Thèse de doctorat

Université de Limoges


**Université de Limoges – Faculté des Sciences et Techniques**

**École Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique - ED522**

**Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface**

UMR CNRS 7315


**THESE**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée par


**Fabien Bouzat**


Soutenue le 10 décembre 2015

# Elaboration de composites SiC/ZrC par synthèse organométallique et par différentes voies de pyrolyse

Thèse dirigée par Sylvie FOUCAUD et
co-encadrée par Romain LUCAS et Yann LECONTE

**JURY :**

Présidente du Jury
Claire PEYRATOUT, Professeur
*SPCTS, ENSCI Limoges*

Rapporteurs
Francis CAMBIER, Directeur de Recherche
*CRIBC et INISMa, Université de Mons*
Norbert HOFFMANN, Directeur de Recherche
*U.F.R Sciences Exactes et Naturelles, Université de Reims*

Examinateurs
Sylvie FOUCAUD, Professeur
*SPCTS, Université de Limoges*
Yann LECONTE, Chercheur CEA
*Laboratoire Edifices Nanométriques, CEA Saclay*
Romain LUCAS, Maître de Conférences
*SPCTS, Université de Limoges*

BY-NC-ND

« *They didn't know it was impossible, so they did it.*"

**Mark Twain**


BY-NC-ND

BY-NC-ND

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315), en partenariat avec le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives sur le site de Saclay (CEA Saclay).

Je tiens à remercier conjointement Madame Cécile Reynaud, directrice du Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA, CEA Saclay) et Monsieur Thierry Chartier, directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Claire Peyratout, directrice de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), d'avoir acceptée de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements à Messieurs Norbert Hoffmann et Francis Cambier de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs.

Les remerciements les plus difficiles à ordonner sont sans doute ceux que je voudrais exprimer au Professeur Sylvie Foucaud tant il y en aurait à dire. Merci de m'avoir accordé ta confiance dès le stage de Master 2, de m'avoir fait part de ton expérience et d'avoir su diriger cette thèse avec rigueur, disponibilité et une indéfectible bonne humeur. Quelques furent les épreuves (ou explosions…) ton soutient permanent aura permis de faire sans cesse avancer ces travaux de recherche. Je n'aurai pu espérer mieux. Ce fut un grand plaisir de travailler avec toi.

Je remercie chaleureusement Romain Lucas, qui a su me guider doucement mais sûrement vers le monde de la chimie organique. Nous partageons désormais plus qu'une appétence commune pour le riz au lait ou une addiction à « » , puisqu'à force de patience, de pédagogie et de gentillesse les termes « Chimie Click » ou encore RMN me sont devenus familiers grâce à toi ! Merci également d'avoir été autant moteur pour la rédaction des articles et de la revue, nos « parties de ping-pong » de fichier Word.

Un grand merci à Yann Leconte, je lui suis reconnaissant d'avoir permis ce partenariat avec le CEA Saclay, de m'avoir toujours mis dans les meilleures dispositions à chacun de mes déplacements. Merci de m'avoir fait bénéficier de ton expérience sur le montage de spray pyrolyse laser, et d'avoir poussé la manip dans ses retranchements pour tenter de décomposer mes précurseurs un peu exotiques !

Je remercie Pascal Tristant, en sa qualité de tuteur pédagogique pour son accueil au sein de l'équipe Matériaux de l'ENSIL dans le cadre des enseignements que j'ai pu effectuer en parallèle des travaux de recherche. Tu es allé bien au-delà de ta mission en prenant le temps de me conseiller sur mon orientation professionnelle, ne tenant pas rigueur de mon appartenance au CAPO Basket ;) ! Merci à Chantal Damia, qui m'a fait confiance pour la mise en œuvre du TP polymère. Et merci à toute l'équipe de l'ENSIL pour leur disponibilité et leurs précieux conseils pour la gestion des TD et TP.

Je remercie également les permanents de l'équipe Matériaux Hautes Performances, Alexandre Maître, Rémy Boulesteix, Nicolas Pradeilles, Olivier Rapaud avec qui j'ai pu interagir au cours de ces années de thèses. J'aurai une attention spéciale pour Yves Champavier, pour son accueil chaleureux perpétuel dans les confins de la fac de Médecine, et ses interprétations de spectre de RMN remarquables J'ai également eu beaucoup de chances de bénéficier des conseils avisés de Solange Degot et Marina Soustre sur mes essais d'analyses thermiques, ainsi que Julie Cornette pour la mise à disposition de tous les spectro IR et du Raman, pour observer mes « poudres noires », Etienne Laborde (Monsieur Carmalim), Marion


BY-NC-ND

Vandehende et Emeline Renaudie (alias le GRAND personnel) ainsi que Richard Maillet et Pierre Carles pour leur aide au quotidien sur les différentes installations du laboratoire.

J'adresse un grand merci à tous les collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ce travail. Mes collègues de bureau Rémy Belon, Lucie Chrétien, Mariana « C'est n'importe quoi ça » Muñoz Hoyos de Caracas contraints de s'adapter à mon humour, et ceux qui ont été dans ce bureau Guillaume D, Lucie N, David P. Je ne peux pas ne pas citer les sparring-partners des pauses belotte, Mathias G, Loïck B et leurs acolytes Daniel O, Mickaël G, ainsi que tous les autres David S, Jospeh D, Julie G, Mirna B, Perrine D, Pierre G, Romain E, Vanessa O, Yoan G, Jayant C ainsi que tous les doctorants contractuels chargés d'enseignement. Un remerciement spécial pour Sébastien Noyau avec qui j'ai passé de longs après-midi au labo RH055 à refaire le monde, chanter, s'amuser de tout et aussi prendre du recul sur nos travaux respectifs !

Un grand merci à tous mes stagiaires : Elodie L, Camille O, Nadia E.F, Morgane D, Jacqueline R, Lucas V, et celles restées plus longtemps Alexandra G et Cassandre P.

Je remercie tout particulièrement le Dr Florian Rejasse avec qui nous nous sommes soutenus mutuellement durant cette période et depuis de nombreuses années auparavant.

Parce qu'il n'y a pas que la vie au labo pour réussir une thèse je remercie la grande famille du CAPO Basket et plus particulièrement Sylvain T, Benoit B et Loic C !! Enfin, j'aurais une pensée particulière pour mes amis, ma famille et Lucie qui m'ont toujours montré un soutien indéfectible durant l'accomplissement de cette thèse.



BY-NC-ND

**Table des matières**

**Introduction générale** ..... 1

**Chapitre I. Etude bibliographique** ..... 7

Introduction ..... 9

I.1. Les carbures des métaux de transition du groupe 4 : ..... 10

I.2. Le carbure de zirconium ..... 12

I.2.1. Les caractéristiques physico-chimiques du carbure de zirconium ..... 12

I.2.2. Comportement à l'oxydation de ZrC ..... 18

I.3. Le carbure de silicium ..... 22

I.3.1. Les propriétés physico-chimiques du carbure de silicium ..... 22

I.3.2. Comportement à l'oxydation de SiC ..... 25

I.4. Les composites dans le système Si/Zr/C ..... 29

I.4.1. Intérêt des composites dans le système Si/Zr/C ..... 29

I.4.2. L'élaboration des composites ZrC-SiC ..... 32

I.4.2.1 Poudres commerciales et obtenues par synthèse sol-gel ..... 33

I.4.2.2 Greffage et voie PDC ..... 33

I.5. La chimie click un concept au service de l'élaboration des matériaux ..... 42

I.5.1. La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen ..... 42

I.5.2. Réaction d'hydrosilylation ..... 46

Conclusion ..... 51

**Chapitre II. Les techniques expérimentales** ..... 55

Introduction ..... 57

II.1. Liste des réactifs et gaz utilisés ..... 57

II.2. Techniques expérimentales de synthèses ..... 58

II.2.1. Montage pour la synthèse des polymères ..... 58

II.2.2. Montages expérimentaux de traitements thermiques ..... 58

II.2.2.1 La pyrolyse en four tubulaire ..... 58

II.2.2.2 Le four V.A.S : ..... 59

II.2.2.3 La spray pyrolyse laser ..... 59

II.2.2.3.1. Le laser $CO_2$ ..... 60

II.2.2.3.2. Le générateur d'aérosol ..... 61

II.2.2.3.3. Les gaz ..... 61



BY-NC-ND

II.2.2.3.4. La pression dans le réacteur ..... 62
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation ..... 62
II.3.1. La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) ..... 62
II.3.2. Mesure des masses molaires moléculaires par diffusion de la lumière multiangle 62
II.3.3. La spectroscopie infrarouge ..... 63
II.3.4. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ..... 64
II.3.4.1 Spectroscopie de RMN du $^{1}H$ et du $^{13}C$ en voie liquide ..... 64
II.3.4.2 Spectroscopie de RMN du $^{13}C$ et du $^{29}Si$ en voie solide ..... 64
II.3.5. Couplage dynamique Rhéomètre / Spectromètre Infrarouge ..... 65
II.3.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) ou à l'analyse thermique différentielle (ATD) ..... 65
II.3.7. La spectrométrie de masse (MS) ..... 66
II.3.8. Diffraction des rayons X (DRX) ..... 66
II.3.9. La spectrométrie photoélectronique X (XPS) ..... 66
II.3.10. Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 67
II.3.11. Microscopie électronique en transmission (MET) ..... 67
**Chapitre III. Synthèse des précurseurs** ..... 69
Introduction ..... 71
III.1. Voie de synthèse N°I : La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal. ..... 73
III.1.1. Le choix des monomères ..... 73
III.1.2. Synthèse et caractérisation des monomères ..... 74
III.1.2.1 Synthèse du bis(azidométhyl)diméthylsilane ..... 74
III.1.2.2 Le 1,4-diéthynylbenzène, un hydrocarbure commercial ..... 76
III.1.2.3 Synthèse et caractérisation de la tripropargylamine ..... 78
III.1.3. Synthèse des polymères par cycloaddition de Huisgen, catalysée par le cuivre .. 81
III.1.3.1 Synthèse d'un polycarbosilane linéaire (P1) ..... 82
III.1.3.2 Synthèse d'un polycarbosilane hyperbranché (P2) ..... 85
III.1.3.3 Vers un système Si/Zr/C, l'incorporation du zirconium au polymère (P3) ... 89
III.1.4. Cycloaddition activée thermiquement – Chimie click sans Cu(I) ..... 94
III.1.4.1 Choix des monomères ..... 94
III.1.4.2 Synthèse en ballon – Caractérisation du polymère P4 ..... 95
III.1.4.3 Synthèse « *in situ* » - Suivi des évolutions chimiques et rhéologiques :..... 98


BY-NC-ND

III.1.4.3.1. Suivi des évolutions chimiques et rhéologiques : ..... 98
III.1.4.3.1.1. Rappels théoriques ..... 98
III.1.4.3.1.2. Suivi de la synthèse de P4 ..... 102
III.1.4.3.2. Influence de la température sur l'avancement de la réaction et l'impact sur le comportement rhéologique ..... 104
III.1.4.3.3. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction ..... 108
III.1.5. Risque chimique ..... 110
III.2. Voie de synthèse N°2 : L'hydrosilylation ..... 110
III.2.1. Choix des monomères ..... 111
III.2.1.1 Caractérisation du diphénylsilane (DPS) ..... 111
III.2.2. Synthèse du polymère par hydrosilylation (P5) ..... 113
III.2.3. Suivi « *In Situ* » des évolutions chimiques ..... 118
III.2.4. Incorporation de l'élément Zr, copolymérisation de type Hydrosilylation et Hydrozirconation (P6) ..... 121
Conclusion ..... 124
**Chapitre IV. Elaboration des composites dans le système Si/Zr/C** ..... 129
Introduction ..... 131
IV.1. Etude des polymères élaborés par la voie de synthèse N°I ..... 131
IV.1.1. Comportement thermique des précurseurs ..... 131
IV.1.1.1 Les polycarbosilanes P1 et P2 ..... 132
IV.1.1.2 Le polymère multiélément P3 ..... 136
IV.1.2. Pyrolyse ..... 139
IV.1.3. Analyse structurale des résidus de pyrolyse ..... 140
IV.1.3.1 Analyse des résidus de pyrolyse C1 et C2 ..... 140
IV.1.3.2 Analyse du résidu de pyrolyse C3 ..... 144
IV.1.4. Comportement thermique de P4 ..... 149
IV.2. Etude des polymères élaborés par la voie de synthèse N°II ..... 150
IV.2.1. Comportement thermique des précurseurs ..... 151
IV.2.1.1 Le polycarbosilane P5 ..... 151
IV.2.1.2 Le polymère multiélément P6 ..... 155
IV.2.2. Pyrolyse : ..... 160
IV.2.3. Analyse des résidus de pyrolyse ..... 160
IV.2.3.1 Le résidu de pyrolyse de P5 ..... 160


BY-NC-ND

IV.2.3.2 Le résidu de pyrolyse de P6 ..... 165
Conclusions ..... 169
**Chapitre V. Optimisation du procédé de spray pyrolyse laser pour la synthèse de poudres fines dans le système Si/Zr/C** ..... 173
Introduction ..... 175
V.1. Rappels bibliographiques : Du précurseur aux poudres ..... 175
V.2. Optimisation des paramètres de synthèse : ..... 179
V.2.1. La mise en forme des précurseurs élaborés selon la voie de synthèse N° I ..... 179
V.2.2. La mise en forme des précurseurs élaborés selon la voie de synthèse N° II ..... 183
Conclusion et perspectives ..... 185
**Conclusion générale** ..... 189
Références bibliographiques ..... 195
Annexes ..... 213
Annexe 1 : Détermination de la quantité de fonctions alcynes terminales dans le mélange de Di- et Tripropargylamine ..... 215
Annexe 2 : Analyse quantitative par la méthode de Rietveld ..... 217


BY-NC-ND

## Liste des abréviations

| *Abbréviation* | *Signification* |
|---|---|
| ATD | Analyse Thermique Différentielle |
| ATG | Analyse ThermoGravimétrique |
| BADS | Bis(azidométhyl)diméthylsilane |
| BCDS | Bis(chlorométhyl)diméthylsilane |
| CCM | Chromatographie sur Couche Mince |
| CuAAC | « Copper(I)-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition »<br>(Cycloaddition entre un azoture et un alcyne, catalysée par le cuivre (I)) |
| DEB | 1,4-Diéthynylbenzène |
| DI | Dipropargylamine |
| DIPEA | *N*,*N*-Diisopropylethylamine |
| DMF | *N*,*N*-Diméthylformamide |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| DSC | « Differential Scanning Calorimetry »<br>(Calorimétrie différentielle à balayage) |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| MET | Microscopie Electronique en Transmission |
| PDC | « Polymer Derived Ceramics »<br>(Céramiques dérivées de polymères) |


BY-NC-ND

| | |
|---|---|
| SAED | « Selected Area Electron Diffraction »<br>(Diffraction des électrons en sélection d'aire) |
| SM | Spectrométrie de masse |
| THF | Tetrahydrofurane |
| TRI | Tripropargylamine |
| UHTCs | « Ultra High-Temperature Ceramics » |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectroscopy<br>(Spectroscopie de Photon électrons X) |
| $ZrCp_2Cl_2$ | Dichlorure de bis(cyclopentadiényl)zirconium (IV) |
| $ZrCp_2H_2$ | Dihydrure de bis(cyclopentadiényl)zirconium (IV)) |


BY-NC-ND

**Table des illustrations**

Figure I.1 : Diagramme de phase binaire du Zr-C (reproduit à partir de [FER95]) ..... 12

Figure I.2 : Structure cristallographique d'une maille de carbure de zirconium ..... 13

Figure I.3 : Variation du paramètre en fonction du rapport C/Zr. [ELL58], [HOU64], [LEV65], [SAR65], [MOR70], [STO73-a] et [STO73-b] ..... 14

Figure I.4 : Diagrammes de phases ternaire Zr-C-O ..... 15

Figure I.5 : Evolution du paramètre de maille de $ZrC_xO_y$ pour différent rapports C/Zr. [OUE74], [CON75] et [BAR86]. ..... 16

Figure I.6 : Variation de la densité de ZrC en fonction du rapport C/Zr. [IKA74], [MOR70], [STO-a] ..... 17

Figure I.7 : Variation de la conductivité thermique de ZrC en fonction du rapport C/Zr. [AVG66], [MOR70], [NES70], [RAD70], [STO73-a] ..... 18

Figure I.8 : Microstructure de ZrC oxydé à 1200°C. [VOI73] ..... 20

Figure I.9 : Etapes de l'oxydation de ZrC ..... 21

Figure I.10 : Diagramme de phases binaire Si-C. [DOL60], [SLA65] et [KAU77] ..... 22

Figure I.11 : Structures cristallines de a) α-SiC et b) β-SiC. [SNE07] ..... 23

Figure I.12 : Empilement d'atomes de Si et C dans SiC. [EKO02] ..... 24

Figure I.13 : Observations MEB de l'oxydation de β-SiC, Référence : (a) ; à 2170 K (b) (oxydation active). [BAL10] ..... 25

Figure I.14 : Les étapes de l'oxydation de SiC ..... 26

Figure I.15 : Cartographie des transitions d'oxydation (repris de [BAL96]). [GUL72], [HIN76], [KEY77], [VAU90] ..... 28

Figure I.16 : Influence de la nature du polytype de SiC sur la température de transition passive/active [BAL96] ..... 29

Figure I.17 : Scénarios possible de l'oxydation de ZrC et d'un composite ZrC/SiC. ..... 31

Figure I.18 : Stratégies d'incorporation d'éléments métalliques du groupe 4 dans des structures polymériques. [BOU15] ..... 34

Figure I.19 : Structure générale des polycarbosilanes [COL10] ..... 35



BY-NC-ND

Figure I.20 : Principales familles de polymères organométalliques siliciés [COL10]..... 35

Figure I.21 : Evolution du monomère à la céramique au cours du cycle thermique d'un polymère précéramique [GRE00] ..... 36

