sous UV, puis réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1700 °C, sous argon, des observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées. Elles seront comparées aux résultats rapportés dans le paragraphe II.2.iii.b, page 102, qui avaient été obtenus sur Silres H62C seul, également converti à 1700 °C, sous argon. La lame mince a été préparée et observée dans les mêmes conditions que celles décrites au Chapitre II.

La Figure IV-7a montre une vue générale de F2 pyrolysé à 1700 °C, observée en mode STEM/HAADF. Comme pour Silres H62C seul pyrolysé à 1700 °C, on observe deux phases. En contraste clair apparaît un réseau de grains cristallins interconnectés, contenant des macles/fautes d'empilement. En contraste sombre, on observe un réseau interconnecté, constitué d'éléments plus légers.

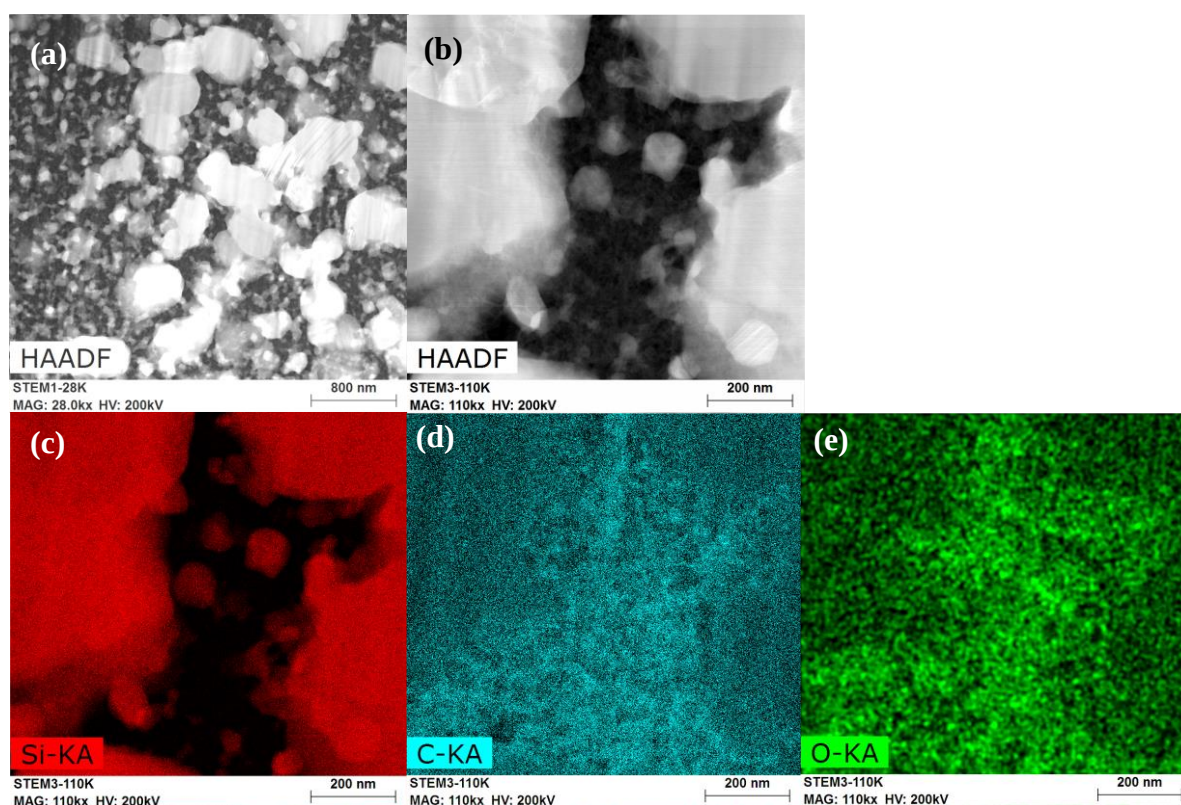


Figure IV-7 : (a) Vue générale en mode STEM/HAADF de la formulation F2, polymérisée sous UV (1,5 s à 88 mW/cm²) et réticulée à 200 °C, sous air, puis pyrolysée à 1700 °C, sous argon (b) vue détaillée ; (c), (d) et (e) cartographies EDS du silicium, du carbone et de l'oxygène, respectivement.

La Figure IV-7b montre une zone à plus fort grandissement à partir de laquelle des cartographies EDS associées au silicium, au carbone et à l'oxygène ont été réalisées (Figure IV-7c, d et e). L'analyse quantitative par EDS d'un grain cristallisé donne une composition chimique de $50,15 \pm 0,43$ %at. en silicium, $49,45 \pm 0,58$ %at. en carbone et $0,40 \pm 0,06$ %at en aluminium. On peut donc dire que les grains cristallisés sont du SiC quasiment stœchiométrique, avec une légère substitution en aluminium, comme observé dans les céramiques converties issues des polymères pré-céramiques seuls.

La phase sombre qui entoure les grains cristallins ne semble pas poreuse et contient majoritairement du carbone et de l'oxygène. Sa composition mesurée par EDS est de $13,17 \pm 0,79$ %at. en silicium, $84,38 \pm$ %at. en carbone, $2,32 \pm 0,64$ %at. en oxygène et $0,13 \pm 0,09$ %at. en aluminium. Elle est donc très riche en carbone et contient aussi l'impureté aluminium.

Une comparaison est possible entre la Figure IV-7a et la Figure II-34 (page 104) qui montrait la microstructure de la céramique issue de la pyrolyse de Silres H62C seul, à 1700 °C, sous argon. Ces deux microstructures ont été comparées au même grandissement et des analyses d'images ont permis de mesurer les proportions surfaciques de la phase cristalline et de la phase riche en carbone. Les résultats ont été convertis en proportion massique, en considérant une homogénéité des phases dans tout le volume. Les résultats sont résumés dans le Tableau II-12. La phase carbonée représente alors 22,3 et 32,7 %pds pour Silres H62C seul et F2, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les analyses chimiques, puisqu'ils indiquent la même tendance, à savoir une proportion de carbone libre plus importante dans F2 que dans Silres H62C seul. Cependant, il est à noter que la quantification de la phase carbonée par analyse d'images est possiblement surestimée, car la porosité peut être considérée comme partie intégrante de cette phase. Il est également à souligner que le calcul du pourcentage massique en phase carbonée est basé sur la masse volumique du graphite et elle n'est donc qu'approximée.

Tableau IV-2 : Analyse quantitative des phases observées en mode STEM/HAADF pour un grandissement de 28000X, pour Silres H62C seul (données issues du Tableau II-12, page 107) et F2 réticulés à 200 °C, sous air, et pyrolysés à 1700°C, sous argon. Masses volumiques utilisées pour calculer les proportions massiques : 3,20 g/cm³ pour SiC et 2,25 g/cm³ pour la phase carbonée.

STEM/HAADF, 28kX	Silres H62C_R200_1700	F2_R200_1700
Surface SiC (%)	71	59
Surface phase carbonée (%)	29	41
SiC (%pds)	77,7	67,3
Phase carbonée (%pds)	22,3	32,7
Carbone libre (%pds) d'après le Tableau IV-1	17,2	22,8

La Figure IV-8a montre une observation MET en mode haute résolution d'un grain de SiC, dans la céramique issue de la pyrolyse à 1700 °C, sous argon, de la formulation F2. On observe une figure d'interférence traduisant un réseau d'atomes ordonnés. La transformée de Fourier à partir de cette image conduit à un diagramme de diffraction qui est compatible avec la structure cristalline β -SiC (3C-SiC, Figure IV-8b), ce qui est en accord avec les observations pour Silres H62C seul converti à la même température. En sélectionnant la direction cristallographique [111] de la figure de diffraction et en appliquant une transformée de Fourier inverse, la Figure IV-8c montre que le grain de SiC observé ne contient pas de dislocation, ni de faute d'empilement suivant cette orientation. Il en va de même si on sélectionne les deux autres orientations cristallines.

Pour finir, les Figure IV-8d et 8e montrent les observations MET en champ clair de F2 pyrolysé à 1700 °C, sous argon. Elles confirment l'existence d'un réseau polycristallin interconnecté, en contraste sombre, avec la présence de joints de grains, mis en évidence sur la Figure IV-8e. Les grains élémentaires contiennent des macles/fautes d'empilement. La seconde phase, en contraste clair, possède une structure interconnectée d'aspect cotonneux, dans laquelle baignent les grains cristallins.

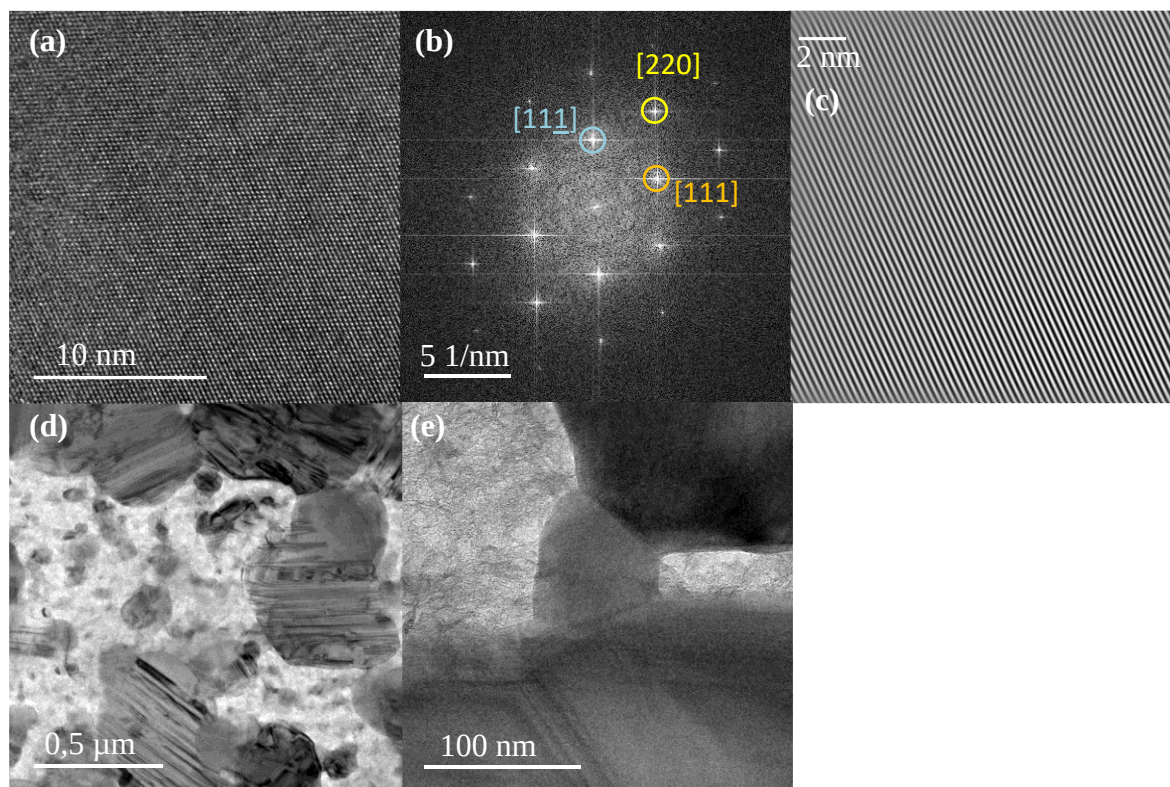


Figure IV-8 : Formulation F2 réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysé à 1700 °C, sous argon. (a) Image MET en mode haute résolution d'un grain cristallin ; (b) Transformée de Fourier de l'image en haute résolution relative au grain cristallin précédent ; (c) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant la direction [111] du grain cristallin ; (d) et (e) Images MET en champ clair

Les observations réalisées par MET ne permettent pas de mettre en évidence des différences drastiques entre le matériau céramique pyrolysé issu de la formulation F2 et celui issu du polymère précéramique Silres H62C seul. On observe toutefois, grâce aux analyses chimiques EDS, une augmentation du taux de carbone libre, en cohérence avec les analyses chimiques faites par ICP/IGA, pour la formulation F2 comparativement à Silres H62C seul.

IV.2. AJOUT D'UNE CHARGE REACTIVE DANS LES MONOCOUCHE

L'objectif de cette partie est d'étudier l'interaction d'une charge réactive au contact du carbone libre résiduel présent dans le matériau céramique converti à 1400 et 1700 °C. Pour ce faire, l'ajout de charges métalliques de silicium est retenu. En effet, le silicium possède une température de fusion d'environ 1400 °C et réagit au contact du carbone pour former du SiC. Avant de débiter les caractérisations de monocouches pyrolysées, la compatibilité de l'ajout de particules de silicium avec le procédé de photopolymérisation a d'abord été étudiée. L'estimation du taux de charge théorique pour éliminer totalement le carbone résiduel et la proportion maximale en silicium admise pour que la formulation développée respecte les critères d'impression ont été évalués.