Figure I.22 : Greffage d'une macromolécule à la surface de particules de silice. [HÜB10] ... 38

Figure I.23 : Incorporation du bore à des macromolécules de type silazane. [FUN93]..... 39

Figure I.24 : Réactions mises en jeu lors de la synthèse de polycarbosilanes et polyzirconocarbosilanes (reproduit à partir de [YU12]). ..... 40

Figure I.25 : Synthèse du poly-yne contenant le zirconium et le silicium [CAI13] ..... 41

Figure I.26 : Stratégie de synthèse de polymère multiélement par copolymérisation. ..... 41

Figure I.27 : Caractéristiques d'une réaction de chimie click. ..... 42

Figure I.28 : Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne terminal et un azoture activée thermiquement. [ROS02], [TOR02] ..... 43

Figure I.29 : Mécanisme réactionnel de la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (I) – Mécanisme de Sharpless. [MEL08] ..... 45

Figure I.30 : Schéma de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone, permettant une réaction chimie click. [PAL09] ..... 46

Figure I.31 : Formule chimique du catalyseur de Karstedt ..... 47

Figure I.32 : Mécanismes de Chalk-Harrod et Chalk-Harrod modifiés (cas d'une liaison double) - * étape limitante. [CHA65] ..... 47

Figure I.33 : Synthèse d'hydrosilylation d'un alcène proposé par Maddock et *al.* [MAD09] . 48

Figure I.34 : Synthèse d'un polymère par hydrosilylation proposé par Yu *et al.* ..... 49

Figure I.35 : Produits possibles lors de la réaction d'hydrosilylation d'un alcyne terminal. [OJI98] ..... 49

Figure I.36 : Schéma de la démarche scientifique globale ..... 52

Figure II.1 : Schéma de principe du four tubulaire horizontal de pyrolyse. ..... 59

Figure II.2 : Synoptique du montage expérimental de spray pyrolyse laser. ..... 60

Figure II.3 : Description de la zone d'interaction entre le précurseur et le faisceau laser. (Repris de [PAR11]) ..... 61



BY-NC-ND

Figure II.4 : Schéma de principe du dispositif couplant le rhéomètre et le spectromètre IR. .. 65

Figure III.1 : Schéma des architectures de polymères élaborés par chimie click, où C/H/N sont les éléments présents dans le motif des monomères ; ..... 71

Figure III.2 : Schéma de la démarche PDC couplée à la spray-pyrolyse pour l'élaboration de céramiques composites SiC/ZrC. ..... 72

Figure III.3 : Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire activée thermiquement. ..... 73

Figure III.4 : Monomères sélectionnés ; (a) : BADS ; (b) : DEB ; (c) : TRI. ..... 74

Figure III.5 : Synthèse du bis(azidométhyl)diméthylsilane. ..... 74

Figure III.6 : Spectres de RMN du bis(azidométhyl)diméthylsilane dans le cyclohexane $d^{12}$ ; (a) : Spectre de RMN $^{1}H$ ; (b) : Spectre de RMN $^{13}C$..... 75

Figure III.7 : Spectre IR du bis(azidométhyl)diméthylsilane (BADS). ..... 76

Figure III.8 : Structure du 1,4-diéthynylbenzène. ..... 76

Figure III.9 : Spectres de RMN du 1,4-diéthynylbenzene dans le chloroforme d ; (a) : Spectre de RMN $^{1}H$ ; (b) : Spectre de RMN $^{13}C$..... 77

Figure III.10 : Spectre IR du 1,4-diéthynylbenzène (DEB). ..... 78

Figure III.11 : Synthèse de la tripropargylamine. ..... 79

Figure III.12 : Spectre IR de la tripropargylamine. ..... 79

Figure III.13 : Spectre de RMN $^{1}H$ de la di- et tripropargylamine. ..... 80

Figure III.14: Structure de la dipropargylamine, tripropargylamine et du toluène. ..... 81

Figure III.15 : Synthèse du polycarbosilane linéaire par chimie click - P1. ..... 82

Figure III.16 : Spectre IR de P1 obtenu par chimie click. ..... 83

Figure III.17 : Spectre de RMN $^{1}H$ P1. ..... 84

Figure III.18 : Spectre de RMN $^{29}Si$ en phase solide de P1. Mode CP MAS ..... 84

Figure III.19 : Spectre IR d'un mélange après 18 heures d'activation – Optimisation de la synthèse de P2. ..... 86

Figure III.20 : Synthèse et structure de P2. ..... 86

Figure III.21 : Spectre IR de P2. ..... 87



BY-NC-ND

Figure III.22 : Spectre de RMN $^{1}H$ de P2, dans le DMSO-$d^{6}$. ..... 88

Figure III.23 : Spectre de RMN $^{29}Si$ en phase solide de P2. Mode CP-MAS ..... 88

Figure III.24 : Proposition de fonctionnalisation du $ZrCp_2Cl_2$. ..... 89

Figure III.25 : Synthèse de P3. ..... 90

Figure III.26 : Test de réactivité entre BADS et $ZrCp_2Cl_2$. ..... 91

Figure III.27 : Test de réactivité entre $ZrCp_2Cl_2$ et le mélange DI + TRI. ..... 91

Figure III.28 : Spectre IR de P3. ..... 92

Figure III.29 : Spectre de RMN $^{29}Si$ de P3. Mode CP MAS. ..... 92

Figure III.30 : Réseau organométallique de P3. Interactions Zr-N extra-macromoléculaires. Avec x = 1 ..... 93

Figure III.31 : Réseau organométallique de P3. Interactions Zr-N intra-macromoléculaires. . 93

Figure III.32 : Synthèse du PCS hyperbranché P4 obtenu par polycycloaddition activée thermiquement – P4. b: chaine branchée ; l : chaine linéaire ; t : chaine terminale ; hb : polymère hyperbranché ..... 95

Figure III.33 : Spectres IR du PCS hyperbranché P4, synthèse activée à 90 °C. Courbe en pointillés : Avant réaction ; Courbe en trait plein : Après réaction. ..... 96

Figure III.34 : Spectre 2D-HMQC du PCS hyperbranché P4 . (Synthétisé à 90 °C) ..... 97

Figure III.35 : Spectre de RMN $^{13}C$, en phase solide, de P4. * : bandes de rotation. ..... 98

Figure III.36 : Schéma du modèle de Hooke (ressort) (a) et de Newton (amortisseur) (b). .... 99

Figure III.37 : Spectres IR enregistrés à 5 différents temps représentant l'évolution de bandes caractéristiques C≡C-H (3292 $cm^{-1}$) et C-$H_{triazole}$ (3150 $cm^{-1}$). ..... 102

Figure III.38 : Evolution des modules élastique (G',▫) et visqueux (G",○ ), ainsi que de la viscosité complexe (η*,▲)au cours de la polymérisation à 85°C. Les instants d'acquisition des spectres sont reportés sur le graphique des courbes rhéologique (a à e). ..... 103

Figure III.39 : Courbes d'évolution du taux de conversion de l'azoture, pour différentes températures de synthèse. ..... 104

Figure III.40 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ∇) au cours de la cycloaddition à 85 °C. ..... 105



BY-NC-ND

Figure III.41 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ∇) au cours de la cycloaddition à 90 °C. ..... 106

Figure III.42 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ∇) au cours de la cycloaddition à 95 °C. ..... 106

Figure III.43 : Courbe d'évolution du taux de conversion de l'azoture. ..... 107

Figure III.44 : Cinétiques du premier ordre pour les cycloadditions à 85 °C, 90 °C et 95 °C. ..... 109

Figure III.45 : Tracé d'Arrhenius de $\ln(k_{app})=f(1/T)$, pour la cycloaddition activée thermiquement. ..... 109

Figure III.46 : Schémas généraux des réactions de CuAAC (a) et de l'hydrosilylation sur des alcynes terminaux (b). ..... 111

Figure III.47 : Spectres IR du diphénylsilane stocké dans l'air, (a) : témoin à t=0 ; (b) : à t = 57 h. ..... 112

Figure III.48 : Spectre de RMN $^{1}H$ du diphénylsilane après 57 h à l'air, dans $CDCl_3$..... 113

Figure III.49 : Synthèse et structure envisagée de P5. ..... 114

Figure III.50 : Superpositions des spectres IR ; (a) : DPS ; (b) : DEB ; (c) : P5..... 115

Figure III.51 : Cartographie 2D-HMQC du polycarbosilane par hydrosilylation, dans $CDCl_3$. ..... 116

Figure III.52 : Spectre de RMN $^{1}H$ du polycarbosilane par hydrosilylation. ..... 116

Figure III.53 : Spectre de RMN $^{29}Si$ du polycarbosilane par hydrosilylation. ..... 117

Figure III.54 : Spectres IR au cours des premiers instants de l'hydrosilylation. a : 2’55", b : 5’16", c : 6’31", d : 7’44", e : 9’ et f : 10’14"..... 120

Figure III.55 : Evolution de la viscosité de la solution de toluène et P5 en fonction du taux de cisaillement et de la teneur en polycarbosilane (♦ : 20 g/L ; ■ 100 g/L ; ▲ : 500 g/L)..... 121

Figure III.56 : Synthèse et proposition d’un motif du polymère multiélément P6. ..... 122

Figure III.57 : Spectre de RMN du $^{13}C$ du polymère multiélément P6..... 123

Figure III.58 : Spectre de RMN du $^{29}Si$ du polymère multiélément P6. * : bandes de rotation. ..... 123


BY-NC-ND

Figure III.59 : Bilan expérimental. 126

Figure III.60 : Structure des polymères P1 à P6 127

Figure IV.1 : Motifs des polycarbosilanes P1 et P2. 132

Figure IV.2 : Thermogrammes des polymères P1 et P2. 133

Figure IV.3 : Courbe DSC du polycarbosilane linéaire (P1). 135

Figure IV.4 : Coubre DSC du polycarbosilane hyperbranché (P2). 135

Figure IV.5 : Schéma du mécanisme de céramisation d'un polycarbosilane, exemple de P1. 136

Figure IV.6 : Courbe d'ATG de $ZrCp_2Cl_2$. 137

Figure IV.7 : Structures des précurseurs P2 et P3. 137

Figure IV.8 : Thermogrammes de P2 et P3 et courbe de DSC du polymère P3. 138

Figure IV.9 : Schéma du mécanisme de céramisation du polymère multiélément P3. 139

Figure IV.10 : Cycle de pyrolyse des polymères organométalliques. 140

Figure IV.11 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C1 141

Figure IV.12 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C2 142

Figure IV.13 : Spectre de RMN du $^{29}Si$, en phase solide, de C2. 142

Figure IV.14 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C3 145

Figure IV.15 : Image MEB (détecteur d'électrons secondaires) de la poudre C3 et identification des 3 zones ayant servi pour l'analyse chimique EDS. 145

Figure IV.16 : Spectres d'analyse EDS de la poudre C3 147

Figure IV.17 : Image MEB (détecteur BSE) de la poudre C3. 148

Figure IV.18 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C4. 150

Figure IV.19 : Structures des polycarbosilanes P1 et P5. 151

Figure IV.20 : Courbes ATG et 1ère dérivée de l'ATD du polymère P5. 152

Figure IV.21 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du toluène (♦ M/z = 65 et ▲M/z = 91). 153



BY-NC-ND

Figure IV.22 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection des cycles aromatiques (▲M/z = 77 et ♦ M/z = 51). ..... 154

Figure IV.23 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du méthane (■ M/z = 15)..... 154

Figure IV.24 : Schéma du mécanisme de céramisation du polycarbosilane P5. ..... 155

Figure IV.25 : Thermogrammes de P5 (en pointillés) et P6 (en trait plein), et 1ère dérivée de l'ATD du polymère P6..... 156

Figure IV.26 : Structures des précurseurs P5 et P6. ..... 156

Figure IV.27 : Courbe ATG du $ZrCp_2H_2$. ..... 157

Figure IV.28 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du toluène (▲m/z = 91 et ♦ m/z = 65). ..... 158

Figure IV.29 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection des cycles aromatiques (▲m/z = 77 et ♦ m/z = 51). ..... 159

Figure IV.30 : Courbe d'analyse de spectrométrie de masse, détection du méthane (■ m/z = 15). ..... 159

Figure IV.31: Schéma du mécanisme de céramisation du polycarbosilane P6. ..... 159

Figure IV.32 : Diagrammes DRX des poudres élaborées à 800, 1000, 1200, 1400, 1600 et 1800 °C..... 161

Figure IV.33 : Spectre de RMN du 29Si de C5. ..... 161

Figure IV.34 : Image MET de la poudre C5, pyrolysée à 1400 °C et recuite à 1600 °C. ..... 162

Figure IV.35 : Micrographie Haute-résolution (HR-TEM) d'une particule isolée de SiC. ..... 163

Figure IV.36 : Diagramme de diffraction (SAED) d'une particule isolée (Fig 4.24). ..... 163

Figure IV.37 : Schéma d'une région maclée dans un grain de β-SiC [DOM12]. ..... 164

Figure IV.38 : Spectre XPS du résidu de pyrolyse C5 à 1600 °C. ..... 165

Figure IV.39 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse de C6. ..... 166

Figure IV.40 : Image MEB de C6 (détecteur d'électrons rétrodiffusés) et identification des zones d'analyses EDS. ..... 167


BY-NC-ND

Figure IV.41 : Spectres d'analyses EDS des zones 1 à 4 (Figure IV.35)- * artefact généré par le détecteur. ..... 168

Figure V.1 : Schéma et photo du montage de spray pyrolyse laser. ..... 176

Figure V.2 : Exemple de nanoparticules de $TiO_{2-x}$ - $SiO_2$ synthétisées par spray pyrolyse laser [MAS06]..... 177

Figure V.3 : Schéma du dispositif de génération d'aérosol (Pyrosol). ..... 180

Figure V.4 : Dispositif de spray pyrolyse en four tubulaire horizontal..... 186



BY-NC-ND

**Table des tableaux**

Tableau I.1 : Liste des céramiques non-oxydes dites « UHTCs ». [BAN06], [WUC07] ..... 9

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de ZrC,TiC et HfC [HOL86], [LAN91], [WAT01] et [BAN06]. ..... 11

Tableau I.3 : Comparaison de caractéristiques physico-chimiques de ZrC ..... 17

Tableau I.4 : Evolution du gain de masse après oxydation d'un échantillon massif, densifié ou poreux, à 600°C et 1200°C (palier isotherme de 4 h). [VOI73]..... 19

Tableau I.5 : Valeurs des paramètres de maille de SiC selon la nature du polytype ..... 24

Tableau I.6 : Comparaison des études sur l'oxydation de SiC ..... 27

Tableau I.7 : Caractéristiques de ZrC et SiC dans des conditions d'oxydation ..... 30

Tableau I.8 : Principaux systèmes catalytiques de la cycloaddition de Huisgen. (repris de [MEL08]) ..... 44

Tableau II.1 : Liste des gaz et réactifs utilisés. ..... 58

Tableau III.1 : Indexation des bandes IR du spectre du bis(azidométhyl)diméthylsilane [WAN11]..... 76

Tableau III.2 : Indexation du spectre IR du 1,4-Diethynylbenzène [OIS14], [STU04]..... 78

Tableau III.3 : Indexation du spectre IR de la tripropargylamine. [STU04], [PAL11]..... 80

Tableau III.4 : Données tirées du spectre de RMN $^{1}H$ de la tripropargylamine. ..... 81

Tableau III.5 : Analyse élémentaire du polycarbosilane linéaire. ..... 85

Tableau III.6 : Analyse élémentaire du polycarbosilane hyperbranché P2. ..... 89

Tableau III.7 : Valeurs finales du module visqueux G" et de la viscosité complexe η*..... 108

Tableau III.8 : Evolution de la valeur de $k_{app}$ en fonction de T, et valeur de $E_a$ de la réaction de polycycloaddition. ..... 109

Tableau III.9 : Indexation du spectre IR du diphénylsilane [BOO11] ..... 112

Tableau III.10 : Résultat des mesures de masse molaire..... 118

Tableau III.11 : Composition chimique du polymère P5. ..... 118

Tableau III.12 : Composition chimique du polymère P6. ..... 123



BY-NC-ND

Tableau IV.1 : Energies de liaisons présentes dans les précurseurs P1 à P6. [LUO07]..... 132

Tableau IV.2 : Bilan des analyses élémentaires de C1 et C2. ..... 143

Tableau IV.3 : Bilan de l'analyse élémentaire de C3. ..... 148

Tableau IV.4 : Bilan de l'analyse élémentaire de C5. ..... 165

Tableau IV.5 : 5..... 169

Tableau V.1 : Paramètres de synthèse – Voie N°I –P2. ..... 179

Tableau V.2 : Paramètres de synthèse – Voie N°I : P3. ..... 181

Tableau V.3 : Paramètres de synthèse – Voie N° 1 : P3 ..... 182

Tableau V.4 : Paramètres de synthèses – Voie N°II : P5 ..... 184



BY-NC-ND

# Introduction générale


BY-NC-ND

BY-NC-ND

Les carbures des métaux de transition sont des céramiques caractérisées par une haute réfractairité et de bonnes propriétés thermomécaniques. Dans ce contexte, le carbure de zirconium est un matériau prometteur pour la réalisation de matériaux de structure. Les céramiques à base de carbure de zirconium ne possèdent cependant pas une excellente tenue à l'oxydation. L'ajout d'une phase secondaire telle que le carbure de silicium, permettrait la réalisation de composites SiC/ZrC afin de coupler les propriétés de réfractairité du carbure de zirconium et de tenue à l'oxydation du carbure de silicium.

Toutefois, les propriétés de tels composites dépendent étroitement de l'homogénéité de composition et de microstructure des phases constitutives. Pour accéder à ces caractéristiques, des études ont présenté l'élaboration de composites ZrC/SiC pour lesquels il a été envisagé d'employer des polymères précurseurs de carbure de silicium, greffés à la surface de particules minérales de ZrC. Toutefois il apparaît difficile de contrôler l'interface organique-inorganique afin d'assurer une parfaite homogénéité du composite final. En revanche, la stratégie visant à élaborer des céramiques dérivées de polymère (PDC) reste prometteuse.