IV.2.i. Ajout de silicium

L'indice de réfraction complexe du silicium, à 365 nm, comprend une partie réelle, correspondant à l'indice de réfraction, et une partie imaginaire, relative à la l'absorption de la lumière UV. Il a été mentionné dans le paragraphe I.6.ii, page 49, concernant les formulations photosensibles à base de poudre, que plus l'écart d'indice réfraction entre la résine monomère acrylate et la poudre est élevé, plus la conversion des monomères est faible. Une résine monomère acrylate possède généralement un indice de réfraction compris entre 1,4 et 1,6. Le silicium possédant un indice de réfraction réel égal à 6,52, il est donc attendu une perte d'énergie lumineuse par diffusion importante lors de l'insolation UV. La partie imaginaire de l'indice de réfraction du silicium à 365 nm étant de 2,66, cet élément absorbe également fortement la lumière à cette longueur d'onde.

Comme montré dans le chapitre précédent, toute modification de la formulation influence la capacité à obtenir une monocouche compatible avec le procédé de DLP. De plus, il avait été montré que l'ajout d'un constituant absorbant les UV entre en compétition avec l'absorption du photoamorceur, ce qui conduisait à des difficultés pour polymériser une couche. Il est donc nécessaire d'évaluer la compatibilité du silicium avec la formulation F2 développée.

Pour évaluer la pertinence de cette approche, il est nécessaire de calculer, d'une part, la quantité de silicium nécessaire pour convertir totalement le carbone libre résiduel en SiC, et, d'autre part, il est nécessaire d'évaluer la proportion maximale en silicium admissible dans la formulation F2 pour qu'elle reste compatible avec le procédé d'impression DLP.

A partir de la composition chimique de la céramique issue de la pyrolyse de F2 à 1700 °C, sous argon, mesurée par ICP/IGA (Tableau IV-3), on peut en déduire la proportion de silicium qu'il faudrait ajouter à la formulation pour consommer totalement le carbone libre résiduel. Dans cette céramique, le carbone libre représente 22,8 %pds. Dans 100 g de SiC cristallin, 30 g correspondent au carbone et 70 g au silicium. Pour consommer 22,8 g de carbone libre, il est alors nécessaire d'ajouter 53,2 g de silicium. Cette proportion de silicium supplémentaire représente donc 34,7 %pds de la composition chimique totale (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 Composition chimique mesurée par ICP/IGA pour la formulation F2 pyrolysée à 1700 °C, sous argon, et composition théorique après l'ajout d'une charge de silicium sous forme de poudre. Calcul des phases d'après les équations de la littérature [53]

	Proportions des éléments (%pds)				Proportions des phases (%pds)		
	Si	Si _{poudre}	O	C	SiC	SiO ₂	C _{libre}
F2_1700°C	53,52	-	1,18	45,3	75,0	2,20	22,8
F2_1700 °C + silicium poudre	34,93	34,72	0,78	29,57	98,6	1,4	0

Cette proportion idéale est très importante du point de vue du développement de la formulation car, d'une part, cela pourrait modifier la viscosité de manière non négligeable, et, d'autre part, l'absorption de la lumière par les particules de silicium serait prépondérante au regard de l'absorption par le photoamorceur.

IV.2.ii. Compatibilité de la formulation intégrant une charge de silicium métallique avec le procédé de DLP

Des particules de silicium (Alfa Aesar 44185, $D(n; 0,5) = 2\mu\text{m}$) ont donc été ajoutées à la formulation F2, constituée de 75 %pds de Silres H62C et de 25 %pds du mélange 1:1 de monomères HDDA et PEGDA, afin de déterminer la quantité maximale de silicium admissible pour rester compatible avec le procédé de DLP (épaisseur polymérisée visée comprise entre 100 et 200 μm).

Les épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'exposition, pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm², et pour un ajout de 5 et 6 %pds en particules de silicium, sont présentées Figure IV-9. Pour ces quantités de silicium, la quantité de photoamorceur a été ajustée à 0,6 et 1 %mol, respectivement. Les épaisseurs polymérisées mesurées à partir de ces formulations sont comprises entre 125 et 195 μm , pour des temps d'exposition longs, allant de 10 à 20 secondes. Malgré une faible augmentation de la teneur en silicium de 5 à 6 %pds, un abaissement significatif de l'épaisseur polymérisée est observé pour une même durée d'insolation.

Ces résultats préliminaires confirment la forte absorption du silicium et montrent que l'ajout de particules de silicium dans la formulation est limité à une teneur maximale de l'ordre de 6 %pds pour rester compatible avec le procédé de DLP.

Il est à noter que des taux de charge de 5 et 6 %pds en silicium correspondent par le calcul à un abaissement de 2,1 et 2,5 points (%pds) en carbone libre résiduel après conversion, respectivement.

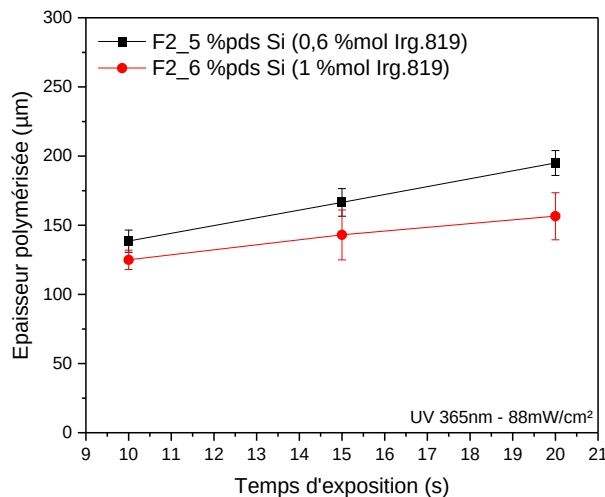


Figure IV-9 : Épaisseur polymérisée en fonction du temps d'exposition, pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm² pour la formulation F2 (75 %pds Silres H62C, 25 %pds du mélange 1:1 HDDA/PEGDA, photoamorceur 819 à hauteur de 0,6 et 1 %mol) dans laquelle une teneur de 5 et 6 %pds en particule de silicium a été ajoutée

IV.2.iii. Conversion en céramique d'une formulation photopolymérisable contenant une charge de silicium

IV.2.iii.a. Analyse de la cristallinité par DRX

Dans la suite, l'étude porte sur la formulation F2, sans photoabsorbeur, dans laquelle il a été ajouté 5 %pds de silicium. Des monocouches polymérisées pendant 15 s, à une densité surfacique de puissance UV de 88 mW/cm², ont été traitées thermiquement à 200 °C, sous air, puis pyrolysées à 1400 et 1700 °C, sous argon. Des analyses par DRX ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles effectuées dans le paragraphe II.2.i, page 88, sur les polymères pré-céramiques seuls, convertis en céramique. En comparaison, des monocouches de la formulation F2, ne contenant pas de particules de silicium, ont été aussi traitées aux mêmes températures et caractérisées par DRX.

Les analyses de la formulation F2 pyrolysée à 1400 °C, sous argon, avec et sans particules de silicium, sont présentées Figure IV-10a et 10b, respectivement. Le diffractogramme de la formulation F2 sans adjonction de particules de silicium (Figure IV-10a) est similaire à celui du Silres H62C seul. On observe une large bosse autour de $2\theta=20^\circ$, caractéristique d'un matériau amorphe. Cette phase amorphe est aussi observée sur la Figure IV-10b, pour la formulation F2 intégrant 5 %pds de silicium. On observe aussi cinq pics distincts et relativement fins, positionnés à 35,6°, 41,3°, 59,9°, 71,7° et 75,4° correspondant à la phase cristalline cubique β de carbure de silicium (3C-SiC). Il est observé, de plus, six pics de plus faible intensité, positionnés à 28,4°, 47,3°, 56°, 69°, 76,3° et 87,9° correspondant à la phase cristalline silicium cubique, provenant de la poudre de silicium incorporée. La présence de carbure de silicium cristallin à 1400 °C provient probablement de la réaction du silicium au contact du carbone libre.

Pour une pyrolyse à 1700 °C, les diffractogrammes avec et sans incorporation de silicium sont identiques et ne traduisent que la présence de la phase β -SiC. Les pics caractéristiques du silicium cubique ne sont en effet plus observés (Figure IV-10d), indiquant que la réaction au contact du carbone semble totale.

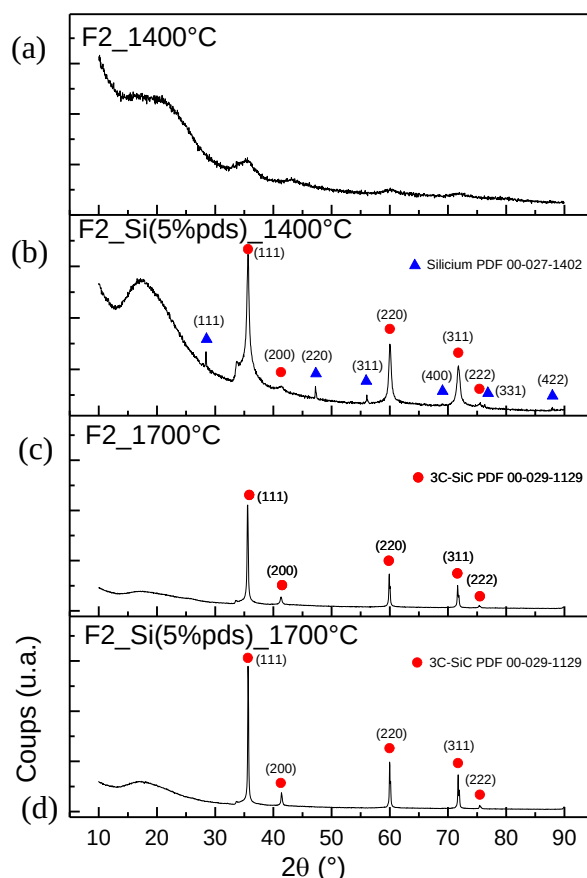


Figure IV-10 : Analyses DRX de la formulation F2 réticulée à 200 °C, sous air, et (a) pyrolysé à 1400 °C et (c) à 1700 °C sous argon. Ajout de 5 %pds de particules de silicium dans F2 puis (b) pyrolyse à 1400 °C et (d) à 1700 °C, sous argon.

IV.2.iii.b. Observations microstructurales de la céramique chargée en silicium et convertie par MET

Des observations de la microstructure de la formulation F2 contenant 5 %pds de silicium et pyrolysé à 1400 et 1700 °C, sous argon, ont été réalisées par MET.

La zone de prélèvement pour réaliser une lame mince a été sélectionnée à l'aide d'une pré-observation au MEB (Carl-Zeiss, MerlinTM, tension d'accélération 2 kV). La Figure IV-11a présente une vue de la tranche d'une monocouche de F2 contenant 5 %pds de silicium et pyrolysée à 1400 °C, sous argon. Pour cette température, il est intéressant d'étudier l'interface entre les particules de silicium et la phase amorphe, issue de la conversion de la formulation. On observe dans l'épaisseur de l'échantillon la présence de particules distribuées aléatoirement dans une matrice homogène. La Figure IV-11b montre un grandissement d'une zone contenant plusieurs particules de silicium anguleuses enrobées dans une matrice contenant du carbone et de l'oxygène, comme visualisé sur les cartographies EDS des Figure IV-11c, d et e. Cette zone mise en évidence a permis la préparation d'une lame mince pour les observations MET de l'interface particules Si/phase amorphe SiOC.

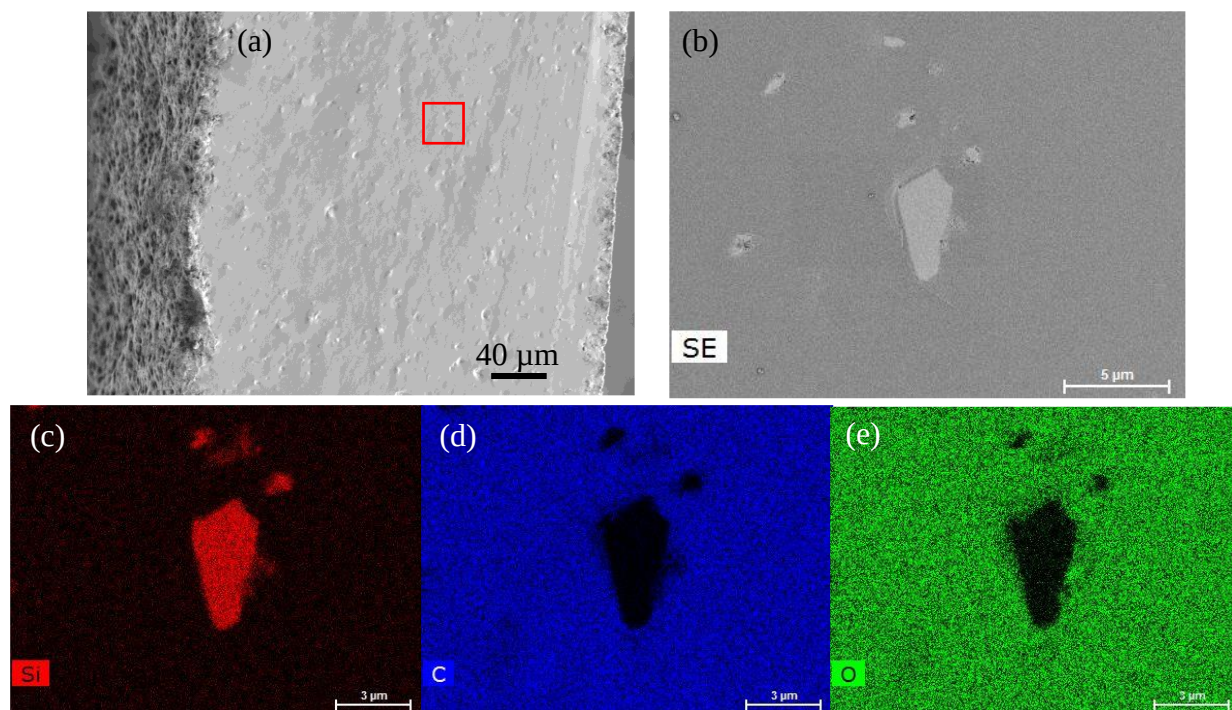


Figure IV-11 : Pré-observation par MEB d'une monocouche polymérisée de la formulation F2 contenant 5 %pds de silicium ($D(n;0,5)=2\text{ }\mu\text{m}$), réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1400 °C, sous argon. (a) Vue globale et (b) agrandissement dans la zone encadrée en rouge. (c), (d) et (e) cartographies EDS du silicium, du carbone et de l'oxygène, respectivement.

Une vue globale de la lame mince, observée par MET en champ clair, est présentée Figure IV-12a. Trois zones d'intérêt sont observées avec : (1) la particule de silicium, (2) la phase SiOC issue de la pyrolyse de la formulation F2 et (3) une porosité. Les observations à plus fort grandissement ont été réalisées dans la zone encadrée en rouge, en mode STEM/HAADF (Figure IV-12b et c) et en mode TEM (Figure IV-12d). On retrouve sur la Figure IV-12b les trois zones, avec en noir une porosité, en contraste clair (en bas de l'image), la zone associée à la particule de silicium apparaissant en contraste sombre (en haut de l'image) et la zone associée au matériau SiOC amorphe. Dans la Figure IV-12c, on observe aux interfaces SiOC/porosité et SiOC/silicium des particules enchevêtrées. A plus fort grandissement, Figure IV-12d, en mode MET, on observe des grains cristallisés possédant de nombreux défauts (macles, fautes d'empilement) qui semblent constituer un réseau interconnecté fritté. Une seconde phase interconnectée possède une morphologie cotonneuse. Ce dernier cliché est typique de ce qui avait été observé précédemment, pour la formulation F2 pyrolysée à 1700 °C et n'intégrant pas de particules de silicium (Figure IV-8d). On retrouve donc des grains cristallisés de SiC baignant dans une phase amorphe, riche en carbone.

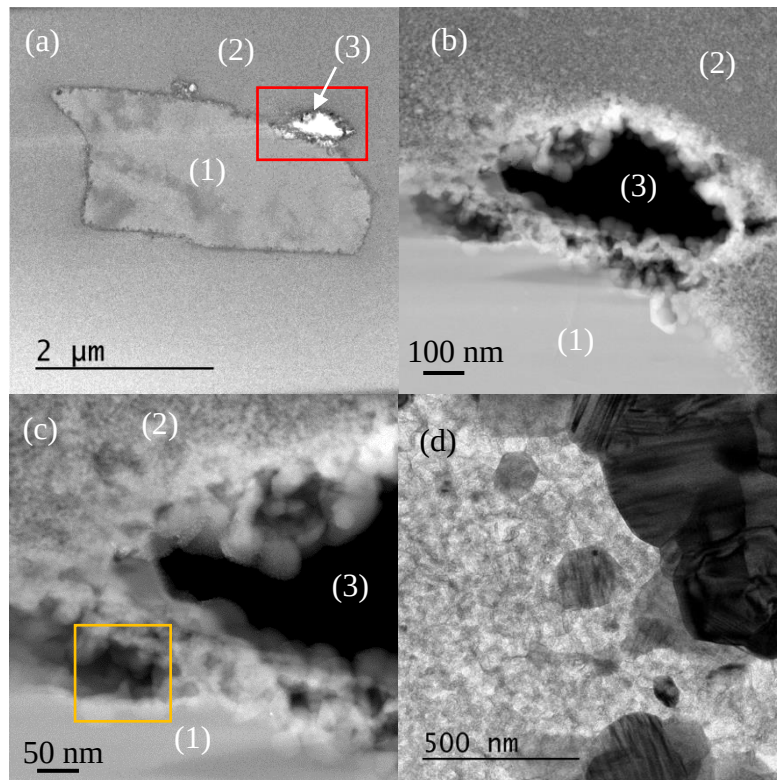


Figure IV-12 : Formulation F2 contenant 5 %pds de poudre de silicium, réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1400 °C, sous argon. Observations MET d'une zone comportant une particule de silicium (zone 1), la phase résultant de la pyrolyse de F2 (zone 2) et une porosité (zone 3). (a) Image réalisée en champ clair et (b), (c) en mode STEM/HAADF et (d) en mode TEM en champ clair

Pour valider la présence de SiC cristallin à cette interface, des images MET en mode haute résolution ont été acquises dans la zone encadrée en jaune sur la Figure IV-12c. La zone d'intérêt a été étudiée à l'aide de plusieurs clichés qui ont été ensuite traités numériquement pour pouvoir les fusionner. La zone d'intérêt globale étudiée est présentée en Annexe 6. On y retrouve les zones inhérentes au grain de silicium, à la phase amorphe SiOC et à la porosité.

La Figure IV-13a montre plusieurs grains cristallisés distribués au sein d'une phase sans arrangement particulier. Les deux grains en haut à gauche de l'image possèdent de nombreuses macles/fautes d'empilement. L'interprétation de la transformée de Fourier, réalisée au cœur de ce type de grains, est assez complexe, car de nombreuses orientations cristallines sont observées du fait des défauts présents. Une transformée de Fourier à partir de l'image en mode haute résolution, dans la zone (1) encadrée en blanc, résulte en un diagramme de diffraction qui est compatible avec la structure cristalline du 3C-SiC (Figure IV-13b).

La Figure IV-13c se focalise, encore une fois, sur un grain élémentaire, présentant une zone notée (2), qui est exempte de défauts. La transformée de Fourier de l'image en haute résolution, de la zone au cœur du grain encadré en rouge, conduit à un diagramme de diffraction indexable en se référant à la structure du silicium cubique (les distances inter-réticulaires dans le réseau réciproque sont égales à $3,17 \text{ nm}^{-1}$, $5,17 \text{ nm}^{-1}$ et $6,14 \text{ nm}^{-1}$, et sont associées aux familles de plans réticulaires $\{111\}$, $\{220\}$ et $\{311\}$ du silicium cubique, respectivement).

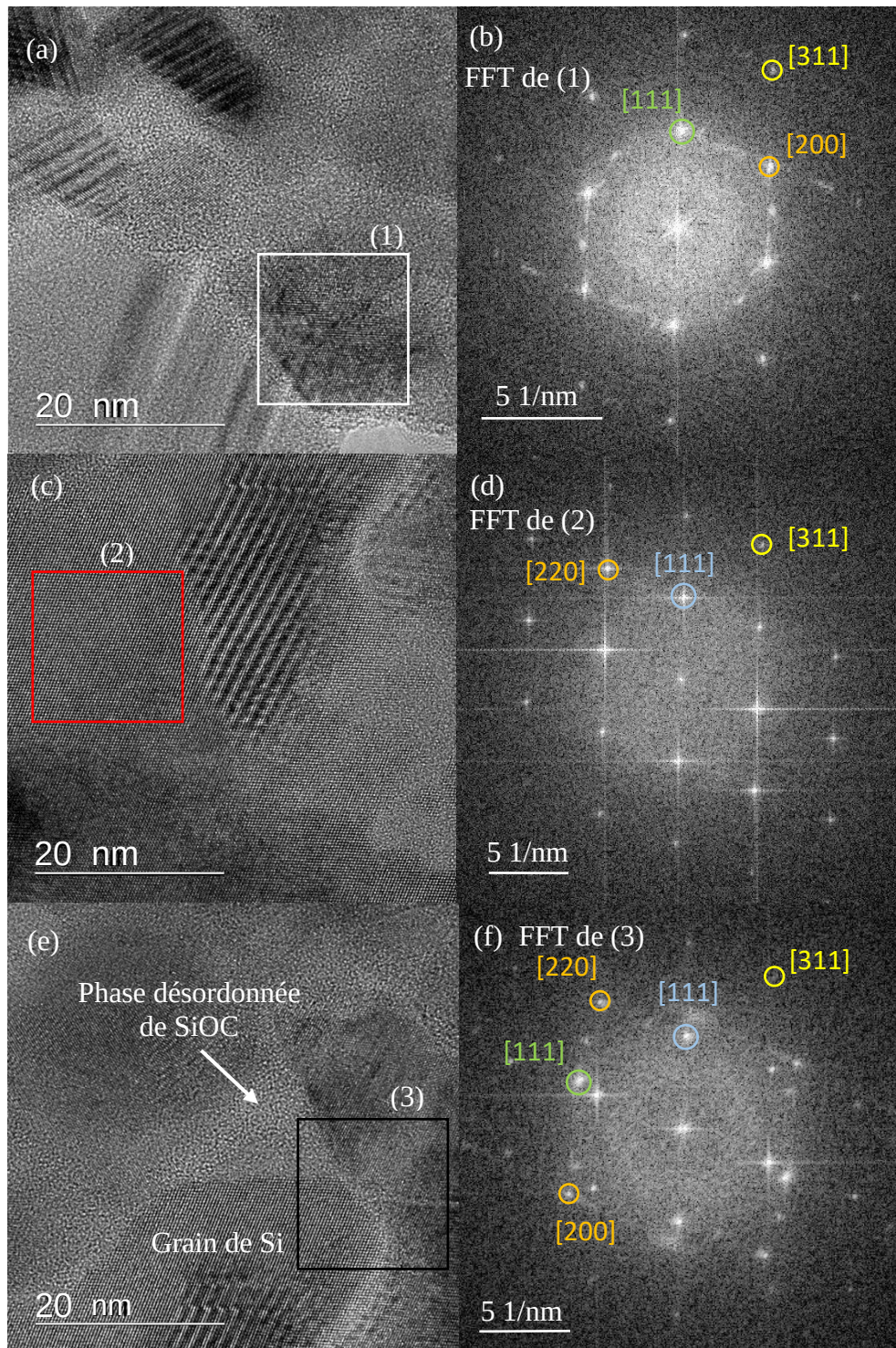


Figure IV-13 : Formulation F2 contenant 5 %pds de poudre de silicium, réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1400 °C, sous argon. (a) Image MET en mode haute résolution d'une zone présentant des grains cristallisés de SiC, (b) Transformée de Fourier au cœur du grain de SiC encadré en blanc et noté (1); (c) Image MET haute résolution d'une zone présentant un grain cristallisé de silicium; (d) Transformée de Fourier au cœur du grain de silicium encadré en blanc et noté (2) ; (e) Image MET haute résolution d'une zone présentant une interface entre un grain de SiC et de silicium ; (f) Transformée de Fourier de la zone encadrée en noire et notée (3), à l'interface de deux grains.

Pour finir, la Figure IV-13e montre une zone intégrant plusieurs grains. On retrouve, en bas, le grain de silicium de la Figure IV-13c. A l'interface de deux grains, la transformée de Fourier de la zone encadrée en noir notée (3), présente un diagramme de diffraction dual (Figure IV-13f). Deux indexations ont été réalisées en se référant aux structures cristallines du 3C-SiC et du silicium cubique. En sélectionnant les directions cristallographiques [111] du silicium et [111] du carbure de silicium, et en appliquant une transformée de Fourier inverse, on obtient la Figure IV-14. Les zones respectives des directions sélectionnées sont délimitées en trait orange et bleu pour les directions [111] du silicium et du SiC, respectivement. Cette représentation permet d'observer une interface entre un grain de SiC (en bleu), un grain de silicium (en orange) et la phase amorphe de SiOC (en vert). On peut donc avancer l'hypothèse que le grain de SiC provient bien de la conversion du silicium au contact du carbone présent dans la phase désordonnée de SiOC.