Par conséquent, pour contrôler les propriétés finales du matériau composite, une approche PDC permettrait d'accéder à un ordre à l'échelle atomique par rapport à une méthode de mélange de poudres.

Dans ce travail, il a donc été choisi de se concentrer sur le développement de précurseurs organométalliques multiéléments dans le système Si/C/Zr. De plus, afin d'anticiper les contraintes de mises en forme de ces précurseurs et de pouvoir moduler la composition chimique des céramiques finales, diverses architectures de polymères ont été envisagées. Par ailleurs, pour accéder à l'homogénéité de la microstructure du matériau composite final, le procédé de spray pyrolyse laser a été retenu pour synthétiser des poudres fines multiéléments.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique portera sur les caractéristiques des matériaux ZrC et SiC. Cette étape initiale permettra de comprendre la nécessité d'allier le caractère réfractaire du carbure de zirconium à l'aspect passivant à haute température du carbure de silicium. De plus, une revue des méthodes d'élaboration des composites SiC/ZrC déjà existantes sera menées, et elles justifieront la démarche scientifique consistant à préparer des précurseurs mutliéléments contenant les éléments silicium, zirconium et carbone dans une même structure polymérique.

Les moyens techniques mis en œuvres au cours de cette étude seront explicités dans le chapitre II.


BY-NC-ND

Le chapitre III concerne l'étude de la synthèse des différents polymères organométalliques. En outre, le concept de « chimie click » et ses avantages seront décrits, de même que les synthèses basées sur une réaction d'hydrosilylation. Les grandes étapes de synthèse seront explicitées et les produits formés seront, en outre, analysés par spectroscopie de Résonnance Magnétique Nucléaire et InfraRouge. Les stratégies permettant l'incorporation du zirconium dans les réseaux polymériques seront également présentées.

Dans un quatrième chapitre, le comportement thermique des polymères sera étudié, afin de proposer des mécanismes de céramisation. De plus, l'analyse des résidus de pyrolyse par différentes techniques de caractérisation mettra en évidence les céramiques obtenues après le traitement thermique.

Le dernier chapitre fera le bilan des essais de spray pyrolyse, afin d'évaluer la compatibilité des précurseurs originaux avec ce procédé de mise en forme.

Enfin ce manuscrit se termine par une conclusion générale, qui résume les principaux résultats obtenus et ouvre sur les perspectives à donner à ces travaux.


BY-NC-ND

BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Chapitre I. Etude bibliographique


BY-NC-ND

BY-NC-ND

## Introduction

Dans le domaine des matériaux utilisés à haute température et sous conditions sévères d'environnement et de contraintes mécaniques, les céramiques non-oxydes apparaissent comme des matériaux de choix. Leurs champs d'applications sont liés à leur dureté, et à leur ténacité à haute température pour parler de leurs caractéristiques mécaniques. [WAT01] Du point de vue des propriétés thermiques, ces céramiques techniques sont caractérisées par un faible coefficient de dilatation thermique ainsi qu'une conductivité thermique plus ou moins élevée selon la nature du matériau. [HOL86], [LAN91]

Les céramiques non-oxydes, s'avèrent donc prometteuses pour les applications à haute température, puisque l'on en compte près de 300 ayant une température de fusion supérieure à 2000 °C. Le terme UHTCs (Ultra High Temperature Ceramics) a, par la suite, été introduit pour définir les matériaux possédant une température de fusion supérieure à 3000 °C. [WUC07] On en dénombre 11 qui sont répertoriés arbitrairement dans le Tableau I.1.

| *Matériau* | *Température de fusion (°C)* |
|---|---|
| HfC | 3928 |
| C | 3827 |
| TaC | 3800 |
| NbC | 3490 |
| ZrC | 3450 |
| HfN | 3385 |
| $HfB_2$ | 3380 |
| $ZrB_2$ | 3245 |
| TiC | 3067 |
| TaN | 3080 |
| $TaB_2$ | 3040 |

**Tableau I.1 : Liste des céramiques non-oxydes dites « UHTCs ». [BAN06], [WUC07]**

Outre le carbone, le tungstène et le rhénium qui sont des éléments à l'état natif, les UHTCs sont des céramiques non-oxydes de type nitrures, borures et carbures. Le nitrure de silicium a dans un premier temps été retenu pour répondre aux demandes de l'industrie militaire et aéronautique. [BUL83], [BAL99] À haute température et en atmosphère corrosive, les nitrures, tel que le nitrure d'hafnium (HfN), s'oxydent et génèrent des bulles de gaz ($N_{2(g)}$) qui


BY-NC-ND

conduisent à la destruction du matériau. Pour de telles applications, les matériaux ne sont pas seulement soumis à de hautes températures, il leur faut également résister à des atmosphères corrosives. Or, dans les conditions oxydantes, il peut s'avérer difficile de maintenir les propriétés thermomécaniques exceptionnelles de ces matériaux. En effet, les matériaux tels que $HfB_2$ ou $ZrB_2$ présentent l'inconvénient majeur, sous atmosphère oxydante, de former l'oxyde de bore $B_2O_3$, matériau très volatil dès 800 °C. [FAH07] Les travaux de Fahrenholtz *et al.* ont permis de décrire les mécanismes (Eq. I.1 et I.2) et les cinétiques d'oxydation de monolithes denses de $ZrB_2$ et $HfB_2$.

$$ZrB_{2(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = ZrO_{2(s)} + B_2O_{3(l)} \qquad \text{Eq. I.1}$$

$$HfB_{2(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = HfO_{2(s)} + B_2O_{3(l)} \qquad \text{Eq. I.2}$$

La couche d'oxyde de bore ($B_2O_3$) qui se forme est un liquide couvrant l'oxyde ($ZrO_2$ ou $HfO_2$). Il joue un rôle passivant, limitant la diffusion d'oxygène jusqu'à la phase céramique ($ZrB_2$ ou $HfB_2$) et assurant la cohésion du matériau. Cependant, $B_2O_3$ est très volatil dès 700°C. Cette volatilisation s'accélère au-delà de 1200 °C, et devient alors un phénomène problématique, car il n'existe plus de couche protectrice à la surface du matériau. C'est l'oxyde formé ($ZrO_2$ ou $HfO_2$) qui est directement exposé aux conditions sévères d'utilisation, générant un réseau de macrofissures lors de la volatilisation des produits de l'oxydation à l'origine de la destruction du matériau. Ce constat explique que la suite de cette étude bibliographique n'évoquera pas les propriétés des borures.

Après avoir présenté les caractéristiques des carbures des métaux de transition du groupe 4, et justifié l'intérêt d'élaborer des composites à base de carbure de silicium, ce chapitre présentera les différentes voies d'élaboration de ces matériaux composites, notamment en se basant sur la stratégie « Céramiques Dérivées de Polymères ».

## I.1. Les carbures des métaux de transition du groupe 4 :

Parmi les UHTCs, les phases carbures, portées par la recherche de nouveaux matériaux adaptés au domaine de la production d'énergie nucléaire ou de l'aérospatial, sont amplement étudiés. En effet, ils cumulent des propriétés de métaux, comme une haute conductivité thermique, ainsi que des propriétés de céramiques covalentes, à savoir une bonne résistance à la corrosion, un haut point de fusion et d'excellentes propriétés thermomécaniques. [BAN06] On distingue alors les carbures des métaux de transitions du groupe 4 ( TiC, ZrC et HfC), dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le Tableau I.2.


BY-NC-ND

| *Caractéristiques physico-chimiques* | *TiC* | *ZrC* | *HfC* | *SiC* |
|---|---|---|---|---|
| Densité | 4,93 | 6,63 | 12,67 | 3,2 |
| Température de fusion (°C) | 3067 | 3450 | 3928 | |
| Module d'Young (GPa) | 410-510 | 350-440 | 350-510 | 420 |
| Dureté (GPa) | 28-35 | 25,5 | 26,1 | 24,5 |
| Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}.K^{-1}$) | 7,4 | 6,7 | 6,6 | 3 |
| Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | 21 | 20,5 | 20 | 12 |

**Tableau I.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de ZrC,TiC et HfC [HOL86], [LAN91], [WAT01] et [BAN06].**

De plus, ces carbures présentent des propriétés remarquables face aux radiations rencontrées lors d'essais dans des réacteurs à haute température. [KAT13] Récemment, Pellegrino *et al.* ont commenté ce comportement à partir de monocristaux commerciaux de ZrC et TiC irradiés par des ions $Au^{+}$ de 1,2 MeV. [PEL14] Il en ressort que la présence de liaisons covalentes, métalliques et ioniques au sein des céramiques, permet à ces deux matériaux d'accommoder les défauts créés sous l'effet de l'irradiation, empêchant le monocristal de s'amorphiser. Il est ainsi apte à résister à ces conditions extrêmes d'irradiation. Toutefois, nous ne disposons que de peu d'outils de comparaison. Il manque dans la littérature des discussions sur le rôle de la microstructure et de la composition chimique sur le comportement à l'irradiation de ces matériaux.

Par ailleurs, les carbures présentent l'inconvénient de s'oxyder activement lorsqu'ils sont utilisés à haute température en atmosphère corrosive, comme ce peut être le cas sur des engins spatiaux, lors de la propulsion ou au moment du retour dans l'atmosphère. [VOI73] Alors, pour tendre vers des matériaux performants, répondant à la fois aux problématiques posées par les conditions d'utilisation en atmosphères corrosives ou radioactives, et les sollicitations thermomécaniques, la littérature met en évidence l'utilisation de matériaux composites. Ces derniers permettent d'associer de façon synergique les propriétés de plusieurs phases. Les données bibliographiques mettent en évidence que le carbure de silicium a été un des premiers matériaux retenu pour élaborer des composites réfractaires lorsqu'il est associé à une UHTC. [CHI77], [BAL99] Bien qu'il ne soit pas un ultra-réfractaire lui-même, nous verrons par la suite que son comportement à l'oxydation peut justifier ce choix. Pour la suite de cette étude, notre attention se portera plus précisément sur le carbure de zirconium et les composites ZrC/SiC. En


BY-NC-ND

effet, comme évoqué précédemment, ZrC est un matériau résistant aux irradiations, donc prometteur pour des applications dans le domaine de l'énergie nucléaire, et qui possède une densité proche de 6,7 appropriée pour des applications aérospatiales à haute température. [BAL99]

## I.2. Le carbure de zirconium

### I.2.1. Les caractéristiques physico-chimiques du carbure de zirconium

Le carbure de zirconium n'existe pas comme un composé défini ZrC mais comme un composé sous stoechiométrique en carbone $ZrC_x$ (avec x<1). Storms est le premier à avoir décrit un diagramme de phases binaire Zr-C, toutefois la publication de Fernandez Guillermet propose un diagramme de phase de Zr-C modélisé à partir de calculs thermodynamiques (Figure I.1) qui est la référence actuelle. La température de fusion de $ZrC_x$ est maximale, pour la fraction atomique X(C) de 47 %, à 3450 °C. [STO69], [FER95]

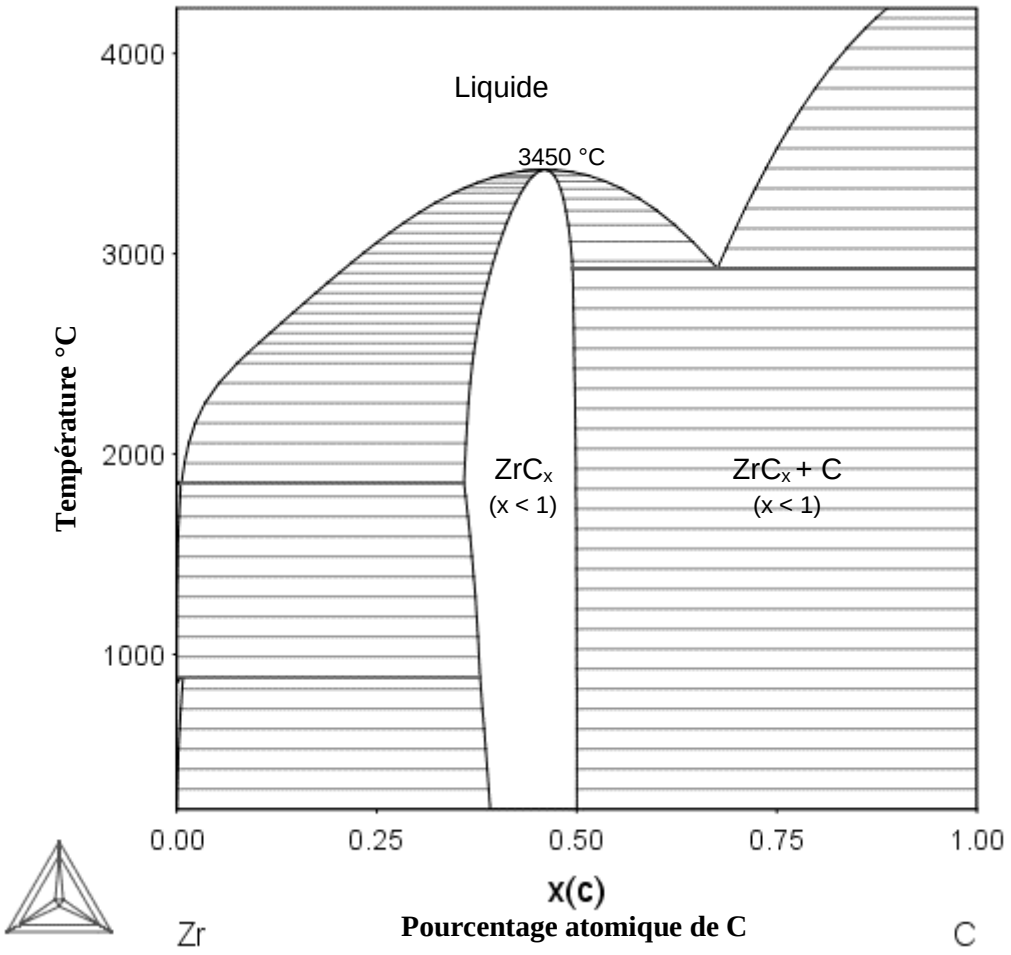



**Figure I.1 : Diagramme de phase binaire du Zr-C (reproduit à partir de [FER95])**


BY-NC-ND

Il apparaît que l'écart à la stœchiométrie, engendre des modifications de la structure du matériau et de sa densité. ZrC est décrit comme une maille cubique à face centrée (type NaCl) d'atomes de zirconium, le carbone occupant les sites octaédriques vacants (Figure I.2). Les atomes sont liés dans la maille par des liaisons iono-covalentes C-Zr d'énergie -1519 kJ/mol, ainsi que par des liaisons métalliques très faibles Zr-Zr. La force de la liaison covalente est décrite comme l'origine principale du comportement thermique et mécanique de ZrC. [KAT13], [PIE96]

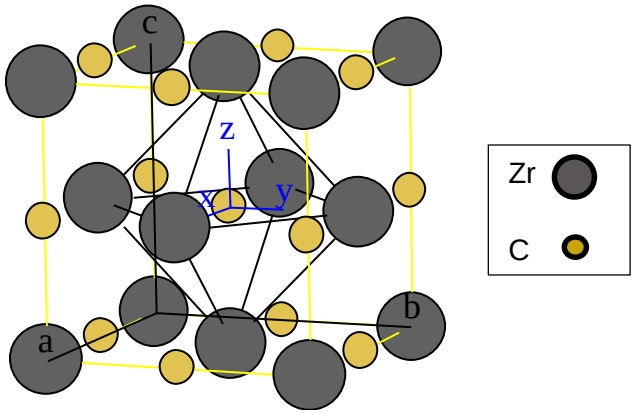



**Figure I.2 : Structure cristallographique d'une maille de carbure de zirconium**

La courbe représentée sur la Figure I.3 illustre l'évolution du paramètre de maille de ZrC en fonction de la composition chimique de la céramique, déterminée par l'affinement du paramètre de maille par DRX. L'allure générale de la courbe indique que ce paramètre tend vers un maximum de 0,4702 nm pour un rapport C/Zr de 0,83 et diminue au-delà de cette composition. Lorsque l'on se place à une composition $ZrC_{0.96}$, la valeur retenue du paramètre de maille est de 0,4698 nm. Au-delà, pour des matériaux riches en carbone, le ratio C/Zr n'influence pas le paramètre de maille. Ainsi, à température ambiante, la structure de ZrC est largement affectée par la teneur en carbone.


BY-NC-ND

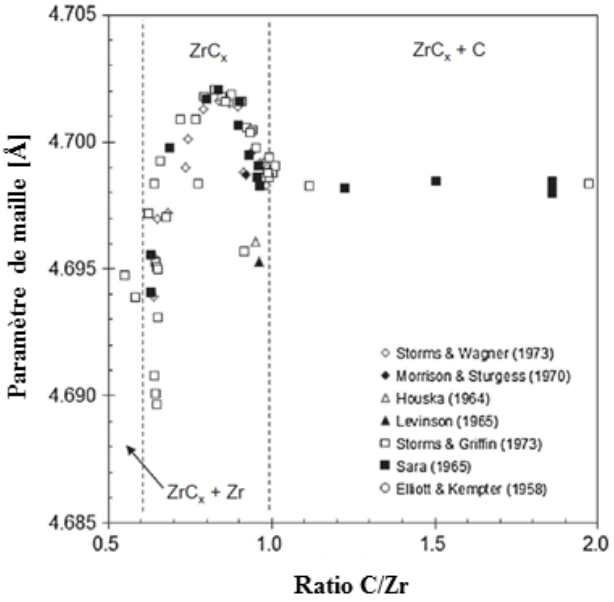



**Figure I.3 : Variation du paramètre en fonction du rapport C/Zr. [ELL58], [HOU64], [LEV65], [SAR65], [MOR70], [STO73-a] et [STO73-b]**

Il est également important de commenter l'importante dispersion des résultats obtenus entre les études pour des compositions identiques. La limite des affinements du paramètre de maille mis en œuvre par DRX n'est pas la seule origine de cette observation. Il est possible que des écarts de composition soient dus à la présence d'impuretés en très faible concentration, altérant le calcul du rapport C/Zr. En effet, les lacunes de C liées à la sous-stœchiométrie de $ZrC_x$ permettent l'insertion d'oxygène ou d'azote dans le sous réseau du carbone diminuant la valeur du paramètre de maille du matériau $ZrC_xO_y$ considéré. On peut noter que la limite de solubilité de l'oxygène dans l'oxycarbure n'est pas clairement définie dans la littérature. Les diagrammes ternaires Zr-C-O nécessitent un travail expérimental ou de modélisation considérable, et notre discussion ne pourra se baser que sur les données d'Ouensanga *et al.*, Barnier *et al.* et plus récemment de Gendre *et al.*, obtenues pour des synthèses d'oxycarbure à partir de zircone, sous des conditions expérimentales différentes (Figure I.4). [OUE74], [BAR86], [GEN11] La température de synthèse (1555 °C, 1750 °C et 2000 °C) et l'atmosphère du four (Ar+CO, ou Ar, ou vide) sont les paramètres ayant varié entre chacune des expériences.