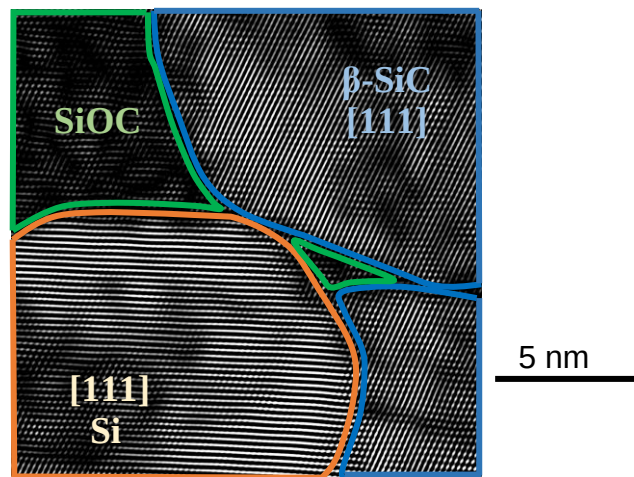


Figure IV-14 : Transformée de Fourier inverse en sélectionnant les directions [111] du silicium et du SiC à partir du diagramme de diffraction de la Figure IV-13f. Les zones délimitées correspondent à une interface triple entre un grain de silicium (en orange) et un grain de β -SiC (en bleu) et la phase amorphe de SiOC (en vert)

La Figure IV-15 montre des observations MET en champ clair de la formulation F2 contenant 5 %pds de silicium, pyrolysée à 1700 °C, sous argon. La Figure IV-15a présente une vue globale de la lame FIB correspondante. Les particules de silicium ne sont plus visibles à cette température. Les contrastes sombres correspondent, en effet, à un réseau de grains cristallins interconnectés de SiC, possédant une taille moyenne de 300 nm. La seconde phase, en contraste clair est interconnectée et correspond à la phase amorphe, riche en carbone. On observe également de nombreuses zones caractéristiques d'une structure frittée, avec des joints de grains qui semblent adopter une configuration équilibrée (Figure IV-15b). Ces microstructures sont similaires à celles observées sur Silres H62C seul pyrolysé dans les mêmes conditions (Figure II-38, page 109).

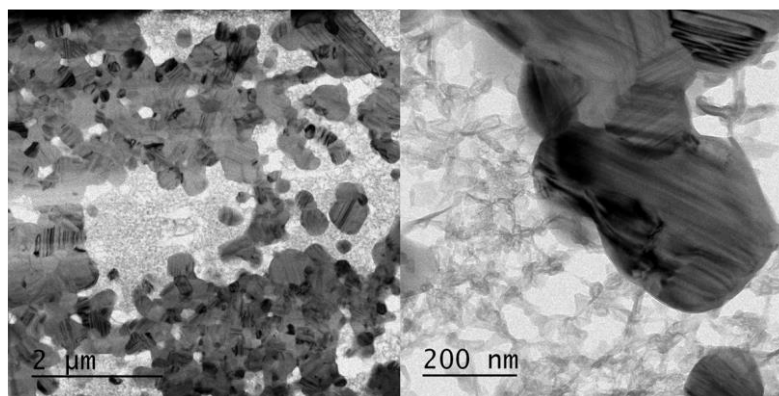


Figure IV-15 : Images MET en champ clair de la formulation F2 contenant 5 %pds de poudre de silicium, réticulée à 200 °C, sous air et pyrolysée à 1700 °C, sous argon

L'incorporation de silicium sous forme de poudre dans la formulation F2, permet de conduire, après une pyrolyse à 1400 °C, sous argon, à un matériau qui possède des grains cristallins de β -SiC. Cependant, le silicium n'est pas totalement consommé à cette température. Il est nécessaire de réaliser une pyrolyse à plus haute température, en l'occurrence 1700 °C, pour obtenir une céramique biphasée, contenant des grains interconnectés de la phase de β -SiC baignant dans une phase résiduelle riche en carbone. Ce constat n'est au final pas drastiquement différent de ce qui avait été observé sur la formulation F2 non chargée en silicium. Pour diminuer significativement la teneur en carbone libre résiduel, il conviendrait donc d'apporter une source de silicium en plus grande quantité, ce qui reste à optimiser.

Pour abaisser la teneur en carbone libre résiduel, il est aussi possible de réaliser un traitement thermique sous atmosphère de dihydrogène. En effet, la réaction de l'hydrogène au contact du polymère pré-céramique, au cours de sa pyrolyse, conduit à la formation de méthane, évacuant ainsi une plus grande quantité de carbone que dans le cas d'utilisation d'un gaz neutre. Cette technique est décrite dans la littérature, et a été utilisée pour l'obtention de fibres de SiC cristallin, possédant une stœchiométrie C:Si proche de 1 [137,138].

IV.3. CONCLUSIONS

La formulation sélectionnée, issue des développements réalisés dans le chapitre précédemment, contient une proportion de 75 %pds de Silres H62C. Le mélange de monomères (HHDA et PEGDA) comptant pour 25 %pds contient une teneur de 0,6 et 0,1 %mol, respectivement en photoamorceur 819 et en photoabsorbeur BBOT. Des monocouches de cette formulation, nommée F2, ont été polymérisées dans des conditions compatibles avec le procédé de DLP avec un temps d'exposition de 1,5 s à une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm².

La réticulation à 200 °C, sous air, est indispensable pour éliminer les composés les plus volatils. Une rampe de température très lente, de 0,1 °C/min, a été choisie pour évacuer les volatils le plus lentement possible, permettant de limiter la présence de défauts de fissuration. La réticulation permet d'améliorer le rendement céramique, qui est de 64,7 % à 1000 °C, sous argon (perte de masse de 35,3%). Les analyses thermogravimétriques ont permis de montrer, en première approche, que les constituants acrylates ne sont pas dégradés totalement, laissant des résidus. Ceci provient du fait qu'après la réticulation sous UV et thermique, les réseaux polymères issus de Silres H62C et des monomères acrylates sont enchevêtrés.

Ces observations ont été complétées par la mesure de la composition chimique des céramiques. La teneur en carbone libre est toujours plus importante dans les céramiques issues de la pyrolyse de F2, par rapport aux céramiques issues de Silres H62C pur, pour les températures de 1000, 1400 et 1700 °C, sous argon. C'est pourquoi après une pyrolyse à 1700 °C, sous argon, la proportion de SiC cristallin est légèrement inférieure, estimée à 75,0 et 82,1 %pds respectivement pour F2 et Silres H62C. Ces résultats sont confirmés par des observations de la microstructure par MET, avec la présence de grains cristallins de β -SiC. Ces grains de SiC possèdent de nombreux défauts (macles, fautes d'empilement) et constituent un réseau interconnecté partiellement fritté. La phase carbonée, quant à elle, est aussi interconnectée, comme observée dans Silres H62C converti. Cependant, les analyses par spectroscopie Raman ont montré que la phase carbonée est plus ordonnée, et que la phase cristalline de SiC semble moins importante que dans Silres H62C.

Des observations par MEB, dans la tranche d'une monocouche pyrolysée à 1000 °C, indiquent que le matériau ne possède pas de porosités. A une température de pyrolyse de 1700 °C, une structure granulaire et poreuse est observée. Ces résultats permettent donc de dire que le matériau issu de la pyrolyse de la formulation F2 peut conduire à des objets monocouches denses et homogènes. Cette céramique, convertie à une température n'excédant pas 1000 °C, sous argon, conduit à un matériau amorphe, riche en carbone et en oxygène.

Des développements préliminaires ont été effectués, visant à diminuer la proportion de carbone libre après conversion, avec l'ajout d'une charge métallique de silicium. Il a été montré qu'une teneur de 5 %pds de poudre de silicium dans la formulation F2, conduisait à un abaissement significatif de la réactivité. Un temps d'exposition relativement long, de 10 s, pour une densité surfacique de puissance de 88 mW/cm² a été nécessaire pour conduire à une épaisseur polymérisée de 125 μ m. L'ajout d'une plus grande quantité de silicium aurait abaissé fortement l'épaisseur polymérisée par l'absorption des UV, au risque de ne pas atteindre les épaisseurs requises, et avec des temps d'exposition très longs.

La conversion en céramique de la formulation F2, contenant 5 %pds de silicium, a été effectuée à 1400 et 1700 °C, sous argon. La présence de SiC cristallin après conversion à 1400 °C, a été détecté par DRX et des clichés MET en haute résolution ont permis de confirmer que l'origine du SiC cristallin provenait bien de la conversion du silicium au contact de la phase amorphe SiOC. Ces résultats sont alors encourageant pour abaisser la teneur en carbone libre, cependant la teneur en silicium est limitée de par la compatibilité avec le procédé de DLP.

Conclusions

L'objectif principal de ces travaux était de développer une solution pour mettre en forme par stéréolithographie, de type DLP, un matériau à base de SiC. Pour cela, l'approche s'est focalisée sur l'utilisation d'un polymère pré-céramique, en combinaison avec une formulation photosensible à base de monomères acrylates. Parmi les trois polymères pré-céramiques commerciaux étudiés que sont le Silres MK, le Silres H62C et le SMP-10, il aurait pu s'agir d'une évidence de sélectionner le polycarbosilane SMP-10, tant ce type de matériau est connu dans la littérature pour conduire à une céramique convertie possédant une composition chimique proche de celle du SiC. Cependant il a été montré que les polysiloxanes Silres MK et Silres H62C peuvent aussi atteindre une céramique à base de SiC polycristallin, après une conversion à 1700 °C, sous argon. Il est à noter aussi que pour les polymères Silres H62C et SMP-10 convertis à cette température, les caractérisations chimiques et microstructurales ont mis en évidence la présence d'une seconde phase riche en carbone. Cette phase non désirée semble cependant apporter une cohésion au matériau, ce qui n'est pas le cas pour le Silres MK, qui conduit à une poudre après effritement des échantillons élaborés. C'est notamment pour cette raison que ce dernier polymère a été écarté dans la suite des travaux.

La compatibilité optique entre les matériaux employés et le procédé de mise en forme par DLP étant au cœur des verrous technologiques, il a été montré que le polycarbosilane SMP-10 n'était pas le candidat le plus adapté pour développer une formulation photopolymérisable. Les développements se sont donc focalisés sur l'utilisation du Silres H62C, qui n'absorbe pas à la longueur d'onde de travail, c'est-à-dire à 365 nm. Ce polymère a alors été introduit dans des résines photopolymérisables, à un taux de charge maximal de 75 %pds, pour optimiser la conversion en céramique. Les formulations ont nécessité l'ajout d'un photoabsorbeur organique permettant de limiter la profondeur de pénétration des UV, pour atteindre une épaisseur polymérisée comprise entre 100 et 200 µm, assurant la compatibilité avec le procédé de DLP. Les formulations développées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge en temps résolu. La mise en place de cet équipement dans le laboratoire, a permis de caractériser précisément les cinétiques de photopolymérisation et d'en déduire les principaux paramètres d'influence, dont la teneur en photoamorceur et en monomère acrylate, la densité surfacique de puissance de la LED UV, ainsi que la teneur et la nature du photoabsorbeur.

L'étude de ce système complexe a fait ressortir une formulation à base de Silres H62C compatible avec le procédé de DLP. La mise à l'échelle d'objets tridimensionnels a été confrontée à des difficultés non prévisibles lors de la phase de développement des formulations. En effet, la résolution des objets crus a été impactée, principalement à cause de la nature du photoabsorbeur sélectionné qui est sujet à une réémission lumineuse sous insolation UV. Cette réémission de lumière modifie la cinétique de photopolymérisation, activant de manière exacerbée le photoamorceur. Cette réémission s'effectuant dans toutes les directions de l'espace, des défauts importants ont subsisté malgré la modification des paramètres d'impression. Un changement de photoabsorbeur a permis d'améliorer la résolution des pièces. Néanmoins des problématiques de gonflement et de défauts internes (porosité, fissures) subsistent pour des objets denses et massifs et pour des épaisseurs de parois importantes (supérieures à quelques mm).

La formulation sélectionnée, composée à 75 %pds de Silres H62C et 25 %pds du mélange équimasse de HDDA et de PEGDA, dans lequel est ajouté 0,6 %mol de photoamorceur 819 et 0,4 %mol de photoabsorbeur Sudan I par rapport à la proportion de monomères, a été convertie en céramique après photopolymérisation sous UV. Sa conversion en céramique a été réalisée en deux étapes. La première consiste en un traitement thermique de réticulation à 200 °C, sous air, avec une rampe de montée en température très lente (0,1 °C/min). Cela permet d'éliminer progressivement les espèces les plus volatiles, tout en réticulant le polymère pré-céramique,

convertissant le tout en un objet thermodur. La seconde est une pyrolyse sous atmosphère inerte. Les céramiques obtenues à différentes températures (de 1000 à 1700 °C, sous argon) ont été comparées à celles issues de la conversion du Silres H62C pur. Il en ressort que la résine photosensible ne se dégrade pas totalement, ce qui conduit à une teneur en carbone résiduelle exacerbée. Pour une conversion à 1000 °C, sous argon, la céramique obtenue est dense, amorphe, et constituée d'une phase homogène d'oxycarbure de silicium et d'une phase riche en carbone. A 1700 °C, sous argon, les phénomènes de carboréduction conduisent à une microstructure présentant des grains de SiC cristallins partiellement frittés et à une phase secondaire riche en carbone. Les monocouches traitées à cette température semblent intègres visuellement, cependant une certaine porosité résiduelle est observée.

La caractérisation des céramiques obtenues montre qu'il est nécessaire, à des fins d'optimisation ultime, de prendre en compte de multiples paramètres, tels que : la nature et le taux de charge en polymère pré-céramique, les épaisseurs polymérisées en fonction du système de résine (monomères + photoamorceur + photoabsorbeur), la conversion des acrylates et les traitements thermiques.

Dans cette thèse il a été mis en évidence les difficultés auxquelles doit faire face le développement de formulations à base de polymères pré-céramiques pour une mise en forme par DLP. Ces difficultés ont conduit à revoir tout le processus de développement d'une formulation et à tenir compte des influences croisées entre la compatibilité du procédé et l'obtention finale d'une céramique de type SiC. La perspective d'ajouter une charge de silicium a été étudiée de manière préliminaire, montrant qu'il est possible de consommer les résidus carbonés, qui sont encore présents à haute température. L'ajout de cette charge impacte fortement la réactivité de la formulation. Il faut donc prendre en considération que toute modification de la formulation visant à améliorer la microstructure de la céramique finale impactera la compatibilité avec le procédé de DLP.

En l'état actuel des résultats obtenus, un compromis est possible entre une céramique amorphe, dense issue d'une pyrolyse à « basse température » et une microstructure biphasée et poreuse, constituées de grains de SiC cristallins baignant dans une phase amorphe, issue d'une pyrolyse à « haute température ». Cependant il semble indispensable de poursuivre les investigations avec les perspectives suivantes :

- le couplage de polymères pré-céramiques ou la synthèse d'un polymère hybride, polycarbosilane/polysiloxane, faiblement absorbants dans la gamme des UV, permettrait de développer une formulation compatible avec le procédé de mise en forme et conduisant à une composition chimique plus proche de celle du SiC après conversion. Ce couplage ou ce polymère de synthèse doit idéalement conduire à un rendement céramique maximal,
- le SiC seul est généralement difficile à fritter sans additifs. Il serait alors intéressant de développer des formulations qui intègre des additifs de frittage (B_4C , Al_2O_3 , Y_2O_3 , par exemple), pour aider à la densification,
- la modification surfacique d'une charge réactive, comme le silicium, limiterait son absorption face aux UV, améliorant ainsi le taux de charge admissible. Cette charge permettrait de consommer totalement le carbone libre, conduisant alors à une conversion en SiC sensiblement plus importante. Il est à noter aussi que la taille des particules de charge à incorporer est un paramètre majeur pour résoudre les difficultés d'absorption dans le domaine des UV, cet aspect des choses restant à étudier de manière détaillée.

La prise en compte de ces modifications apporterait une solution partielle aux problématiques du procédé de mise en forme, et à celles inhérentes à l'obtention de la céramique finale désirée.

Références Bibliographiques

- [1] A.H. Cowless, E.H. Cowless, US Patent 319.945, 1885.
- [2] E.G. Acheson, British Patent 17. 911, 1892.
- [3] H. Abderrazak, E.S.B.H. Hmida, Silicon carbide: synthesis and properties, in: Prop. Appl. Silicon Carbide, InTech, 2011.
- [4] Yhello, Nanostructures unidimensionnelles en carbure de silicium, ISTE Group. (n.d.). <https://www.istegroup.com/fr/produit/nanostructures-unidimensionnelles-en-carbure-de-silicium/> (accessed October 22, 2020).
- [5] W.F. Knippenberg, Growth phenomena in Silicon Carbide, Philips Res. Rep. 18 (1963) 161–274.
- [6] K. Raju, D.-H. Yoon, Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review, Ceram. Int. 42 (2016) 17947–17962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.022>.
- [7] S. Prochazka, R.M. Scanlan, Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 72–72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x>.
- [8] Hexoloy (R) SA Silicon Carbide, (n.d.). <https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/sites/imdf.hpr.com/files/hexoloy-sa-sic-en-1013-tds.pdf> (accessed January 7, 2020).
- [9] Coorstek - Direct sintered silicon carbide, (n.d.). <https://www.coorstek.com/english/materials/technical-ceramics/silicon-carbide/direct-sintered-silicon-carbide/>.
- [10] Mersen Boostec®, (n.d.). <https://www.mersen.com/fr/produits/specialites-graphite/ssic-sic-fritte>.
- [11] Coorstek - Hot pressed silicon carbide, (n.d.). <https://www.coorstek.com/english/materials/technical-ceramics/silicon-carbide/hot-pressed-silicon-carbide/>.
- [12] Coorstek - Liquid phase sintered silicon carbide, (n.d.). <https://www.coorstek.com/english/materials/technical-ceramics/silicon-carbide/liquid-phase-sintered-silicon-carbide/>.
- [13] G. Magnani, A. Brentari, E. Burresi, G. Raiteri, Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method, Ceram. Int. 40 (2014) 1759–1763. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.075>.
- [14] J.S. Johnson, K.D. Grobbsky, D. Bray, Rapid fabrication of lightweight silicon-carbide mirrors, in: A.E. Hatheway (Ed.), Seattle, WA, 2002: p. 243. <https://doi.org/10.1117/12.482166>.
- [15] J.L. Caslavsky, D.J. Viechnicki, Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis, (n.d.) 10.

- [16] J.H. She, K. Ueno, Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1629–1636. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00172-5).
- [17] S.K. Lee, Y.C. Kim, C.H. Kim, Microstructural development and mechanical properties of pressureless-sintered SiC with plate-like grains using Al₂O₃-Y₂O₃ additives, (n.d.) 6.
- [18] H. Tanaka, Silicon carbide powder and sintered materials, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119 (2011) 218–233. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.218>.
- [19] G.-D. Zhan, R.-J. Xie, M. Mitomo, Y.-W. Kim, Effect of β -to- α Phase Transformation on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 945–950. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00773.x>.
- [20] K. Semmelroth, N. Schulze, G. Pensl, Growth of SiC polytypes by the physical vapour transport technique, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) S1597–S1610. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/17/010>.
- [21] Š. Kavecký, B. Janeková, J. Madejová, P. Šajgalík, Silicon carbide powder synthesis by chemical vapour deposition from silane/acetylene reaction system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1939–1946. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00071-6).
- [22] Q.-G. Fu, H.-J. Li, X.-H. Shi, K.-Z. Li, J. Wei, Z.-B. Hu, Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.12.014>.
- [23] Coorstek - CVD silicon carbide, (n.d.). <https://www.coorstek.com/english/materials/technical-ceramics/silicon-carbide/puresic-cvd-silicon-carbide/>.
- [24] R.M. Laine, ed., Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation, Springer Netherlands, Dordrecht, 1988. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1393-6>.
- [25] S. Li, Y. Zhang, J. Han, Y. Zhou, Effect of carbon particle and carbon fiber on the microstructure and mechanical properties of short fiber reinforced reaction bonded silicon carbide composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 887–896. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.026>.
- [26] ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams - ASM International, (n.d.). https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/25871543/PUBLICATION (accessed February 6, 2019).
- [27] 3M Technical Ceramics, 3M Tech. Ceram. (n.d.). <http://technical-ceramics.3mdeutschland.de/en/products/3m-ballistic-ceramics.html#c509> (accessed January 6, 2020).
- [28] OptoSiC, (n.d.). <https://optosic.de/welcome-73.html>.
- [29] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics: Polymer-Derived Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* (2010) no-no. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>.
- [30] K. Shiina, M. Kumada, Thermal rearrangement of hexamethyldisilane to trimethyl (dimethylsilylmethyl) silane, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 139–139.

- [31] J. Chen, G. He, Z. Liao, B. Zeng, J. Ye, L. Chen, H. Xia, L. Zhang, Control of structure formation of polycarbosilane synthesized from polydimethylsilane by Kumada rearrangement, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 3114–3121. <https://doi.org/10.1002/app.27262>.
- [32] S. YAJIMA, Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus- Part 1 Synthesis of polycarbosilane as precursor, (1978).
- [33] Y. Hasegawa, M. Iimura, S. Yajima, Synthesis of continuous silicon carbide fibre : Part 2 Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 720–728.
- [34] Y. Hasegawa, T. Kobori, K. Fukuda, Organosilicon polymer and process for production thereof, 1986.
- [35] E.J. Pope, K.M. Kratsch, Apparatus and process for making ceramic composites from photo-curable pre-ceramic polymers, 6403750, 2002.
- [36] Y.J. Lee, J.H. Lee, S.R. Kim, W.T. Kwon, H. Oh, J.P. Klepeis, S.J. Teat, Y.H. Kim, Synthesis and characterization of novel preceramic polymer for SiC, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1025–1031. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4034-2>.
- [37] S. Matthews, M. J. Edirisinghe, M.J. Folkes, Effect of prepyrolysis heat treatment on the preparation of silicon carbide from a polycarbosilane precursor, *Ceram. Int.* 25 (1999) 49–60. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00088-6).
- [38] S. Duperrier, C. Gervais, S. Bernard, D. Cornu, F. Babonneau, C. Balan, P. Miele, Design of a Series of Preceramic B -Tri(methylamino)borazine-Based Polymers as Fiber Precursors: Architecture, Thermal Behavior, and Melt-Spinnability [†], *Macromolecules.* 40 (2007) 1018–1027. <https://doi.org/10.1021/ma0623035>.
- [39] Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager, T. Nozawa, T. Hinoki, A. Iveković, S. Novak, S.M. Gonzalez de Vicente, Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites, *J. Nucl. Mater.* 455 (2014) 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.003>.
- [40] T. Friedel, N. Travitzky, F. Niebling, M. Scheffler, P. Greil, Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.017>.
- [41] S. Walter, D. Suttor, T. Erny, B. Hahn, P. Greil, Injection moulding of polysiloxane/filler mixtures for oxycarbide ceramic composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 387–393. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00120-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00120-4).
- [42] V. Proust, Elaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères, (2016).
- [43] E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5032. <https://doi.org/10.1039/c2cs15319j>.
- [44] Z. Yu, J. Zhan, M. Huang, R. Li, C. Zhou, G. He, H. Xia, Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 6151–6158. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4701-3>.

- [45] X. Zhong, X. Pei, Y. Miao, L. He, Q. Huang, Accelerating the crosslinking process of hyperbranched polycarbosilane by UV irradiation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3263–3270. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.063>.
- [46] X. Li, X. Pei, X. Zhong, G. Mo, L. He, Z. Huang, Q. Huang, Highly effective free-radical-catalyzed curing of hyperbranched polycarbosilane for near stoichiometric SiC ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* (2018). <https://doi.org/10.1111/jace.15966>.
- [47] Oxidation Reaction of Polycarbosilane - Advances in Chemistry (ACS Publications), (n.d.). <https://doi.org/10.1021/ba-1990-0224.ch034>.
- [48] S.G. Lee, J. Fourcade, R. Latta, A.A. Solomon, Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiCp/SiC–PIP matrix fabrication, *Fusion Eng. Des.* 83 (2008) 713–719. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.04.008>.
- [49] P. Greil, Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers, 78 (1995) 835–848. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>.
- [50] Y. Hasegawa, K. Okamura, Synthesis of continuous silicon carbide fibre: Part 3 Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 3633–3648. <https://doi.org/10.1007/BF00540736>.
- [51] G.D. Sorarù, L. Pederiva, J. Latournerie, R. Raj, Pyrolysis kinetics for the conversion of a polymer into an amorphous silicon oxycarbide ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2181–2187.
- [52] G.D. Soraru, F. Babonneau, J.D. Mackenzie, Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3886–3893.
- [53] S. Martínez-Crespiera, E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Pressureless synthesis of fully dense and crack-free SiOC bulk ceramics via photo-crosslinking and pyrolysis of a polysiloxane, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 913–919. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.019>.
- [54] H.-J. Kleebe, C. Turquat, G.D. Sorarù, Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1073–1080.
- [55] Z. Dong, J. Meng, H. Zhu, G. Yuan, Y. Cong, J. Zhang, X. Li, A. Westwood, Synthesis of SiC nanowires via catalyst-free pyrolysis of silicon-containing carbon materials derived from a hybrid precursor, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11006–11014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.142>.
- [56] A. Saha, R. Raj, Crystallization Maps for SiCO Amorphous Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 578–583. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01423.x>.
- [57] E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe, R. Riedel, Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at $T \gg 1000^\circ\text{C}$, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1783–1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03527.x>.
- [58] R. Harshe, C. Balan, R. Riedel, Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3471–3482. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.016>.