BY-NC-ND

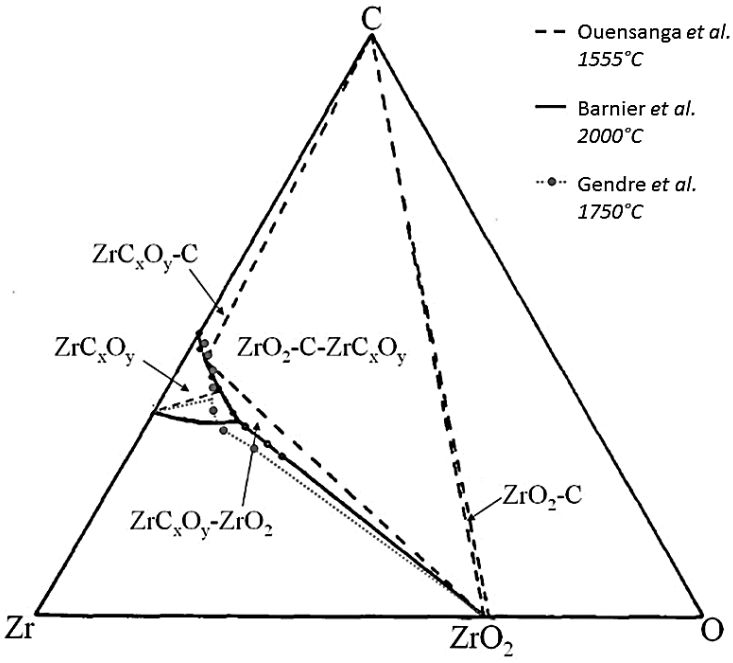



**Figure I.4 : Diagrammes de phases ternaire Zr-C-O**

La Figure I.4 montre que les résultats de ces trois auteurs présentent la même tendance. Le point de désaccord porte sur la limite de solubilité de l'oxygène dans le réseau du carbure. En effet, elle varie avec la température. Selon Ouensanga *et al.*, à 1555°C, la teneur maximale en oxygène est atteinte pour le rapport O/Zr = 0,14, soit la composition d'oxycarbure $ZrC_{0,83}O_{0,14}$ présentant des lacunes de C. A 1750 °C, pour Gendre *et al.*, la limite de solubilité de l'oxygène dans $ZrC_xO_y$ tend vers une composition dont le rapport O/Zr avoisine 0,15-0,20. Enfin, à 2000°C, pour Barnier *et al.*, la limite de solubilité de l'oxygène augmente encore, avec un rapport O/Zr de 0,26, correspondant à la composition d'oxycarbure $ZrC_{0.64}O_{0,26}$, avec un taux de lacunes de C différent du matériau précédent. Ainsi, ce point est complexe à décrire puisque les conditions de synthèses impactent le comportement du matériau. Il apparaît que le réseau de l'oxycarbure n'est pas saturé en carbone et oxygène (*i.e.* O/Zr + C/Zr = 1). Les analyses chimiques de diverses compositions d'oxycarbures $ZrC_xO_y$ étayent cette hypothèse, et il a été remarqué que la proportion de lacunes dans le réseau de l'oxycarbure augmente avec la teneur en oxygène, cependant cette tendance n'est pas interprétée. [GEN10], [DAV13]

Considérant la détermination du paramètre de maille, il apparaît difficile de faire une corrélation entre cette valeur et la composition chimique. Toutefois, pour des échantillons élaborés selon un même protocole, une tendance de l'évolution du paramètre de maille de $ZrC_xO_y$ pour différents rapports C/Zr est proposée (Figure I.5). Plus le matériau est riche en C, plus le paramètre de maille est important. Il s'agit d'une observation cohérente puisque le rayon


BY-NC-ND

atomique du carbone, de l'ordre 70 pm, est plus important que celui de l'oxygène, de l'ordre de 60 pm.

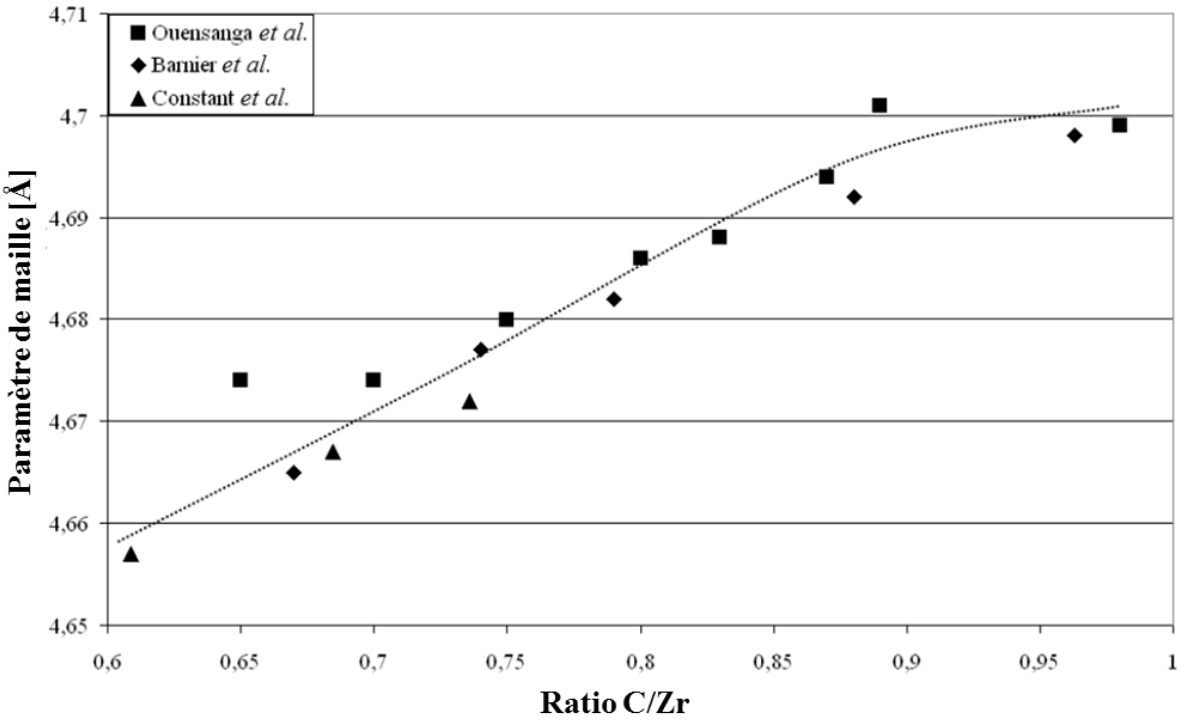



**Figure I.5 : Evolution du paramètre de maille de $ZrC_xO_y$ pour différent rapports C/Zr. [OUE74], [CON75] et [BAR86].**

Enfin, la densité est également impactée par la teneur en carbone du ZrC. Les valeurs exprimées sur la courbe de la Figure I.6 tiennent compte de la porosité des échantillons. L'allure générale de la courbe indique que la densité croît avec le rapport C/Zr. La densité maximale de 6,63 est obtenue pour la composition approchant au mieux la composition stœchiométrique ZrC. Au-delà, pour le rapport C/Zr > 1, l'excès de carbone graphite entraîne la chute de la masse volumique.


BY-NC-ND

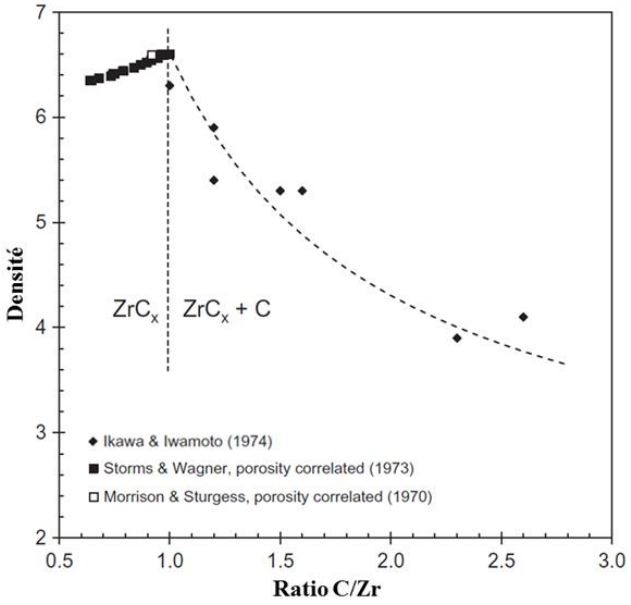



**Figure I.6 : Variation de la densité de ZrC en fonction du rapport C/Zr. [IKA74], [MOR70], [STO-a]**

La composition chimique de ZrC n'est pas le seul paramètre influençant les caractéristiques physico-chimiques du matériau. En outre, à température ambiante, les constantes d'élasticité de ZrC varient certes selon la composition du carbure, mais également en fonction de son procédé d'élaboration et de sa microstructure (Tableau I.3).

| ***Elaboration de ZrC*** | ***C/Zr*** | ***Méthode d'analyse*** | ***E (GPa)*** | ***ν*** | ***G (GPa)*** | ***Référence*** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Monocristal | 0,89 – 0,94 | Résonance acoustique | 406 | 0,187 | 172 | Chang et Graham [CHA66] |
| ZrC densifié par pressage à chaud (HP) à ~3 % de porosité | 0,964 | Résonance acoustique | 388,6 | 0,191 | 162,3 | Brown et Kempter [BRO66] |
| ZrC par HP à 8 % de porosité | 0,95 | Indentation hertzienne | 400 | 0,20 | 167 | Warren [WAR84] |
| ZrC compacté à froid et fritté à 2600 K pendant 2 h sous flux d'argon | 0,96 | Mesure de vitesse sonore | 390 | 0,23 | 158 | Barranov [BAR73] |
| | 0,85 | | 347 | 0,20 | 145 | |
| | 0,80 | | 301 | 0,20 | 125 | |
| | 0,77 | | 282 | 0,21 | 116,5 | |

**Tableau I.3 : Comparaison de caractéristiques physico-chimiques de ZrC**


BY-NC-ND

En s'affranchissant des erreurs, parfois importantes, provenant de la méthode d'analyse mise en œuvre, on peut noter que le module d'Young diminue lorsque la teneur en carbone diminue, c'est-à-dire que l'on s'éloigne de la stœchiométrie de ZrC. En revanche la microstructure ne semble pas altérer significativement le module d'Young. De plus, l'étude en température de Baranov *et al.*, démontre que le module d'Young de ZrC n'évolue que de 380 à 280 GPa entre 25 °C et 2000 °C pour des échantillons exposés à ces températures après avoir été compactés à froid et frittés à 2600 K pendant 2 h sous flux d'argon. Ces auteurs indiquent également que plus la teneur en carbone est élevée dans le carbure, plus ses propriétés se maintiennent lorsque la température est élevée [BAR73].

Par ailleurs, le module d'élasticité diminue légèrement si l'on s'écarte de la stœchiométrie et les variations du coefficient de Poisson (ν) sont minimes.

Enfin, le rapport C/Zr joue également un rôle majeur sur la conductivité thermique de ZrC. La Figure I.7 représente l'évolution de cette caractéristique physique en fonction de la teneur en carbone dans la céramique. La tendance est la même pour les différentes études, puisque l'augmentation de la conductivité thermique est liée à l'augmentation du rapport C/Zr.

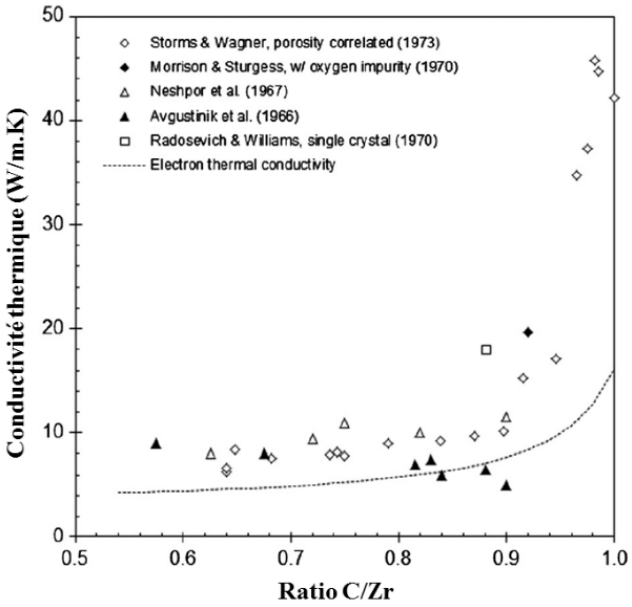



**Figure I.7 : Variation de la conductivité thermique de ZrC en fonction du rapport C/Zr. [AVG66], [MOR70], [NES70], [RAD70], [STO73-a]**

### I.2.2. Comportement à l'oxydation de ZrC

Au même titre que TiC et HfC, ZrC présente une excellente inertie chimique vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Seuls $HNO_3$, HF et quelques acides oxydants sont suffisamment réactifs pour dissoudre ce carbure. Ce paramètre n'est donc pas limitant pour la plupart des utilisations de ce matériau.


BY-NC-ND

En revanche, le comportement à l'oxydation de ZrC est un phénomène difficile à décrire de façon unanime. S'il est admis que ZrC ne s'oxyde pas à température ambiante, les nombreuses conditions expérimentales (T et $P_{O2}$) ainsi que la multitude d'échantillons testés (microstructure, stœchiométrie etc.) ne permettent pas d'extraire un mécanisme prédictif de l'oxydation de ZrC en température. Cependant, en comparant les résultats, il est possible de commenter, à l'échelle macroscopique, le comportement général de ce matériau lorsqu'il est exposé à des conditions extrêmes d'utilisation. La littérature reporte ainsi d'une manière générale que la température, la porosité de l'échantillon, la pression partielle de l'espèce corrosive, la teneur en carbone et la présence d'impuretés sont les paramètres pouvant modifier le mécanisme d'oxydation de ZrC. Le Tableau I.4 récapitule les données de l'étude de Voitovich *et al.* sur des échantillons de ZrC dense ou poreux. [VOI73] Cette étude a été réalisée en exposant ZrC à des paliers isothermes de température d'essai (500 à 1200 °C) sous air. La discussion porte volontairement sur deux températures, 600°C et 1200°C, pour lesquelles le comportement à l'oxydation est extrême. Les résultats obtenus indiquent que la porosité augmente la cinétique d'oxydation dès 600 °C.

| *Température d'oxydation* | *Taux de porosité dans le massif (%)* | *Gain de masse après 4 heures de palier isotherme (mg/cm2)* |
|---|---|---|
| 600 °C | 0 | 4 |
| 600 °C | 10 | 13 |
| 1200 °C | 0 | 52 |
| 1200 °C | 20 | 200 |

**Tableau I.4 : Evolution du gain de masse après oxydation d'un échantillon massif, densifié ou poreux, à 600°C et 1200°C (palier isotherme de 4 h). [VOI73]**

De plus, un mécanisme d'oxydation, basé sur l'observation de la microstructure de ZrC oxydé à 1200°C (Figure I.8), a été proposé pour cet échantillon massif de ZrC. Il conduit à la formation d'une couche mixte de $ZrO_2$ et de carbone libre, ce dernier s'oxydant selon les réactions décrites en équations I.3 et I.4 [VOI73] :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2_{(g)}} = CO_{(g)} \qquad \text{Eq. I.3}$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2_{(g)}} = CO_{2_{(g)}} \qquad \text{Eq. I.4}$$


BY-NC-ND

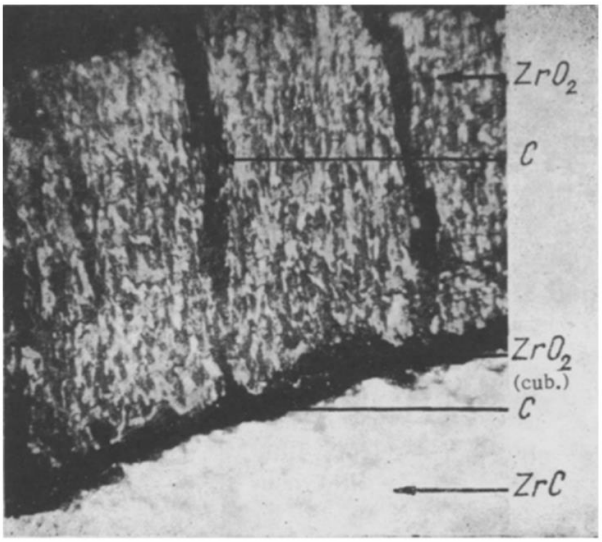



**Figure I.8 : Microstructure de ZrC oxydé à 1200°C. [VOI73]**

Shimada *et al.* ont montré que, lors de recuits sous atmosphère mixte argon-oxygène, pour laquelle la pression partielle d'oxygène était comprise entre 1 et 40 kPa, dans un domaine de températures variant de 600°C à 1200°C, le carbure de zirconium pulvérulent commercial manifestait une sensibilité à l'oxydation. [SHI98] Le suivi du gain de masse du matériau a été évalué par thermogravimétrie couplée à des analyses *in situ* par spectrométrie de masse des gaz produits. Il apparaît alors que ZrC s'oxyde dès une température de 600°C. Il a été proposé la réaction suivante (Eq. I.5) :

$$ZrC_{(s)} + \frac{1-x}{2} O_{2_{(g)}} = ZrC_xO_{1-x_{(s)}} + (1-x)C_{(s)} \qquad \text{Eq. I.5}$$

A ce stade de l'oxydation, il y a formation de l'oxycarbure de zirconium, et la cinétique de réaction est contrôlée à la fois par les réactions aux joints de grains et la diffusion de l'oxygène dans le carbure de zirconium. Ce phénomène correspond à l'étape (b) du schéma illustrant les étapes de l'oxydation de ZrC sur la Figure I.9. Par la suite, sous l'élévation de la température, la couche de surface se transforme en zircone amorphe, et entraîne la précipitation du carbone. L'oxydation est alors contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche amorphe (étape (c) - Figure I.9). Ce phénomène intervient lorsque la concentration en oxygène est supérieure à la limite de solubilité de l'oxygène dans l'oxycarbure de zirconium considéré à l'Eq. I.5 Dès lors, la réaction de l'Eq. I.6 se produit.

$$ZrC_xO_{1-x_{(s)}} + \left(\frac{1+3x}{2}\right) O_{2_{(g)}} = ZrO_{2_{(s)}} + xCO_{2(g)} \qquad \text{Eq. I.6}$$


BY-NC-ND

La température continuant d'augmenter, la phase carbone va permettre la stabilisation de la phase cubique de la zircone qui cristallise progressivement. Le régime d'oxydation est toujours contrôlé par la diffusion de l'oxygène à travers la zircone (étape (d) – Figure I.9). Cette couche demeure stable car peu de dioxyde de carbone se forme. En revanche, à plus haute température, du dioxyde de carbone issu de l'oxydation du carbone est produit en plus grande quantité. Il tend alors à s'échapper par les porosités et microfissures préexistantes. De la zircone monoclinique et tétragonale se forment en surface de la zircone cubique, consommant davantage de ZrC (étape (e) - Figure I.9). Enfin, au-delà de 1200°C, la zircone au contact de ZrC se densifie, tandis que la porosité de l'oxyde en surface s'accroît suite au dégagement de $CO_2$ entraînant la destruction du matériau. La barrière de diffusion que constitue la zircone dense est souvent trop tardivement formée pour permettre la sauvegarde de l'échantillon.