- [59] F. Vivier, D. Santamaria, D. Pellerej, P. Buonficio, M. Sangermano, A kinetic analysis of a thermal curing reaction of a silicon resin in solid state, (2014).
- [60] G.A. Danko, R. Silbergliitt, P. Colombo, E. Pippel, J. Woltersdorf, Comparison of Microwave Hybrid and Conventional Heating of Preceramic Polymers to Form Silicon Carbide and Silicon Oxycarbide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1617–1625. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01440.x>.
- [61] C. Schițco, C. Turdean-Ionescu, M.S. Bazarjani, C.-W. Tai, D. Li, C. Fasel, W. Donner, J. Shen, R. Riedel, A. Gurlo, M. Edén, Silicon oxycarbonitrides synthesized by ammonia-assisted thermolysis route from polymers: A total X-ray scattering, solid-state NMR, and TEM structural study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 979–989. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.004>.
- [62] Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf, M. Scheffler, P. Greil, Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si–O–C ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 73 (2002) 281–289.
- [63] M. Scheffler, T. Gambaryan-Roisman, T. Takahashi, J. Kaschta, H. Muenstedt, P. Buhler, P. Greil, Pyrolytic decomposition of preceramic organo polysiloxanes, in: *Ceram. Trans. -102nd Annu. Meet. Am. Ceram. Soc., American Ceramic Society, Saint Louis, MS, 2000*: pp. 239–250.
- [64] X. Wang, F. Schmidt, D. Hanaor, P.H. Kamm, S. Li, A. Gurlo, Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry, *Addit. Manuf.* 27 (2019) 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.012>.
- [65] W. Szymanski, S. Lipa, W. Fortuniak, J. Chojnowski, P. Pospiech, U. Mizerska, S. Slomkowski, A. Nyczyk-Malinowska, M. Hasik, Silicon oxycarbide (SiOC) ceramic microspheres – Structure and mechanical properties by nanoindentation studies, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11946–11954. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.085>.
- [66] J.V. Ryan, P. Colombo, J.A. Howell, C.G. Pantano, Tribology–Structure Relationships in Silicon Oxycarbide Thin Films, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010) 675–686. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02374.x>.
- [67] S.R. Shah, R. Raj, Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process, *Acta Mater.* 50 (2002) 4093–4103.
- [68] Y.-S. Jang, M. Jank, V. Maier, K. Durst, N. Travitzky, C. Zollfrank, SiC ceramic micropatterns from polycarbosilanes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2773–2779. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.019>.
- [69] M. Mehr, D.T. Moore, J.R. Esquivel-Elizondo, J.C. Nino, Mechanical and thermal properties of low temperature sintered silicon carbide using a preceramic polymer as binder, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7000–7009. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9252-1>.
- [70] Y. Han, L. Zhong, Y. Zheng, R. Zhou, L. Liao, G. Chen, W. Huang, S. Lin, Y. Zhong, J. Li, W. Zheng, R. Yao, Enhanced electrical and thermal conductivities of 3D-SiC(rGO, Gx) PDCs based on polycarbosilane-vinyltriethoxysilane-graphene oxide (PCS-VTES-GO) precursor containing graphene fillers, *Ceram. Int.* 46 (2020) 950–958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.056>.
- [71] M. Balestrat, E. Diz Acosta, O. Hanzel, N. Tessier-Doyen, R. Machado, P. Šajgalík, Z. Lenčėš, S. Bernard, Additive-free low temperature sintering of amorphous SiBC powders derived from boron-modified polycarbosilanes: Toward the design of SiC with

- tunable mechanical, electrical and thermal properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2604–2612. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.037>.
- [72] A. Gurlo, E. Ionescu, R. Riedel, D.R. Clarke, The Thermal Conductivity of Polymer-Derived Amorphous Si-O-C Compounds and Nano-Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 281–285. <https://doi.org/10.1111/jace.13947>.
- [73] Z. Li, Y. Wang, L. An, Control of the thermal conductivity of SiC by modifying the polymer precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.023>.
- [74] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, Silicon based PDC: Synthesis Properties and Applications - A review, 114 (2006) 425–444.
- [75] P. Greil, M. Seibold, Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1053–1060.
- [76] N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlördt, P. Greil, Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials: Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 729–754. <https://doi.org/10.1002/adem.201400097>.
- [77] A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1983–2001. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
- [78] P.J. Bártolo, ed., *Stereolithography*, Springer US, Boston, MA, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92904-0>.
- [79] T. Chartier, V. Pateloup, Elaboration de pièces céramiques par FA.pdf, *Tech. Ing.* (2018).
- [80] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101177. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>.
- [81] A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C. Delage, Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 222 (2011) 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.010>.
- [82] M. Polyanskiy, Refractive index Database, (n.d.). <https://refractiveindex.info/>.
- [83] B. Pegourie, Optical properties of alpha silicon carbide., *Astron Astrophys.* 194 (1988) 335–339.
- [84] R. He, G. Ding, K. Zhang, Y. Li, D. Fang, Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14006–14014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.100>.
- [85] G. Ding, R. He, K. Zhang, M. Xia, C. Feng, D. Fang, Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography, *Ceram. Int.* 46 (2020) 4720–4729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.203>.
- [86] G. Ding, R. He, K. Zhang, C. Xie, M. Wang, Y. Yang, D. Fang, Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 7198–7209. <https://doi.org/10.1111/jace.16648>.

- [87] E. Zanchetta, M. Cattaldo, G. Franchin, M. Schwentenwein, J. Homa, G. Brusatin, P. Colombo, Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents, *Adv. Mater.* 28 (2016) 370–376. <https://doi.org/10.1002/adma.201503470>.
- [88] Y.-H. Li, X.-D. Li, D.-P. Kim, Chemical development of preceramic polyvinylsilazane photoresist for ceramic patterning, *J. Electroceramics.* 23 (2009) 133–136. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9331-z>.
- [89] T.A. Pham, D.-P. Kim, T.-W. Lim, S.-H. Park, D.-Y. Yang, K.-S. Lee, Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1235–1241. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600009>.
- [90] J. Schmidt, P. Colombo, Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033>.
- [91] Z. C. Eckel, C. Zhou, J.H. Martin, A.J. Jacobsen, W.B. Carter, T.A. Schaedler, Additive manufacturing of polymer-derived ceramics, *Science.* 351 (2016) 58–62. <https://doi.org/10.1126/science.aad2087>.
- [92] Y. de Hazan, D. Penner, SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5205–5212. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021>.
- [93] S.A. Brinckmann, N. Patra, J. Yao, T.H. Ware, C.P. Frick, R.S. Fertig, Stereolithography of SiOC Polymer-Derived Ceramics Filled with SiC Micronwhiskers, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1800593. <https://doi.org/10.1002/adem.201800593>.
- [94] K. Schelm, E. Abreu Morales, M. Scheffler, Mechanical and Surface-Chemical Properties of Polymer Derived Ceramic Replica Foams, *Materials.* 12 (2019) 1870. <https://doi.org/10.3390/ma12111870>.
- [95] Silres® MK Powder, Wacker. (n.d.). <https://www.wacker.com/h/en-us/silicone-resins/silicone-resins/silres-mk-powder/p/000008049>.
- [96] D. Hotza, R.K. Nishihora, R.A.F. Machado, P.-M. Geffroy, T. Chartier, S. Bernard, Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 1 (2019) 21–41. <https://doi.org/10.1002/ces2.10009>.
- [97] Silres® H62 C, Wacker. (n.d.). <https://www.wacker.com/h/en-us/silicone-resins/silicone-resins/silres-h62-c/p/000002762>.
- [98] P. Colombo, E. Bernardo, G. Parcianello, Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 453–469. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.006>.
- [99] G. Parcianello, E. Bernardo, P. Colombo, Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8893–8899. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.083>.
- [100] StarPCS (TM) SMP-10, Starfire Syst. (n.d.). <https://www.starfiresystems.com/wp-content/uploads/2018/03/SMP-10.pdf>.
- [101] C.K. Whitmarsh, L.V. Interrante, Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl)trichlorosilane, *Organometallics.* 10 (1991) 1336–1344. <https://doi.org/10.1021/om00051a025>.

- [102] Z. Yu, J. Zhan, M. Huang, R. Li, C. Zhou, G. He, H. Xia, Preparation of a hyperbranched polycarbosilane precursor to SiC ceramics following an efficient room-temperature cross-linking process, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 6151–6158. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4701-3>.
- [103] I.L. Rushkin, Q. Shen, S.E. Lehman, L.V. Interrante, Modification of a hyperbranched hydridopolycarbosilane as a route to new polycarbosilanes, *Macromolecules*. 30 (1997) 3141–3146.
- [104] H. Li, L. Zhang, L. Cheng, Y. Wang, Z. Yu, M. Huang, H. Tu, H. Xia, Polymer–ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2806–2811. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2539-8>.
- [105] F. Uhlig, H.C. Marsmann, ²⁹Si NMR Some Practical Aspects, Gelest Inc. (n.d.) 15.
- [106] NMRDB - Predict ¹H and ¹³C NMR, (2020). https://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.116.1.
- [107] T. Takahashi, J. Kaschta, H. Münstedt, Melt rheology and structure of silicone resins, *Rheol. Acta*. 40 (2001) 490–498.
- [108] E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe, F. Poli, K. Müller, R. Riedel, Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1774–1782. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03765.x>.
- [109] Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds By Yu-Ran Luo (University of South Florida, St. Petersburg). CRC Press LLC: Boca Raton. 2003. xii + 380 pp. \$159.95. ISBN 0-8493-1589-1., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 982–982. <https://doi.org/10.1021/ja0336224>.
- [110] G.D. Sorarù, D. Suttor, High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 14 (1999) 69–74.
- [111] H. Brequel, J. Parmentier, G.D. Sorar, L. Schiffini, S. Enzo, Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 721–731.
- [112] V.V. Pujar, J.D. Cawley, Effect of Stacking Faults on the X-ray Diffraction Profiles of β -SiC Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 774–782. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08246.x>.
- [113] G.D. Sorarù, G. D’Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, G. Mariotto, Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 379–387. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08811.x>.
- [114] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6999–7006. <https://doi.org/10.1063/1.360468>.
- [115] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [116] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 92–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6).

- [117] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00149-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00149-8).
- [118] K.C. Wu, J.W. Halloran, Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 71–76.
- [119] T. Hafkamp, G. van Baars, B. de Jager, P. Etman, Real-time feedback controlled conversion in vat photopolymerization of ceramics: A proof of principle, *Addit. Manuf.* 30 (2019) 100775. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.06.026>.
- [120] O. Konuray, J.M. Salla, J.M. Morancho, X. Fernández-Francos, M. García-Alvarez, X. Ramis, Curing kinetics of acrylate-based and 3D printable IPNs, *Thermochim. Acta.* 692 (2020) 178754. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178754>.
- [121] A. Ibrahim, Investigation of termination reactions in free radical photopolymerization of UV powder formulations, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1475–1484. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.05.019>.
- [122] H.Q. Ly, R. Taylor, R.J. Day, F. Heatley, Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4037–4043.
- [123] C. Chaput, T. Chartier, F. Doreau, Procédé et composition pour la fabrication de pièces céramiques par stéréolithographie et application au domaine dentaire, WO2003066326A3, 2004. <https://patents.google.com/patent/WO2003066326A3/fr?q=WO+03%2f066326> (accessed September 15, 2020).
- [124] J. Chen, Y. Wang, X. Pei, C. Bao, Z. Huang, L. He, Q. Huang, Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield, *Ceram. Int.* 46 (2020) 13066–13072. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.077>.
- [125] L.-A. Liew, Y. Liu, R. Luo, T. Cross, L. An, V.M. Bright, M.L. Dunn, J.W. Daily, R. Raj, Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of pre-ceramic polymer, *Sens. Actuators Phys.* 95 (2002) 120–134.
- [126] S. Zissi, A. Bertsch, J.-Y. Jézéquel, S. Corbel, D.J. Lougnot, J.C. Andre, Stereolithography and microtechniques, *Microsyst. Technol.* 2 (1996) 97–102.
- [127] A. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions, *Materials.* 6 (2013) 580–608. <https://doi.org/10.3390/ma6020580>.
- [128] M.A. Rauf, S. Hisaindee, J.P. Graham, M. Nawaz, Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations, *J. Mol. Liq.* 168 (2012) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.01.008>.
- [129] X. Xu, P. Li, C. Ge, W. Han, D. Zhao, X. Zhang, 3D Printing of Complex-type SiOC Ceramics Derived From Liquid Photosensitive Resin, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 6862–6869. <https://doi.org/10.1002/slct.201900993>.
- [130] J. Schmidt, A.A. Altun, M. Schwentenwein, P. Colombo, Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a preceramic polysiloxane with active alumina fillers, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.038>.

- [131] Z. Jia, M. Liu, F. Liu, Y. Luo, D. Jia, B. Guo, Superhydrophobic surfaces with nanofibers or nanorods based on thiophene derivatives, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 043108. <https://doi.org/10.1063/1.3293449>.
- [132] F. Wang, Y. Chong, F. Wang, C. He, Photopolymer resins for luminescent three-dimensional printing: ARTICLE, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 44988. <https://doi.org/10.1002/app.44988>.
- [133] J. Guo, H. Wu, L. Du, Y. Fu, Determination of Brilliant Blue FCF in food and cosmetic samples by ionic liquid independent disperse liquid–liquid micro-extraction, *Anal. Methods*. 5 (2013) 4021. <https://doi.org/10.1039/c3ay40362a>.
- [134] C. Decker, *Polymérisation sous rayonnement UV*, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [135] T. Chartier, C. Dupas, P.-M. Geffroy, V. Pateloup, M. Colas, J. Cornette, S. Guillemet-Fritsch, Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4431–4436. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.050>.
- [136] X. Wu, H.A. Reed, L.F. Rhodes, E. Elce, R. Ravikiran, R.A. Shick, C.L. Henderson, S.A.B. Allen, P.A. Kohl, Photoinitiation systems and thermal decomposition of photodefinable sacrificial materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1186–1195. <https://doi.org/10.1002/app.11774>.
- [137] X. Tang, L. Zhang, H. Tu, H. Gu, L. Chen, Decarbonization mechanisms of polycarbosilane during pyrolysis in hydrogen for preparation of silicon carbide fibers, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5749–5755. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4645-7>.
- [138] M. Takeda, A. Saeki, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa, Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1063–1069.

Annexes

Annexe 1 : Paramètres d'acquisition RMN

Des analyses RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées sur les polymères pré-céramiques à l'aide des spectromètres RMN Bruker Avance III 400 MHz et Avance III 500 MHz, du Laboratoire Modélisation et Exploration des Matériaux (MEM) de l'IRIG. Ces spectromètres sont respectivement équipés de sondes 5 mm doubles canaux (H-X).

Toutes les analyses ont été effectuées dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), contenant 1 %v/v de tétraméthylsilane (TMS). Le polymère Silres MK a été dissous à hauteur de 25 et 500 mg/mL pour les analyses RMN ^1H et ^{29}Si , respectivement. Silres H62C et SMP-10 ont été dissous à hauteur de 2 g/mL pour l'ensemble des analyses.

RMN du proton ^1H :

Des analyses RMN ^1H quantitatives ont été effectuées en appliquant un délai de relaxation D1 de 3 s. Un nombre de scans entre 8 et 16 a permis d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

RMN du carbone ^{13}C :

Les analyses RMN ^{13}C qualitatives ont été effectuées avec un délai de relaxation D1 de 5 s. 1024 scans ont été effectués pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant. Une séquence DEPT 135 ° a également été appliquée (D1 = 2 s, 512 scans) pour identifier les différents carbones (CH , CH_3 positifs, CH_2 négatifs, $\text{C}_{\text{quaternaires}}$ nuls). Des séquences HSQC (corrélations ^1J) et HMBC (corrélations ^2J à ^4J) ont été utilisées pour obtenir des spectres RMN 2D ^1H - ^{13}C .

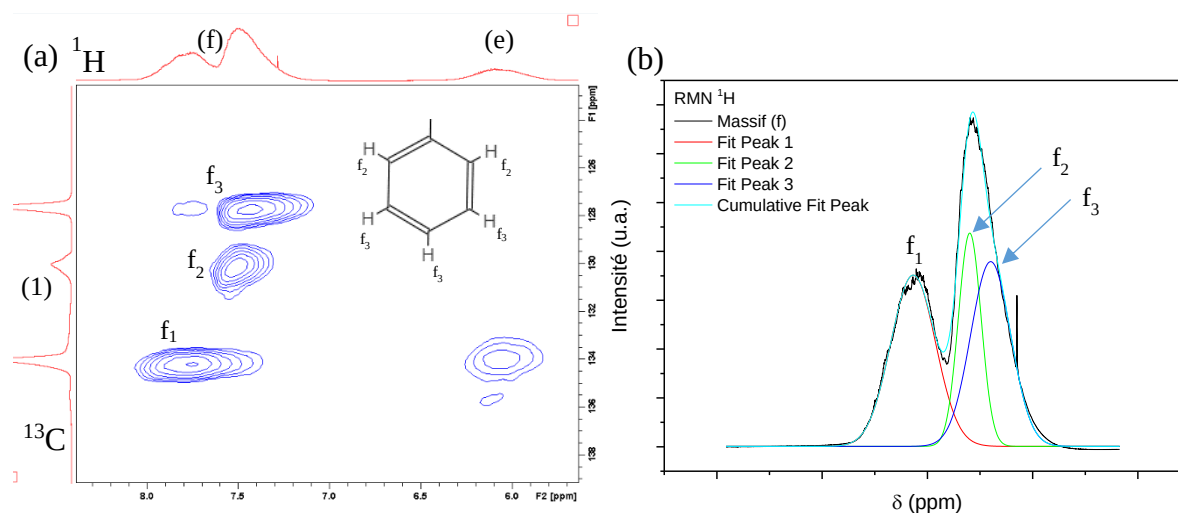
RMN du silicium ^{29}Si :

Des analyses RMN ^{29}Si quantitatives ont été réalisées en appliquant un délai D1 de 225 s, un temps de relaxation T1 maximal de 50 s ayant été déterminé expérimentalement. Afin de s'affranchir de la contribution du quartz du tube RMN, une séquence comprenant un écho de spin est appliquée. Le principe repose sur le fait que la relaxation de la phase solide est beaucoup plus rapide que la phase liquide. Un délai D₁₆ de 15 ms avant une rotation des spins de 180 ° suivi d'un second délai D₁₆ de 15 ms avant l'acquisition permet de supprimer la contribution des spins se relaxant rapidement.

Des séquences HSQC et HMBC ont également été utilisées pour obtenir des spectres RMN 2D ^1H - ^{29}Si , en utilisant une constante de couplage $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ de 200 et 250 Hz, pour SMP-10 et Silres H62C, respectivement.

Annexe 2 : Analyse quantitative des spectres RMN ^1H

La RMN HSQC ^{13}C / ^1H de Silres H62C Figure (a) ci-dessous, présente un agrandissement de la Figure II-9 pour observer le massif (f). On observe trois zones de corrélation. D'après l'analyse RMN ^{13}C en DEPT 135° (Figure II-8) la zone f_1 correspond au carbone $-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ de la fonction vinyl. Les zones f_2 et f_3 correspondent aux deux environnements rencontrés dans la fonction phényl. Ce massif (f) a subi une déconvolution gaussienne, et les pics obtenus ont été intégrés (Figure (b) ci-dessous). Les pics f_2 et f_3 intègrent respectivement pour 2/5 et 3/5 des protons de la fonction phényl. De la même manière la proportion de f_1 et (e) correspondent respectivement à 2/3 et 1/3 des protons de la fonction vinyl (Tableau ci-dessous).

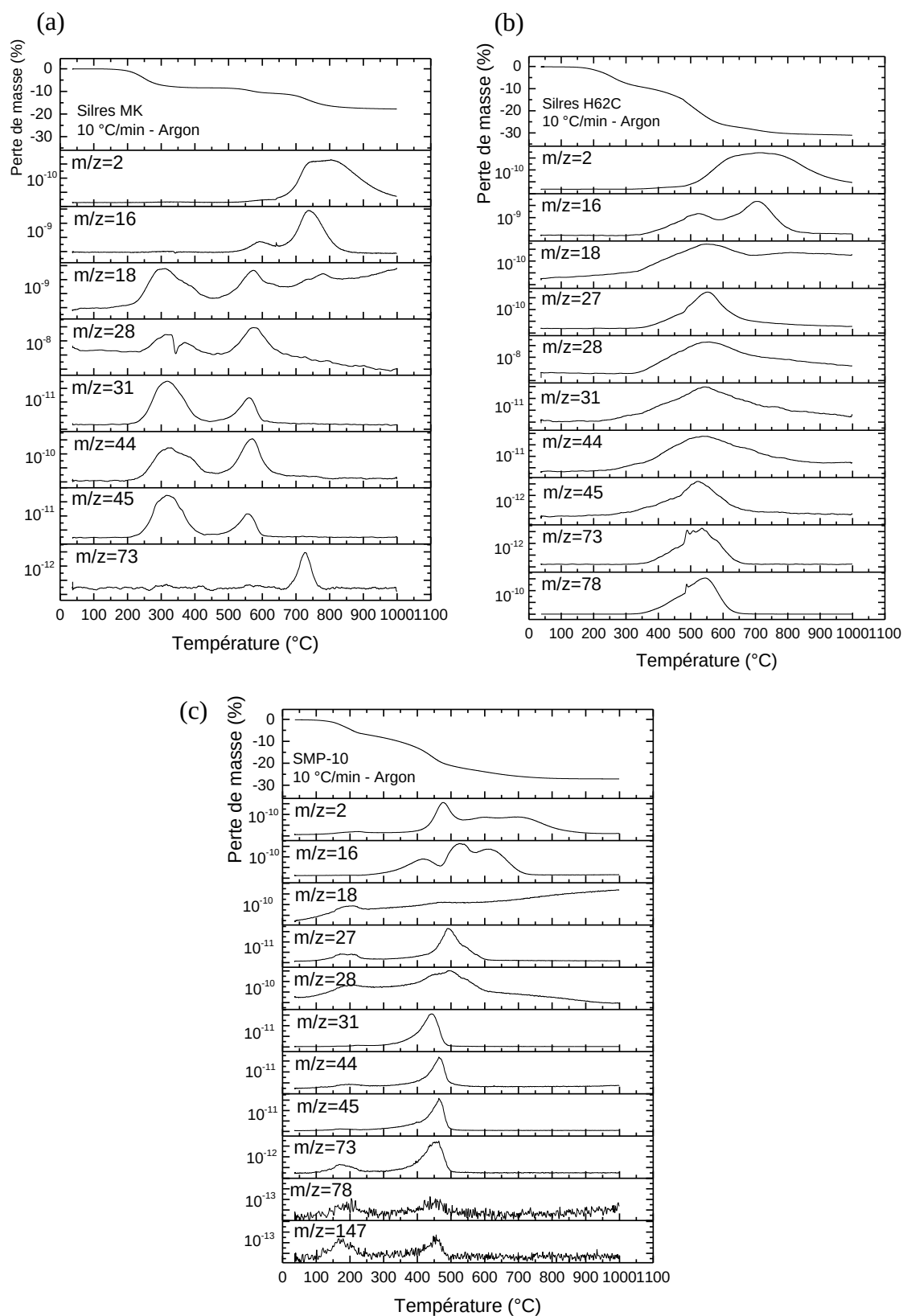


(a) RMN 2D $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ de Silres H62C et (b) déconvolution du massif (f) dans la RMN ^1H

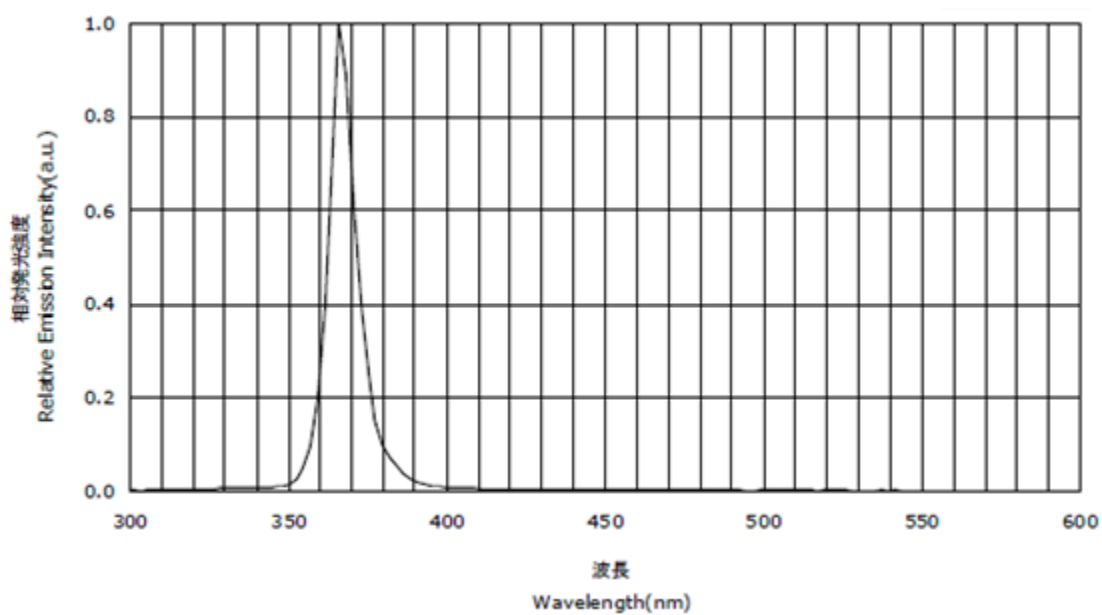
Groupement	% aires dans le massif (f)
f_1 - Vinyl- $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	38,5
f_2 - Phényl	24,4
f_3 - Phényl	37,1