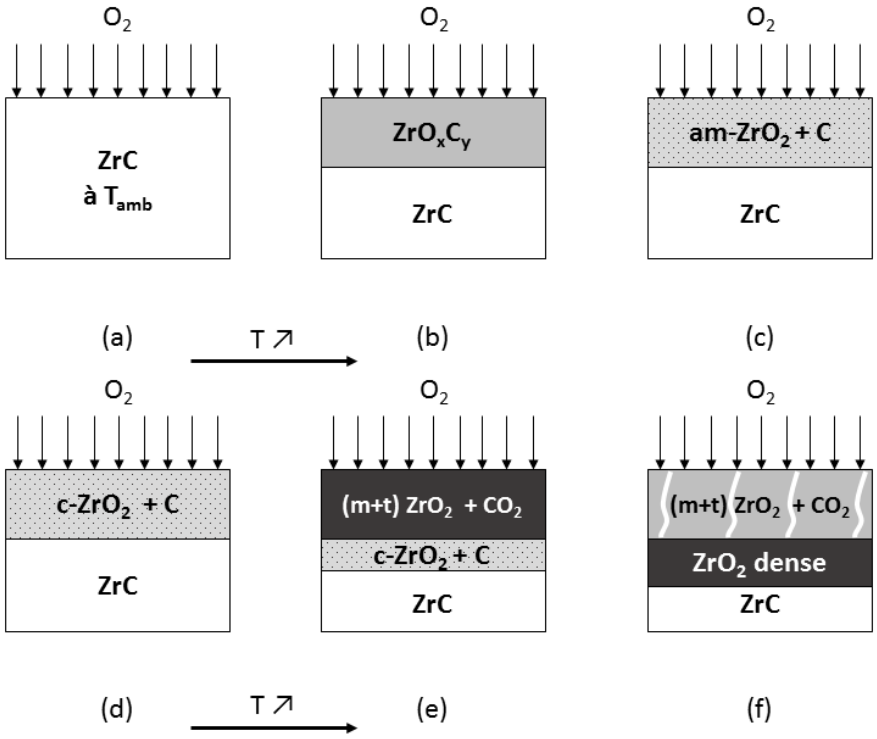



**Figure I.9 : Etapes de l'oxydation de ZrC**

ZrC présente donc de nombreux avantages tels que son inertie aux irradiations et aux attaques chimiques. Sa faible densité en fait un matériau de choix parmi les UHTCs pour être un matériau de structure sur des pièces exposés à des hautes températures dans l'aéronautique par exemple. Enfin, malgré le soin qui peut être apporté lors de sa synthèse, ZrC reste sensible à l'oxydation. Pour envisager de rehausser sa température d'utilisation dans des conditions corrosives, *i.e.* supérieure à 500°C, la voie composite semble la plus prometteuse. En outre,


BY-NC-ND

connu pour être un matériau réfractaire ayant un régime d'oxydation passivant, le carbure de silicium pourrait être un candidat prometteur.

## I.3. Le carbure de silicium

### I.3.1. Les propriétés physico-chimiques du carbure de silicium

Alors que le carbure de zirconium n'existe pas comme composé défini, l'observation du diagramme de phase binaire Si-C (Figure I.10) révèle que le carbure de silicium est un composé défini. Le carbure de silicium apparaît comme un matériau disposant de propriétés thermomécaniques proches de celles du carbure de zirconium, notamment en raison de ses liaisons covalentes. De nombreuses études ont démontré que SiC pouvait être un matériau de choix pour des applications à haute température car il conserve ces propriétés physico-chimiques sous des conditions sévères de température et en atmosphère oxydante. On remarque sur le diagramme de phase binaire Si-C à pression atmosphérique, en Figure I.10, qu'il n'existe pas de phase liquide de SiC. Ce matériau se décompose en vapeur de Si, entraînant la formation de carbone graphite. Le diagramme binaire Si-C montre trois résultats proposés par (a) : R.T. Dollof, (b) : R.I. Scace et G.A. Slack et calculée par (c) : L. Kaufman. [DOL60], [SLA65], [KAU77] Le diagramme de la Figure I.10-b fait désormais état de référence.

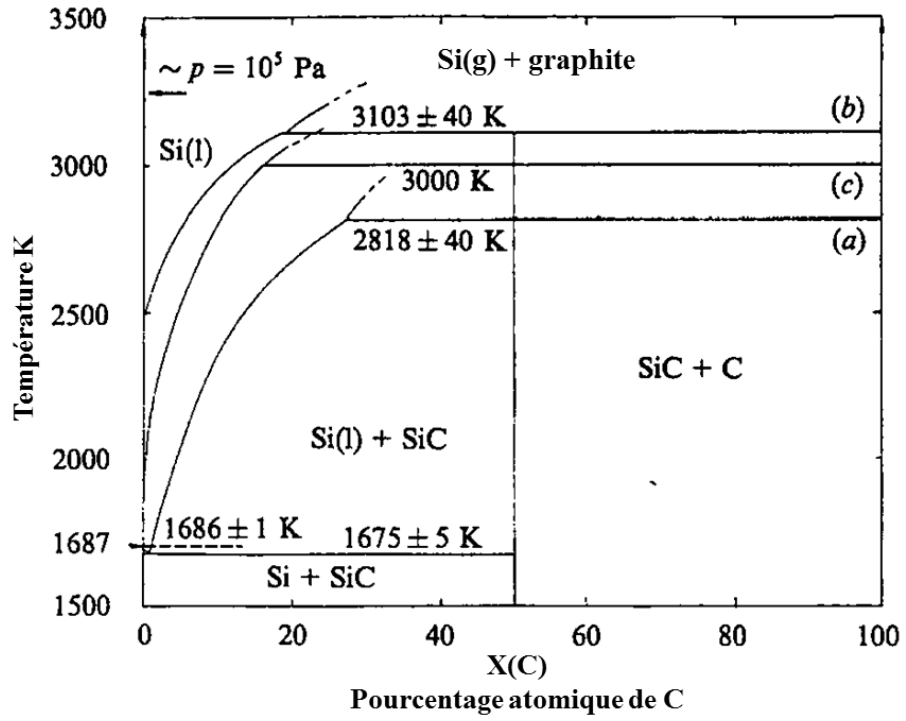



**Figure I.10 : Diagramme de phases binaire Si-C. [DOL60], [SLA65] et [KAU77]**

L'hybridation $sp^3$ des orbitales atomiques explique que SiC cristallise en structures construites à partir d'enchainements aléatoires de tétraèdres $SiC_4$ ou $Si_4C$. Les plans de


BY-NC-ND

tétraèdres constituent des couches superposées dont l'orientation peut être parallèle ou antiparallèle. Par conséquent, les séquences d'empilement sont si nombreuses que l'on suppose que près de 2000 variétés de SiC existent. [SNE07]

Cependant, les deux polytypes α-SiC et β-SiC sont les plus fréquemment rencontrés (Figure I.11). Le polytype α-SiC existe sous deux variétés allotropiques de forme hexagonale (6H, 4H ou 2H) ou rhomboédrique. Le polytype β-SiC (3C) n'est stable qu'à basse température, et cristallise sous forme cubique à face centrée. Il se transforme en phase 6H pour une température voisine de 1800°C puis en 4H à 1900°C. Ces températures de transition peuvent varier selon les impuretés, l'atmosphère et les conditions de pression.

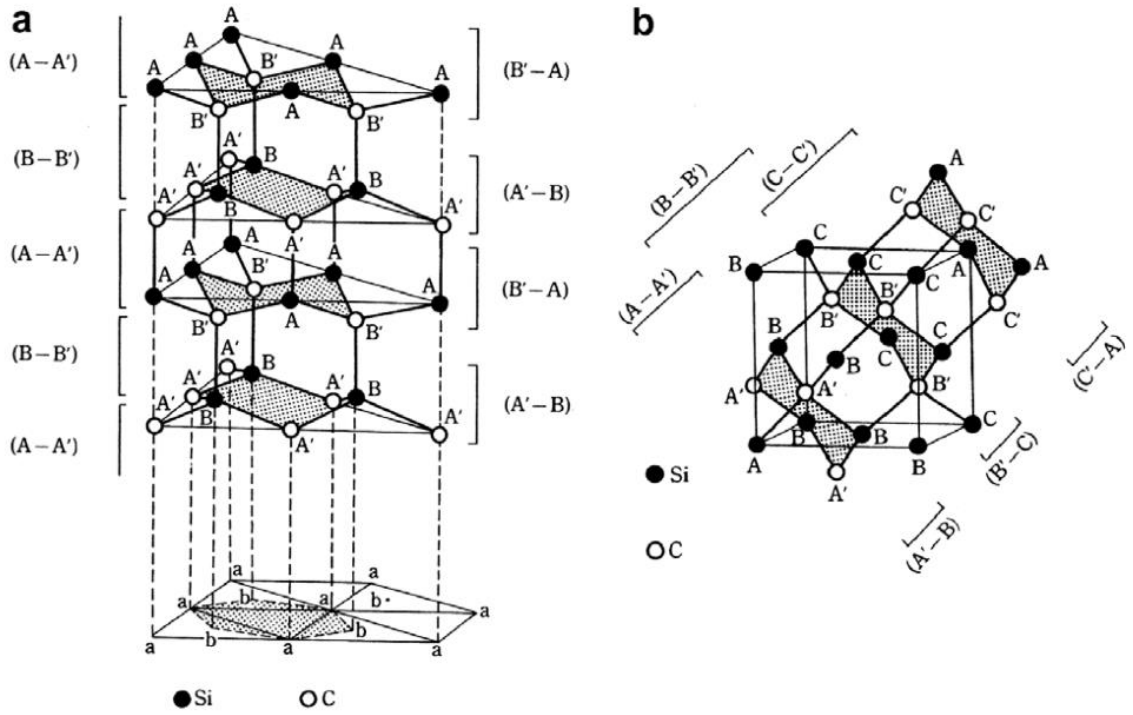



**Figure I.11 : Structures cristallines de a) α-SiC et b) β-SiC. [SNE07]**

Comme le montre la représentation schématique de la Figure I.12, l'empilement de deux bicouches entraîne une période de 0,25 nm entre deux couches d'atomes de même nature.


BY-NC-ND

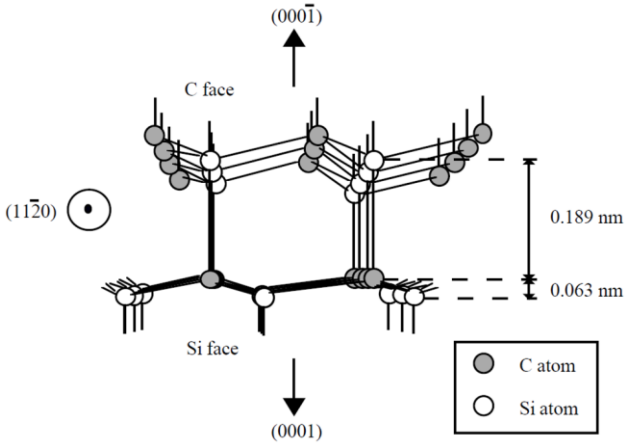



**Figure I.12 : Empilement d'atomes de Si et C dans SiC. [EKO02]**

Par conséquent, il est possible de définir dans le Tableau I.5 les paramètres de mailles cristallines des polytypes cités précédemment.

| *Polytype* | *a (nm)* | *c (nm)* |
|---|---|---|
| 3C | 0,43 | |
| 2H | 0,31 | 0,5 |
| 4H | 0,31 | 1 |
| 6H | 0,31 | 1,5 |

**Tableau I.5 : Valeurs des paramètres de maille de SiC selon la nature du polytype**

Les propriétés mécaniques du carbure de silicium expliquent son utilisation dans de nombreux domaines industriels. Sa dureté, que seuls le diamant et le nitrure de bore (sous sa variété cubique) dépassent, est proche de 10 sur l'échelle de Mohs. Par ailleurs son module d'Young à température ambiante varie de 382 GPa pour le 3C-SiC à 402 GPa pour le 6H-SiC. Par conséquent SiC est très utile pour durcir des outils de coupe ou d'abrasion. Il présente également une bonne inertie face aux attaques chimiques par des solutions acides ou basiques à température ambiante. [SNE07] D'autre part, la mise en évidence de ses propriétés physiques a fait de SiC un matériau semi-conducteur de choix pour des applications optique et optoélectroniques. [WIL06] Plus récemment, il est considéré pour l'élaboration de gaines de combustibles nucléaires par l'étude et la compréhension de son comportement sous irradiation. Enfin, pour des applications à haute température en atmosphère corrosive, dans le secteur de l'aéronautique et du spatial, le facteur qui prime est la résistance de SiC aux atmosphères oxydantes. [HIN13]


BY-NC-ND

### I.3.2. Comportement à l'oxydation de SiC

Le carbure de silicium présente un comportement différent de celui du carbure de zirconium lorsqu'il est exposé à des conditions sévères d'utilisation. En effet il a la particularité d'avoir deux régimes d'oxydation dépendant à la fois de la microstructure de l'échantillon et des conditions environnementales. [HIN76], [GUL72], [HEU90], [VAU90] [BAL92], [BAL96], [JAC10], [HAR13], [JAC13].

Pour des gammes de températures élevées, *i.e* supérieures à 1600°C et de faibles pressions partielles d'oxygène, inférieures à 0,2 bar, on parle d'oxydation active du carbure de silicium qui s'exprime, selon la relation suivante (Eq. I.7) :

$$SiC_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{(g)} + CO_{(g)} \qquad \text{Eq. I.7}$$

Dans ces conditions, l'étude du comportement à l'oxydation du carbure de silicium en régime d'oxydation actif permet de mettre en évidence que le matériau est rapidement dégradé suite à sa consommation sous forme d'espèces gazeuses $SiO_{(g)}$ et $CO_{(g)}$ (Figure I.13 –b). [ECK08]

En revanche, la passivation de SiC peut être atteinte pour des températures comprises entre 1000 et 1600°C, et pour des pressions partielles d'oxygène élevées allant de 0,2 à 1 bar. L'équilibre qui est alors suivi s'écrit selon la relation suivante (Eq. I.8) :

$$SiC_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = SiO_{2(s)} + CO_{(g)} \qquad \text{Eq. I.8}$$

L'oxyde $SiO_2$ est formé par germination d'îlots de silice à la surface de SiC, suivi de leur croissance. Les observations MEB de la Figure I.13 illustrent l'évolution de β-SiC dans le cas de l'oxydation passive ou active. [BAL10]

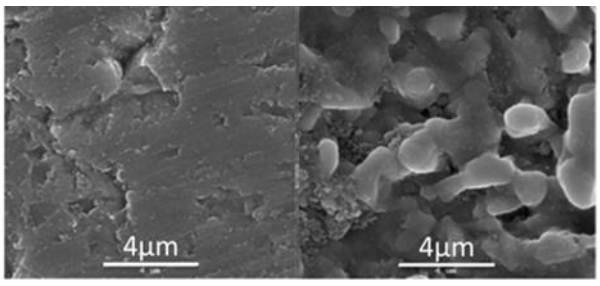



**Figure I.13 : Observations MEB de l'oxydation de β-SiC, Référence : (a) ; à 2170 K (b) (oxydation active). [BAL10]**

Le régime d'oxydation passif permet donc la formation d'une couche de silice protectrice à la surface de SiC (Figure I.13 - a). Cette couche de $SiO_2$ diminue la cinétique d'oxydation et protège le matériau d'une oxydation plus importante. [LIN00] Cette cinétique suit une loi de type Arrhenius, en fonction de la température, qui est dépendante de la vitesse


BY-NC-ND

de diffusion de l'oxygène à travers la couche de silice. Ainsi, la couche de silice s'épaississant au cours du temps, la diffusion de l'oxygène est de plus en plus ralentie et la vitesse d'oxydation de SiC finit par être quasiment nulle. [MAC99]

Les 6 étapes successives menant à la passivation peuvent être résumées à la Figure I.14:

1 : La diffusion de l'oxygène moléculaire dans la phase gazeuse jusqu'à la surface de l'échantillon.

2 : L'adsorption de l'oxygène en surface de l'échantillon. Avec l'avancement du phénomène d'oxydation cette couche évolue, à l'instant initial il s'agit de SiC, puis la surface devient majoritairement constituée de $SiO_2$.

3 : La diffusion de l'oxyde à travers la couche d'oxyde $SiO_2$ vers la surface de SiC.

4 : La réaction d'oxydation à l'interface interne entre SiC et $SiO_2$.

5 : La diffusion du CO formé à travers $SiO_2$ vers l'extérieur.

6 : La désorption de CO.

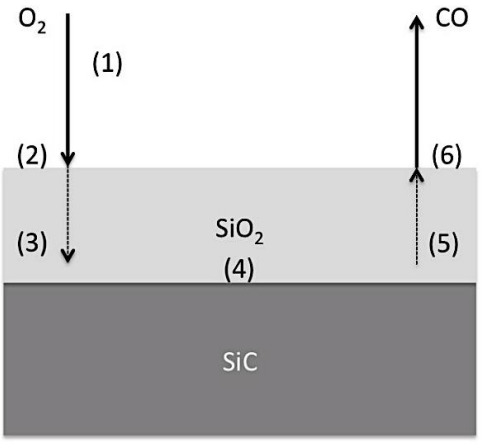



**Figure I.14 : Les étapes de l'oxydation de SiC**

D'un point de vue cinétique, l'étape limitante de l'oxydation du carbure de silicium peut varier selon les conditions expérimentales. La diffusion du CO produit dans la couche de $SiO_2$ (5) est considérée comme très rapide par rapport à l'étape de diffusion de l'oxygène vers le substrat (3). Par conséquent, ce sont les étapes (3) et (4) qui peuvent être limitantes selon l'épaisseur de la couche d'oxyde. Si cette couche est de faible épaisseur, alors la diffusion de l'oxygène est rapide et la réaction d'oxydation à l'interface $SiC/SiO_2$ (4) est limitante. Au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation, l'étape limitante devient la diffusion de l'oxygène, l'étape (3).

De nombreuses études ont été menées sur ces deux mécanismes d'oxydation du carbure de silicium dont l'enjeu est de déterminer les conditions de transition entre les deux modes


BY-NC-ND

d'oxydation. Les résultats de la bibliographie sont assez dispersés du fait d'une large gamme de conditions opératoires. Plus particulièrement, le choix des polytypes de SiC étudiés, la nature et la teneur d'éventuels additifs, la microstructure des échantillons (*e.g.* la taille des grains et le taux de porosité), la composition et le débit de gaz réactif, et enfin les pressions totale et partielles en $O_2$, sont autant de paramètres qui semblent varier d'une étude à l'autre. Le Tableau I.6 permet de comparer les études qui font références pour des mécanismes d'oxydation, où l'oxygène moléculaire est l'espèce oxydante.

| *Matériau* | *Gaz* | *Méthode* | *Mécanisme d'oxydation proposé* | *Auteur* |
|---|---|---|---|---|
| Si | $O_2$/He | Théorique | $Si_{(s)} + SiO_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} = SiO_{2\,(s)}$<br>$SiO_{2\,(s)} = SiO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$ | Wagner [WAG58] |
| Si | | Théorique | $Si_{(g)} + O_2 = SiO_{2(brouillard)}$ | Turkdogan *et al.* [TUR63] |
| Si, SiC | | Théorique | $SiC_{(s)} + 2SiO_{2(s)} = 3SiO_{(s)} + CO_{(g)}$<br>$2SiC_{(s)} + SiO_{2(s)} = 3Si_{(s)} + 2CO_{(g)}$ | Gulbransen *et al.* [GUL72] |
| SiC | | Théorique | $SiC_{(s)} + 2SiO_{2(s)} = 3SiO_{(s)} + CO_{(g)}$ | Singhal [SIN76] |
| Si, SiC | | T fixée, P($O_2$) variable | $SiO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = SiO_{2(brouillard)}$ | Hinze et Graham [HIN76] |
| α-SiC | Air $P_{réduite}$ | Cartographie | Réactions simultanées :<br>$SiC_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = SiO_{2(g)} + CO_{(g)}$<br>$SiC_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{(s)} + CO_{(g)}$ | Balat [BAL92], [BAL96] |
| SiC | Ar/O2 | T fixée P($O_2$) variable | Formation de bulles dans SiO2 :<br>$SiC_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = SiO_{(s)} + C_{(s)}$<br>$SiC_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{(s)} + CO_{(g)}$<br>$SiC_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = Si_{(s)} + CO_{(g)}$ | Schneider [SCH98] |

**Tableau I.6 : Comparaison des études sur l'oxydation de SiC**

La plupart des analyses apportées par ces auteurs se réfère au modèle diffusionnel de Wagner sur le silicium, ainsi que sur la théorie de Turkdogan portant sur la vaporisation des métaux. [WAG58], [TUR63] Les travaux de Hinze et Graham aboutissent à l'expression (Eq. I.9) permettant de déterminer la pression partielle d'oxygène de transition active/passive basée sur le modèle de Wagner. [HIN76]


BY-NC-ND

$$P_{O_2}^{active/passive} = \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}} . P_{SiO}^{éq.} \quad \text{Eq. I.9}$$

où $D_{SiO}$ et $D_{O_2}$ sont les coefficients de diffusion des espèces $SiO_{(g)}$ et $O_{2(g)}$ dans la phase gazeuse, et $P_{SiO}^{éq.}$ est la pression d'équilibre de $SiO_{(g)}$.

Les domaines d'oxydation active et passive décelés par ces différentes études sont représentés sur des diagrammes dits « diagramme de transitions » (Figure I.15). L'importante dispersion des résultats s'explique par l'influence des conditions expérimentales, des dispositifs d'analyse et de la nature des échantillons sur la mesure effectuée.

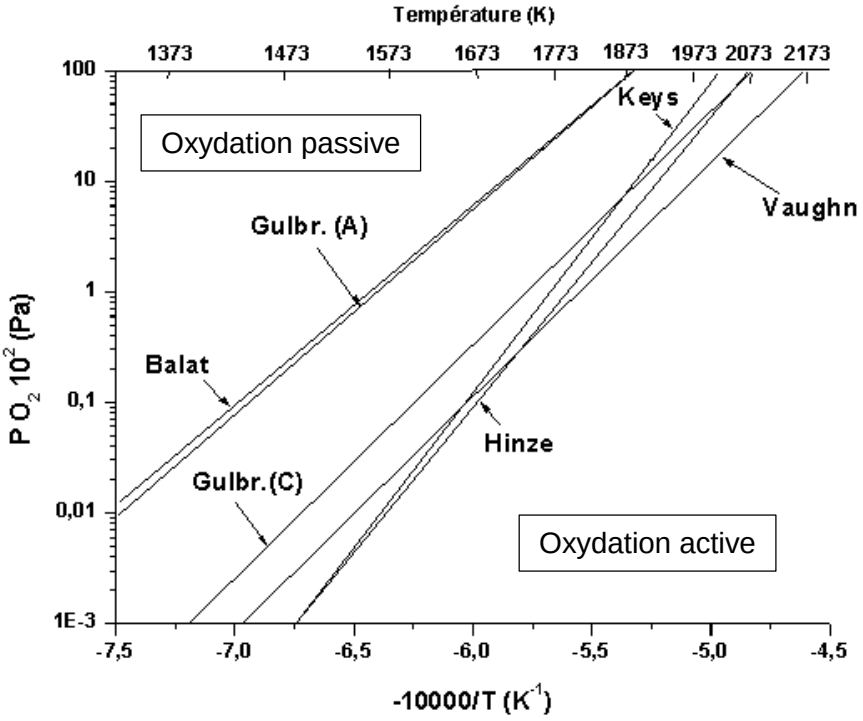



**Figure I.15 : Cartographie des transitions d'oxydation (repris de [BAL96]). [GUL72], [HIN76], [KEY77], [VAU90]**

Les études de Vaughn et Schneider, faites avec des débits gazeux élevés montrent que cette condition expérimentale favorise l'oxydation passive du SiC, en déplaçant la frontière actif/passif vers les faibles pressions d'oxygène. [VAU90], [SCH98] Il doit également être remarqué que les pentes des droites de transition sont presque identiques, leur décalage provient essentiellement des difficultés rencontrées par les auteurs à intégrer dans les calculs les impuretés et la variété de SiC.

Une dernière précision peut être apportée sur les différences de comportement selon la nature du SiC. La Figure I.16 compare la transition passive/active pour des variétés β-SiC et α-


BY-NC-ND

SiC. Cette étude témoigne qu'à basse pression et basse température, c'est la variété β-SiC qui change de régime d'oxydation le plus facilement. Cependant ce comportement s'inverse lorsque les conditions évoluent vers un environnement où P $O_2$ > 0,1 mbar et T > 1750 K (soit 1477 °C), c'est la variété α-SiC qui présente la transition passive/active la plus précoce. Cependant les auteurs n'apportent pas d'explication à ce phénomène.

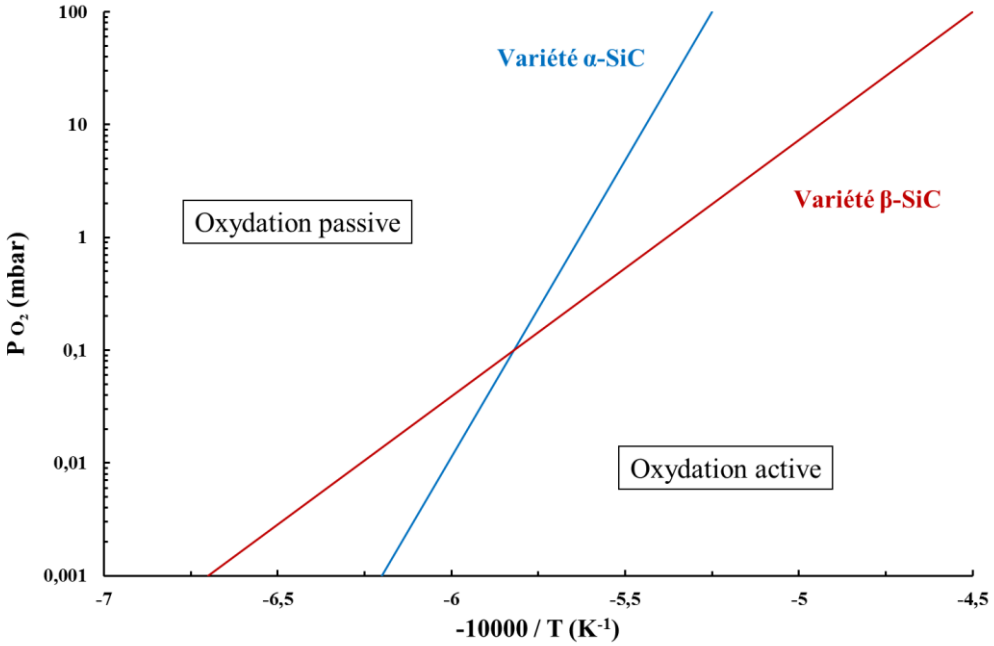



**Figure I.16 : Influence de la nature du polytype de SiC sur la température de transition passive/active [BAL96]**

Le carbure de silicium apparaît donc comme un matériau plus résistant à l'oxydation que le carbure de zirconium. La description de ces deux matériaux pris séparément conduit à s'interroger sur les propriétés que pourrait avoir un composite ZrC/SiC. Nous verrons dans la suite de cette étude bibliographique que les atouts du carbure de silicium vis-à-vis de l'oxydation ont conduit à son utilisation comme matériau de renfort dans plusieurs systèmes céramiques. Toutefois, pour une optimisation des propriétés du composite ZrC/SiC, un soin particulier devra être apporté à son élaboration afin d'atteindre une excellente homogénéité en composition et en répartition des deux phases carbures.

## I.4. Les composites dans le système Si/Zr/C

### I.4.1. Intérêt des composites dans le système Si/Zr/C

Comme évoqué précédemment, la résistance à l'oxydation est un point clé du développement des matériaux UHTCs. En outre, les applications du carbure de zirconium, sous la forme de monolithe, sont limitées en raison de la dégradation de ses propriétés mécaniques


BY-NC-ND

à haute température lorsqu'il s'oxyde. L'étude bibliographique des composites à base de matériaux UHTCs illustre que pour résoudre ce problème, l'introduction de SiC de manière homogène dans la matrice des UHTCs permettrait de former une couche de $SiO_2$ qui, selon les conditions d'utilisation préalablement décrites, serait protectrice. [MA09], [LI09], [MA14]

Le composite ZrC-SiC visé au cours des prochains travaux serait donc composé de deux phases carbure aux comportements certes différents lorsqu'ils sont soumis à des conditions d'oxydation, mais qui restent très complémentaires comme le rapporte le Tableau I.7.

| ***Nature des phases*** | ***$ZrC_x$*** | ***SiC*** |
|---|---|---|
| Régime d'oxydation | Active | Active ou Passive |
| Température d'oxydation passive (°C) | Aucune | Jusqu'à 1900 °C pour $P_{O2}$ = 100 mbar |
| Température d'oxydation active (°C) | Dès 500 °C | Dès 1200 °C pour $P_{O2}$ = 0,001 mbar |
| Produit de l'oxydation passive | Aucun | $SiO_{2(s)}$ |
| Produit(s) de l'oxydation active | $ZrO_2 + C_{libre}$ | $SiO_{(g)} + CO_{(g)}$ |
| Propriétés principales de la couche d'oxyde | - Formation d'une barrière thermique<br>- Oxyde poreux et peu adhérent | - Oxyde couvrant (passivation)<br>- Oxyde sensible à la vapeur d'eau et formation d'un oxyde gazeux en oxydation active |

**Tableau I.7 : Caractéristiques de ZrC et SiC dans des conditions d'oxydation**

La représentation schématique sur la Figure I.17 présente l'oxydation du ZrC, confrontée au scénario envisagé de l'oxydation d'un composite SiC/ZrC. L'homogénéité de la répartition des particules de SiC et de ZrC permettrait d'améliorer le comportement à l'oxydation du composite. La formation de la couche de silice amorphe, lorsque l'oxydation de SiC est passive, permettrait de limiter la formation d'îlots de zircone qui sont à l'origine de la dégradation de la céramique. Ce mécanisme d'oxydation également sur la très bonne homogénéité du matériau et une bonne répartition des phases SiC et ZrC. Il est imaginé en tenant compte de la faible viscosité du verre $SiO_2$ qui pourrait s'écouler dans les fissures générées par l'oxydation de ZrC (cf. mécanisme d'oxydation de ZrC Figure I.9), et rendre passive l'oxydation du composite.


BY-NC-ND

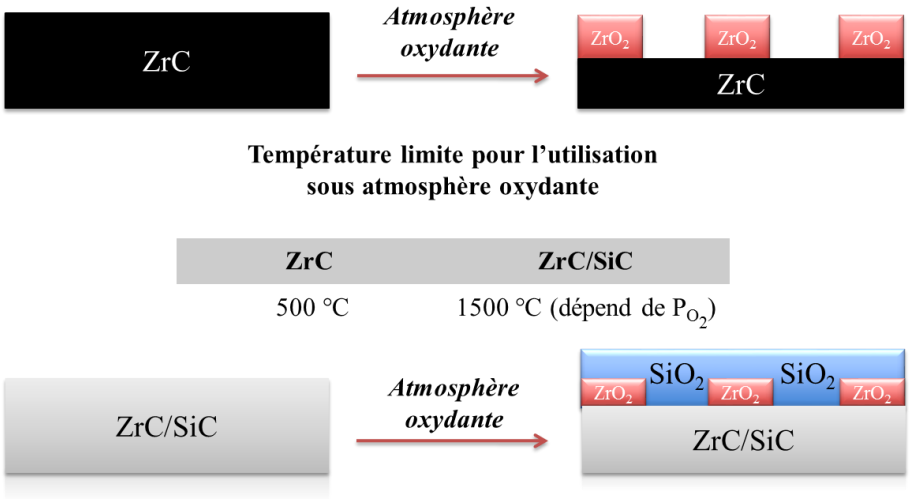



**Figure I.17 : Scénarios possible de l'oxydation de ZrC et d'un composite ZrC/SiC.**

Pour appréhender l'impact sur le comportement à l'oxydation de SiC dans des matériaux composites, il faut élargir le champ d'étude à d'autres composites à base de carbures de silicium. Ainsi, concernant des composites $ZrB_2$-SiC, il a été observé, au cours de l'oxydation, la formation d'une couche de silice stable pour des températures inférieures à 1800 °C. Puis, au-delà de 1700 °C, la couche de silice ne présente plus son caractère protecteur. [HU09] Toutefois la discussion des résultats n'indique pas quel pourrait être l'effet d'une modulation de la teneur en SiC dans le matériau.

Concernant des matériaux composites de type $HfB_2$-SiC, Monteverde *et al.* ont également démontré l'influence du carbure de silicium sur la résistance à l'oxydation des composites étudiés. [MON04] Au-delà de 1400 °C ces matériaux restent stables au cours des analyses thermogravimétriques. Ce résultat remarquable est attribué au caractère passivant de la couche de silice qui se forme dans les conditions étudiées, et qui permet en plus de générer une phase vitreuse borosilicatée protectrice en surface de l'échantillon.