Proportions relatives des aires des pics f_1 , f_2 et f_3 issues de la déconvolution

Annexe 3 : Analyses ATG/SM des polymères pré-céramiques à 10 K/min jusqu'à 1000 °C sous argon (a) Silres MK, (b) Silres H62C, (c) SMP-10

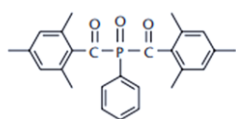


Annexe 4 : Spectre d'émission de la LED UV de l'équipement d'impression 3D Prodways V6000

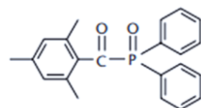


Annexe 5 : Formules développées et spectres d'absorption dans l'acétonitrile des photoamorceurs 819, TPO, 369 et 651 étudiés

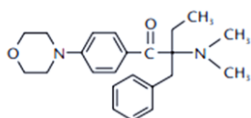
819 :



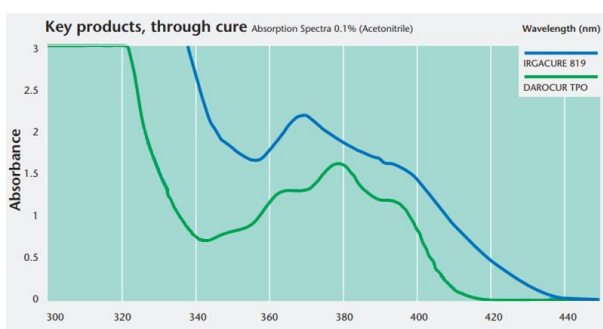
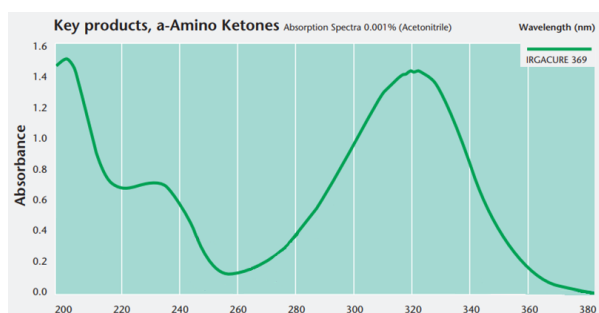
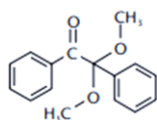
TPO :



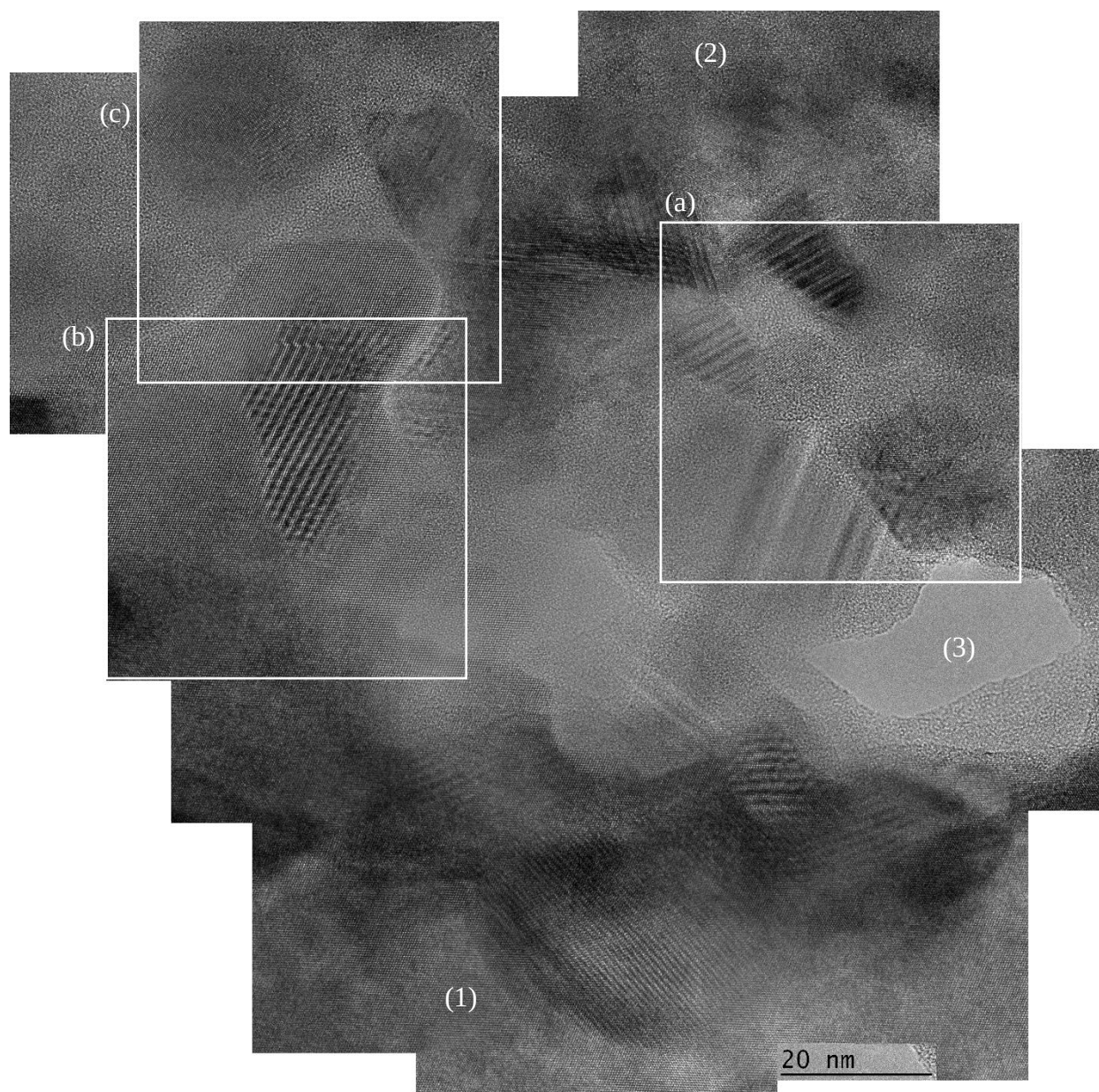
369 :



651 :



Annexe 6 : Formulation F2 contenant 5 %pds de poudre de silicium, réticulée à 200 °C, sous air, et pyrolysée à 1400 °C, sous argon. Analyse MET en mode haute résolution de la zone encadrée en jaune dans la Figure IV-12c. Agrandissements (a), (b) et (c) correspondant à ceux montrés en Figure IV-13. On retrouve les trois zones étudiées avec (1) la particule de silicium, (2) la phase amorphe SiOC et (3) une porosité.



Liste des publications

Présentations en conférences internationales

Oral : Sébastien Vry, Fabien Sandra, Marilyne Roumanie, Guillaume Bernard-Granger, Richard Laucournet, « Stereolithography and Polymer Derived Ceramics Precursors of Si(O)C ceramics », *présenté à la conférence European Ceramic Society (ECerS 2019), Turin, Italie, 16-20 Juin 2019*

Oral : Sébastien Vry, Marilyne Roumanie, Guillaume Bernard-Granger, Richard Laucournet, « Digital Light Processing Stereolithography and Si(O)C Manufacturing », *présenté à la conférence RadTech 2020 (UV+EB Technology), Orlando, Etats-Unis, 8-11 Mars 2020*

Présentations en conférences nationales

Oral : Sébastien Vry, Fabien Sandra, Marilyne Roumanie, Guillaume Bernard-Granger, Richard Laucournet, « Stereolithographie de polymères pré-céramiques », *présenté à la conférence Matériaux 2018, Strasbourg, France, 19-23 Novembre 2018*

Oral : Sébastien Vry, Marilyne Roumanie, Guillaume Bernard-Granger, Richard Laucournet, « Développement de Structures Si(O)C par Stéréolithographie et traitements thermiques – Polymères Pré-céramiques et Charges », *présenté au Séminaire Fabrication Additive (interne CEA), Saclay, France, 28-29 Janvier 2020*

Articles dans revues internationales avec comité de lecture

S. Vry, M. Roumanie, G. Bernard-Granger, R. Laucournet, « Transmission Electron Microscopy Investigations on a Polysiloxane Preceramic Polymer Pyrolyzed at High Temperature in Argon », *Ceramics* 2020, 3, 421–427; doi:10.3390/ceramics3040035

RÉSUMÉ

Les technologies de fabrication additive offrent actuellement l'opportunité d'atteindre des géométries complexes pour une offre de matériau relativement large, allant des polymères aux métaux, ainsi que pour certaines céramiques. L'offre commerciale de matériaux de structure est encore limitée par des verrous technologiques généralement associés à la compatibilité entre le procédé de mise en forme et le matériau visé. Dans cette thèse, une nouvelle voie, encore peu explorée dans la littérature, porte sur la fabrication additive de type Digital Light Processing (DLP) de la céramique de type carbure de silicium (SiC), à partir de polymères pré-céramiques. En effet l'utilisation d'une poudre de SiC dans une formulation photosensible, présente des limites en termes de taux de charge, liées à la compatibilité optique entre cette poudre et la longueur d'onde UV utilisée lors de la mise en forme couche par couche. L'utilisation de polymères se convertissant en céramique, avec des traitements thermiques adaptés, apporte la possibilité d'améliorer la compatibilité des constituants à la longueur d'onde de travail et permet l'obtention d'une céramique de type SiC. Trois polymères pré-céramiques commerciaux (deux polysiloxane et un polycarbosilane) ont été sélectionnés et des traitements thermiques de réticulation à 200 °C, suivis d'un traitement de pyrolyse compris entre 1000 et 1700 °C, sous argon, ont été réalisés pour étudier les évolutions microstructurales, les compositions chimiques, ainsi que les propriétés mécaniques. Il en ressort que ces matériaux polymères peuvent être convertis en céramique SiC polycristalline, avec une phase secondaire résiduelle riche en carbone. Des formulations photopolymérisables sous exposition UV, contenant un fort taux de charge en polymère pré-céramique (de 25 à 75 %pds), ont été développées et étudiées afin de pouvoir mettre en forme un objet cru par DLP, qui sera ensuite converti en céramique par traitement thermique. Avant la mise en forme par ce procédé, la réactivité de ces formulations a été caractérisée, en faisant varier les proportions des constituants, en particulier le système amorceur et l'incorporation d'un photoabsorbeur UV. La caractérisation de ces formulations a été principalement réalisée en mesurant l'épaisseur d'une monocouche polymérisée sous exposition UV, ainsi qu'en caractérisant la cinétique de photopolymérisation par spectroscopie infrarouge en temps résolu. Pour finir, les objets fabriqués par DLP ont été convertis en céramique et leurs propriétés mécaniques et leur intégrité géométrique ont été caractérisées.

Mots clés : Stéréolithographie, Fabrication Additive, Polymère pré-céramique, Digital Light Processing

ABSTRACT

Additive manufacturing technologies currently offer the opportunity to achieve complex geometries for a relatively wide material range, from polymers to metals, as well as for certain ceramics. The commercial offer of structural materials is still limited by technological obstacles generally associated with the compatibility between the forming process and the targeted material. In this thesis, a new way of study, still little explored in the literature, concerns the additive manufacturing by Digital Light Processing (DLP) of silicon carbide (SiC) ceramic, from preceramic polymers. In fact, the use of a SiC powder into a photosensitive formulation has limits in terms of charge rate, linked to the optical compatibility between this powder and the UV wavelength used during the layer-by-layer shaping. The use of polymers converting into ceramic, with suitable heat treatments, brings the possibility of improving the compatibility of the constituents at the working wavelength and allows the production of a ceramic of the SiC type. Two commercial preceramic polymers (a polysiloxane and a polycarbosilane) were selected and cross-linked at 200 °C, followed by a pyrolysis treatment between 1000 and 1700 °C, under argon. The microstructural changes, chemical compositions, as well as mechanical properties were studied. It appears that these polymer materials can be converted into polycrystalline SiC ceramic, with a residual carbon-rich secondary phase. Photopolymerizable formulations under UV exposure, containing a high load of preceramic polymer (from 25 to 75 wt.%), have been developed and studied in order to be able to shape a green object by DLP, which will then be converted into ceramic by heat treatment. Before additively manufacture parts, the reactivity of these formulations was characterized by varying the proportions of the constituents, including the initiator system and the incorporation of a UV photoabsorbent. The characterization of these formulations was mainly carried out by measuring the thickness of a monolayer polymerized under UV exposure, as well as by characterizing the photopolymerization kinetics by real time infrared spectroscopy. Finally, green parts were produced by DLP and were converted into ceramics and their mechanical properties and geometric integrity were characterized.

Keywords : Stereolithography, Additive Manufacturing, Preceramic Polymer, Polymer-derived Ceramics, Digital Light Processing