La plupart des études traitent uniquement de l'impact de SiC sur la densification des composites ZrC-SiC. Les travaux de Zhao révèlent une meilleure densification du composite ZrC - SiC (20 %vol.), cependant il s'agit d'un mélange de poudre ZrC, Si et C, et non d'un composite obtenu directement par le mélange de poudres SiC et ZrC. [ZHA11-a] Par ailleurs, cette même équipe de recherche a proposé des résultats de densification supérieurs à 96,1 % à basse température, *i.e* 1800 °C, par un procédé de frittage SPS d'un composite ZrC - SiC (30 %vol.) sans présenter de résultats de référence pour ZrC seul. [ZHA11-b] Ces études n'apportent pas d'informations complémentaires sur le comportement à l'oxydation des composites ZrC/SiC.


BY-NC-ND

Par la suite, les travaux menés au laboratoire SPCTS lors de la thèse de David Pizon ont porté sur des composites SiC-ZrC élaborés selon à partir d'un procédé « Polymer derived ceramics » (PDC), *i.e.* céramiques dérivées de polymère mélangé à une poudre de ZrC. [PIZ14] Par cette méthode, il est possible de moduler la charge en SiC, générée par un polycarbosilane commercial, de 10 %m à 40 %m. [LUC14] Les premières observations ont indiqué que pour une teneur de 20% en masse de SiC, le matériau présentait une densité relative maximale de 99 %, après frittage SPS sous vide à 2000 °C et 50 MPa. Le composite final voit ses propriétés mécaniques s'accroître. En effet les mesures ultrasoniques et de nanoindentation dynamique ont révélé une augmentation des modules d'Young (jusqu'à 451 GPa) et de contrainte à la rupture (jusqu'à 179 GPa), ainsi que de la dureté (22 GPa). La caractérisation du comportement à l'oxydation de ces composites a été détaillée et a mis en évidence que la teneur en SiC devait être choisie en fonction de la gamme de température à laquelle le matériau composite devrait être exposé. [PIZ14] Ainsi, une composition ZrC/SiC 30 %m. permet une bonne tenue à l'oxydation jusqu'à 1530 °C, tandis qu'une composition plus pauvre en SiC, ZrC/SiC 10 %m. présente un meilleur comportement à plus haute température.

Ces études mettent en évidence l'efficacité de SiC pour renforcer la résistance à l'oxydation des composites, tout en combinant d'autres effets comme l'amélioration de la densification des poudres composites et l'optimisation des propriétés mécaniques qui en découlent. Toutefois, il apparaît que les procédés d'élaboration et de mise en forme influencent la granulométrie des échantillons, l'homogénéité des phases, et nécessitent parfois l'utilisation d'additifs, impactent les mécanismes d'oxydation et abaissent les températures d'utilisation des composites. [MIE84], [WU94]

### I.4.2. L'élaboration des composites ZrC-SiC

Les voies d'élaboration de composites ZrC-SiC sont diverses et visent à répondre à des problématiques spécifiques. Alors, bien qu'ils soient difficiles de les comparer une à une, on peut distinguer des orientations majeures pour l'élaboration de ces composites. Ils peuvent d'une part être obtenus à partir de la synthèse de poudres par voie sol-gel ou l'utilisation directe de poudres commerciales. D'autre part, une attention particulière sera apportée aux voies hybrides et à l'approche basée sur la synthèse de précurseurs précéramiques.


BY-NC-ND

### I.4.2.1 Poudres commerciales et obtenues par synthèse sol-gel

La méthode la plus conventionnelle d'élaboration de composites ZrC/SiC passe par le mélange intime des deux composés pulvérulents ZrC et SiC. Ce mélange est ensuite suivi d'une étape de frittage à haute température de l'ordre de 2000°C, qui se fait souvent sous pression de 10 à 100 MPa. [MAI97], [GEN10] Il s'agit d'une méthode couramment utilisée et facile à mettre en place, cependant la microstructure du composite final dépend de la taille des grains des poudres initiales qui peut varier d'un lot à l'autre. Pour réduire cet effet, les poudres sont généralement broyées en voie liquide, dans l'alcool et avec des billes de carbure de tungstène par exemple. Cette étape du procédé est une source inévitable de pollution. Par ailleurs comme évoqué précédemment dans la partie I.4, la densification des composites ZrC/SiC à partir de poudres commerciales requiert l'ajout d'additif tel que $LiY_2O_4$ qui altère la pureté chimique du matériau. [KLJ13]

Une approche similaire consiste en l'adaptation d'une voie d'élaboration de type sol-gel. [WAN07], [YAN07], [YAN12] Dans un premier temps, l'hydrolyse à relativement basse température, des réactifs de type alcoxydes métalliques, précurseurs de Si et de Zr, est réalisée afin d'obtenir des phases oxydes $ZrO_2$ et $SiO_2$. Ces composés sont généralement caractérisés par des tailles de particules inférieures au micromètre. [TYA06] Il faut ensuite calciner les oxydes en présence de carbone, c'est l'étape de carboréduction, permettant d'obtenir les matériaux SiC et ZrC. Les réactifs, oxydes et carbone, sont ensuite placés dans un four sous atmosphère neutre ou réductrice, à des températures allant de 1400°C à 1800°C. Toutefois, d'après la littérature il semble que les plus hautes températures soient nécessaires pour que les rendements réactionnels soient maximaux. [GEN10] De plus ce procédé induit très souvent la présence de carbone libre dans les poudres finales.

L'utilisation de ces poudres, commerciales ou de synthèse, ne permet pas d'obtenir une stœchiométrie contrôlée, et il n'est pas rare de noter la présence de résidus en oxygène ou en carbone libre.

### I.4.2.2 Greffage et voie PDC

Des voies organométalliques ont été envisagées pour accéder à l'homogénéité des composites. En effet, il s'avère préférable d'utiliser des précurseurs organométalliques de composites qui comportent tous les éléments chimiques de la céramique désirée afin de contrôler les réarrangements structuraux dès la synthèse des polymères et ainsi assurer une homogénéité compositionnelle et structurale après les traitements thermiques. Pour cela il


BY-NC-ND

convient d'insérer l'hétéroélément dans une structure polymérique. Les matériaux obtenus par cette méthode sont présentés sous la dénomination de « Polymer-Derived Ceramics » (PDC). La littérature propose diverses stratégies d'incorporation d'éléments métalliques du groupe 4 dans les structures polymériques (Figure I.18). [BOU15] La première stratégie vise à faire réagir une céramique préalablement fonctionnalisée avec un précurseur organique vecteur de la seconde phase céramique du composite. Les deux autres approches sont totalement organométalliques, la deuxième stratégie impliquant un polymère fonctionnalisé et un réactif contenant l'hétéroélément métallique qui doit être introduit dans la structure du polymère final. Enfin la troisième stratégie est basée sur la polymérisation d'un monomère contenant les éléments du matériau final souhaité.

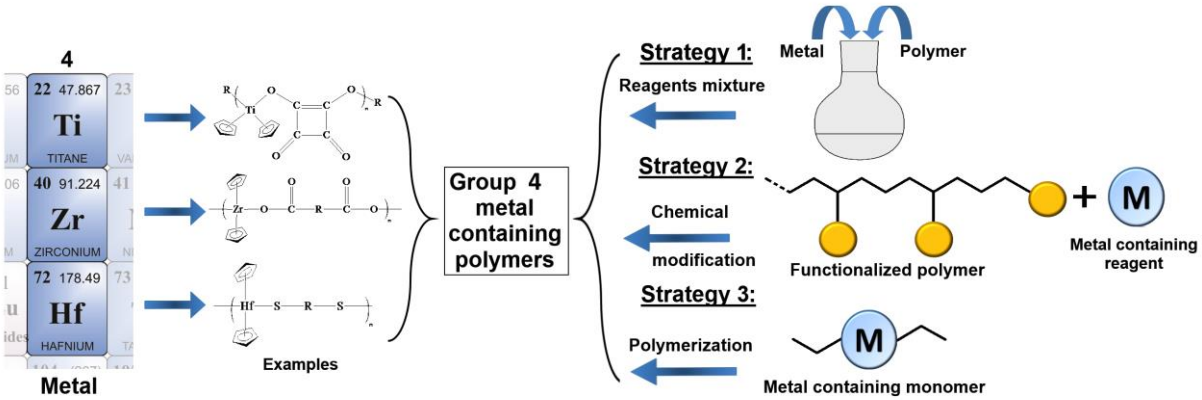



**Figure I.18 : Stratégies d'incorporation d'éléments métalliques du groupe 4 dans des structures polymériques. [BOU15]**

Quelle que soit la stratégie mise en œuvre, chacune s'inscrivent dans la stratégie PDC. Ce sont les travaux de Yajima et al., portant sur la synthèse de fibres de SiC à partir d'un polymère, qui ont mis en évidence la synthèse de céramiques techniques à partir de précurseurs polymériques. [YAJ76]

Généralement, ce sont les polymères à base de silicium qui sont utilisés. Les premières études visaient à montrer que cette méthode pouvait ouvrir la perspective à de nombreuses voies de synthèse des polymères, impactant la structure et les propriétés des matériaux ainsi obtenus. [WYN84], [LAI93], [DAS03], [RIE06] Ces polymères possèdent tous une structure générale proche de celle présentée en Figure I.19, constituée d'un groupement/élément R et de substituants $R^1$ et $R^2$ liés à l'atome de silicium.


BY-NC-ND

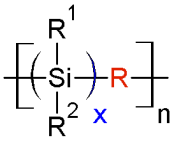


**Figure I.19 : Structure générale des polycarbosilanes [COL10]**

Les groupes $R^1$ et $R^2$ peuvent être par exemple des groupes méthyles, phényles et vinyles qui influencent la stabilité chimique et thermique des polymères. [COL10] La Figure I.20 référence les nombreuses familles de polymères organométalliques siliciés en fonction des différents éléments liés au silicium. De ce fait, la qualité de la céramique obtenue à partir de ces précurseurs sera influencée par la structure et la composition chimique du polymère.

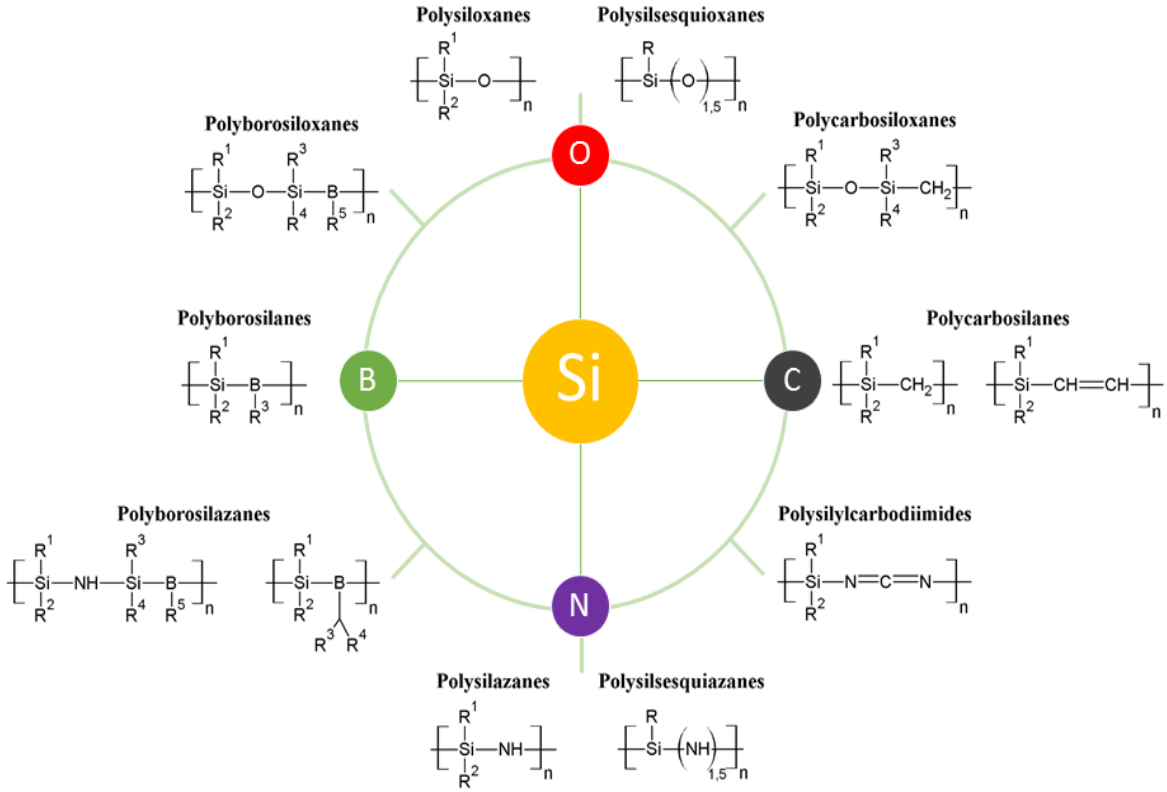



**Figure I.20 : Principales familles de polymères organométalliques siliciés [COL10]**

L'obtention des céramiques à partir d'un composé moléculaire via la voie précurseur précéramique comporte quatre étapes principales qui sont schématisées sur la Figure I.21 [GRE00] :

- la synthèse du précurseur : pour assurer une homogénéité compositionnelle et structurale ;


BY-NC-ND

- la polymérisation de ces précurseurs : cette étape permet d'assurer la structuration du composé ;

- la minéralisation : c'est une étape qui assure l'élimination des groupes organiques lors du traitement thermique ainsi que la transformation du précurseur en un produit amorphe. Au cours de cette étape, le précurseur est le siège de nombreuses transformations structurales avec des ruptures de liaisons chimiques qui s'accompagnent de variations de composition et de masse ;

- la cristallisation du solide amorphe en une phase cristalline thermodynamiquement stable.

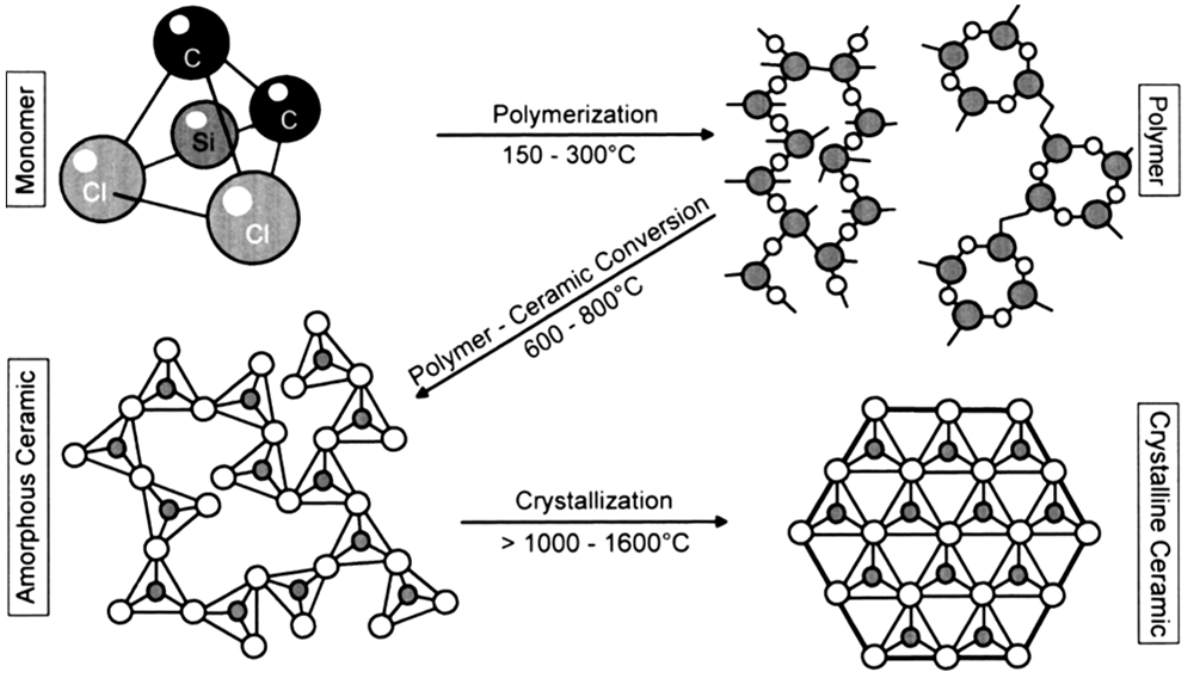



**Figure I.21 : Evolution du monomère à la céramique au cours du cycle thermique d'un polymère précéramique [GRE00]**

Au cours de ces étapes, le matériau connaît des réarrangements structuraux qui conduisent à la volatilisation de certains groupes organiques présents dans la structure du polymère. [BOU91] Il en résulte une perte de masse due à ce mécanisme de céramisation, et le rendement céramique reflète ce comportement caractéristique des polymères précurseurs de céramiques. Il se calcule suivant l'équation I.10 :

$$\eta_{\text{Céramique}} = \frac{m_{\text{Céramique formée}}}{m_{\text{Polymère pyrolysé}}} \times 100 \qquad \text{Eq. I.10}$$


BY-NC-ND

Les polymères précéramiques utilisés doivent présenter un rendement céramique le plus élevé possible afin de limiter la quantité de polymère à employer pour élaborer une pièce céramique et éviter les défauts microstructuraux générés par le départ d'espèces gazeuses (i.e. porosité élevée, fissuration).

De plus, l'élaboration de céramiques composites non-oxydes, telles que SiC et ZrC, exige que la teneur en oxygène des précurseurs polymériques sélectionnés soit contrôlée et limitée. L'un des enjeux de cette méthodologie tiendra dans le choix des monomères de synthèse, le contrôle de leur réaction et leur condition d'utilisation en vue de limiter l'incorporation d'oxygène, tout en introduisant les hétéroéléments recherchés dans le matériau final.

L'élaboration de composite par le mélange de polymère précéramique à une première phase métallique, par analogie à la stratégie 1 de la Figure I.18, est prometteuse. Récemment, des travaux menés par David Pizon présentent un procédé de mélange de polymère précéramique de SiC et de particules de ZrC, en vue d'obtenir un matériau composite ZrC/SiC. [LUC13] Des essais avec des polymères commerciaux et synthétiques ont été réalisés, et les résultats obtenus à l'issue de ces travaux ont permis d'envisager l'obtention de systèmes hybrides organique/minéral à partir d'une phase de ZrC alliée à des polycarbosilanes (PCS) synthétisés in situ. Ces polymères ont la structure générale présentée à la Figure I.19. Leurs rendements céramiques varient entre 20 et 80% selon la nature des substituants ($R^1$ et $R^2$) de la chaîne et le réseau polymérique.

Par ailleurs, il ressort de ces études, que la qualité des composites obtenus dépend d'une part des proportions de polycarbosilanes introduits à la poudre de ZrC. D'autre part, l'homogénéité de la répartition des phases est difficilement accessible car celle-ci est directement liée au contrôle et à la qualité de l'interface organique/inorganique. Pour l'améliorer, cette accroche requiert alors une étape intermédiaire qui consiste en la modification chimique de la surface des particules inorganiques afin d'y développer une fonction réactive vis-à-vis des précurseurs organiques. A titre d'exemple, la fonctionnalisation de particules de silice, représentée en Figure I.22, permet de résumer en deux étapes cette stratégie. [HÜB10] Les hydroxyles présents en surface agissent comme des systèmes réactifs privilégiés pour l'introduction de différentes fonctions organiques.


BY-NC-ND

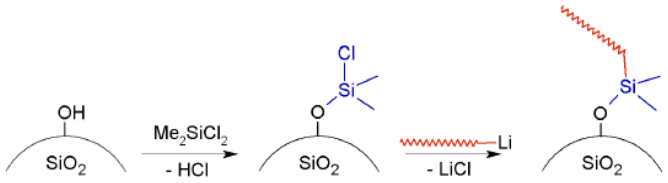



**Figure I.22 : Greffage d'une macromolécule à la surface de particules de silice. [HÜB10]**

La modification de ces hydroxyles par l'accroche de petites molécules, par exemple le dichlorodiméthylsilane décrit en Figure I.22, constitue la première étape de la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules ; la seconde étant l'introduction d'une chaîne macromoléculaire. Il peut alors être envisagé une stratégie similaire pour fonctionnaliser ZrC à partir de groupements hydroxyles décelés en surface des particules. [LUC13] La suite de ce procédé consisterait en l'ajout d'une phase organique porteuse de fonctions réactives antagonistes à celles de la surface de ZrC. Cette phase organique peut être constituée de monomères induisant une polymérisation à partir de la phase inorganique, on parle alors de « grafting from ». En revanche, si la phase organique est un polymère préalablement synthétisé qui vient se greffer à la surface de ZrC, on parle de « grafting to ». Il est à noter que l'étape d'accroche covalente de macromolécules organiques sur des charges inorganiques n'a pas été encore décrite dans la littérature, pour le carbure de zirconium. Toutefois, à titre d'exemple, cette voie de synthèse de matériau hybride par greffage de molécules organiques à la surface de matériaux inorganiques connait un réel essor dans le domaine de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone simple paroi, pour l'élaboration de matériau dans le domaine électronique. Cette fonctionnalisation est envisagée car elle permet le contrôle de l'orientation des nanotubes et de leur dispersion lors des étapes de mise en forme par un procédé en solution. [LI05], [KUM08]

Malgré des résultats prometteurs, les étapes de la fonctionnalisation puis du greffage peuvent induire des impuretés chimiques liées à l'utilisation de solvant, et de plus on peut supposer que le rendement céramique des précurseurs organométalliques étant difficilement contrôlable, il s'avèrera difficile de tendre vers une homogénéité parfaite du matériau final.

Afin de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité induits par cette stratégie hybride, une nouvelle méthodologie visant à élaborer des précurseurs précéramiques multiéléments doit être envisagée (cf. Stratégies 2 et 3 de la Figure I.18). Ces polymères pourraient conduire à l'élaboration de poudres homogènes, ultrafines et multiéléments tout en bénéficiant des avantages des polymères en termes de mise en forme puisqu'ils sont communément exploités pour la fabrication de poudres, de monolithes, de fibres, de revêtements et de composites


BY-NC-ND

céramiques. [COL10] D'après les observations faites par Seyferth, les travaux de Funayama en 1993 ont ouvert la voie à ces différentes méthodes de fixation d'hétéroéléments sur des polymères. [SEY90], [FUN93] Plus particulièrement, il s'est intéressé à la fixation du bore sur un monomère de silazane en vue d'élaborer un matériau de type SiBCN. La réaction en Figure I.23 met en jeu le perhydropolysilazane, contenant les éléments Si et N, avec le triméthylborate porteur des éléments B et C de la céramique finale. Le mécanisme réactionnel n'est pas clairement décrit, cependant les données de caractérisation semblent indiquer que le polymère multiélément peut être représenté par les enchainements Si-O-B ou N-O-B.

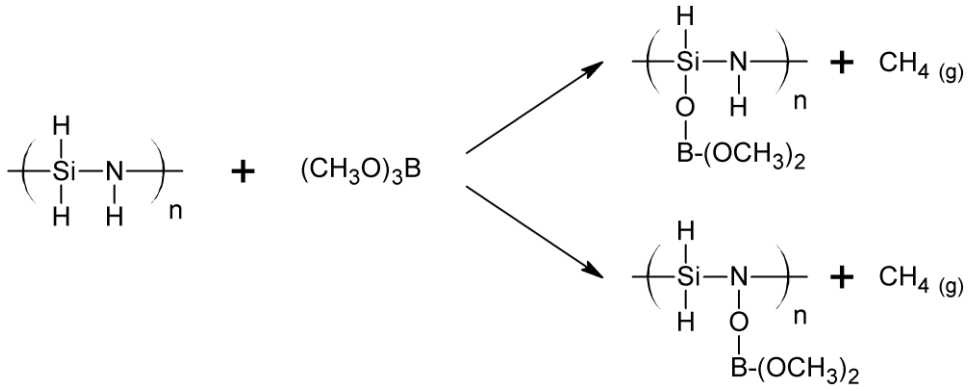



**Figure I.23 : Incorporation du bore à des macromolécules de type silazane. [FUN93]**

Concernant l'incorporation de zirconium dans des structures polymériques précéramiques, il ressort que l'utilisation de zirconocène est prépondérante pour l'élaboration de précurseur multiélément. C'est un composé constitué d'un atome central de zirconium entouré de deux ligands cyclopentadiènes et de deux atomes de chlore. Son abréviation est $Cp_2ZrCl_2$ . Dans ce sens, Yu *et al.* ont décrit le mécanisme réactionnel de la Figure I.24 permettant l'élaboration d'un polymère multiélément Si/Zr/C. [YU12]


BY-NC-ND

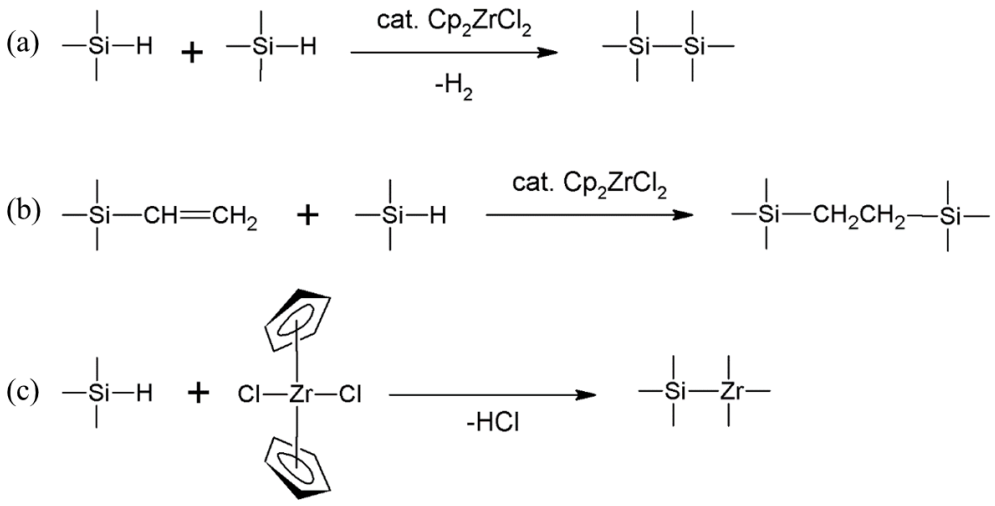



**Figure I.24 : Réactions mises en jeu lors de la synthèse de polycarbosilanes et polyzirconocarbosilanes (reproduit à partir de [YU12]).**

En effet, après avoir constaté que le zirconocène avait un effet catalytique pour des réactions de déhydrogénation (réaction (a)) et d'hydrosilylation (réaction (b)), l'incorporation du zirconium a été mise en évidence (mécanisme (c)). Les analyses par spectroscopie de RMN 13C révèlent une modification du déplacement chimique des carbones des cyclopentadiènes de 115 ppm, dans un monomère seul, à 117 ppm dans les échantillons de polymère. L'analyse élémentaire de ces polymères n'ayant pas été effectuée, il subsiste un risque de contamination par le chlore et le ratio Zr : Si de 1 : 1 tel qu'il est proposé par le mécanisme réactionnel de la Figure I.24-c ne peut pas être vérifié. Cette observation s'apparente à la deuxième stratégie proposée en Figure I.18.

Cai et al. ont publié des résultats concernant la synthèse d'un polymère précurseur de ZrC/SiC soluble dans les solvants organiques courants (Figure I.25). [CAI13] En fonction des quantités de réactifs introduits dans le mélange, il est possible de moduler le rapport Zr : Si entre 1 : 15 et 1 : 1. Les analyses de masses molaires indiquent que plus la teneur en zirconium est importante plus la masse molaire moyenne en masse des macromolécules est petite. Les auteurs ne proposent pas d'explication à ce phénomène mais il est possible que la présence du zirconium limite la croissance des macromolécules, et que le mélange final soit composé d'oligomères et de chaines courtes. De plus, il est constaté que la polydispersité passe de 2,98 à 3,23 ce qui abonde dans le sens de cette hypothèse. En revanche des analyses élémentaires


BY-NC-ND

n'ont pas été effectuées en vue de caractériser la pureté chimique des échantillons et l'élimination du lithium.

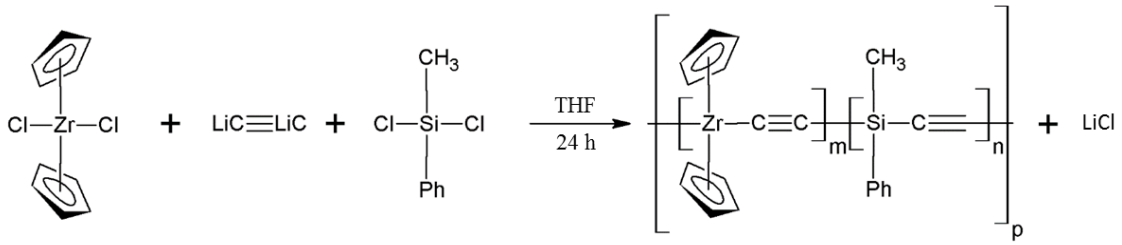



**Figure I.25 : Synthèse du poly-yne contenant le zirconium et le silicium [CAI13]**

Il est donc possible de prévoir deux stratégies pour la synthèse de polymères organométalliques multiéléments, l'une consisterait en la synthèse d'un polycarbosilane original qui réagirait avec un monomère vecteur de l'élément Zr, à l'image de ce que Yu *et coll.* ont observé (*i.e.* stratégie 2 – Figure I.18).[YU12] L'autre approche, idéale et qui s'apparenterait à la stratégie 3 de la **Figure I.18**, viserait à mettre en œuvre une réaction entre deux monomères fonctionnalisés, par des fonctions réactives antagonistes, l'un porteur de l'élément Zr, l'autre vecteur de l'élément Si et de les faire copolymériser (Figure I.26).

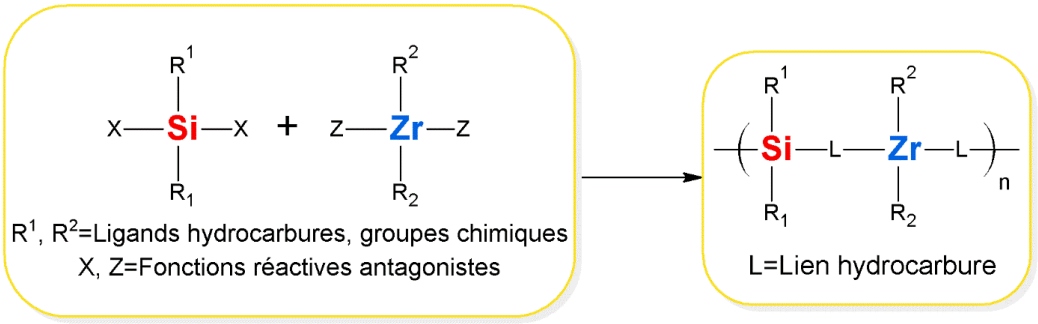



**Figure I.26 : Stratégie de synthèse de polymère multiélement par copolymérisation.**

De nouvelles voies de synthèse doivent être envisagées afin d'élaborer des polymères organométalliques idéaux. Ils doivent êtres stables chimiquement et thermiquement pour en faciliter la synthèse et le stockage. Afin d'en permettre la caractérisation et la mise en forme, il est nécessaire d'en moduler le comportement rhéologique et la solubilité. Enfin le rendement céramique des précurseurs doit être aussi élevé que possible. Pour cela notre attention se portera sur des voies de synthèse permettant de s'affranchir des contaminations par l'oxygène d'une part, et qui pourraient conduire à de nouveaux précurseurs précéramiques.


BY-NC-ND

## I.5. La chimie click un concept au service de l'élaboration des matériaux

### I.5.1. La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen

Les premiers à avoir introduit le concept de la chimie click sont K. B. Sharpless, H. C. Kolb et M. G. Finn en 2001. [KOL01] Ce concept recouvre alors un ensemble de réactions faciles à mettre en œuvre, d'où le terme « click », et caractérisées notamment par des temps de réaction courts, nécessitant peu d'étapes de purification et un excellent rendement de polymérisation (Figure I.27).

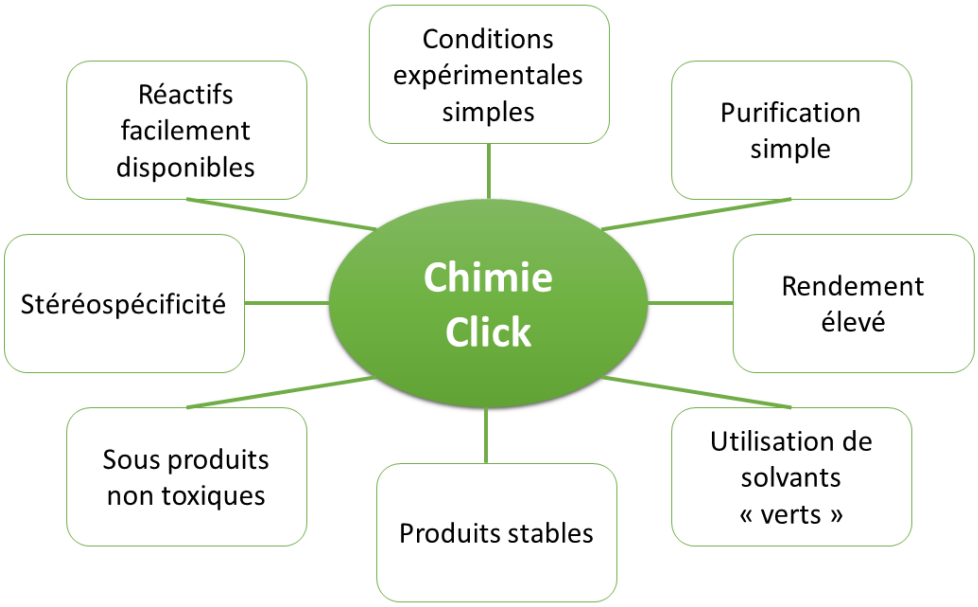



**Figure I.27 : Caractéristiques d'une réaction de chimie click.**

L'idée consiste donc à générer rapidement et aisément des molécules à partir de petites unités organiques réactives, telles que des alcynes et des azotures, et ce avec un lien de type hétéroatomique. C'est la découverte de l'effet du cuivre au degré d'oxydation 1 sur la cycloaddition 1,3-dipolaire en 2002, qui a relancé les travaux de recherche sur cette réaction de chimie organique. Dès lors et simultanément dans de nombreux laboratoires, il a été démontré le potentiel du Cu(I) pour catalyser la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, « Copper catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition » (CuAAC), qui est la réaction phare de la chimie click. [ROS02], [TOR02], [HEL04], [WU04], [QIN10-a], [QIN10-b]

Jusqu'alors, la cycloaddition activée thermiquement, pour des températures de l'ordre de 80 à 90 °C, entre un alcyne terminal et un azoture conduisait au mélange de deux produits : les 1,4- et 1,5-régioisomères (Figure I.28).


BY-NC-ND

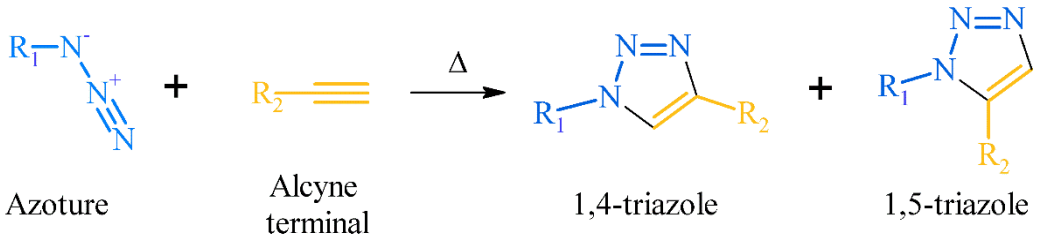



**Figure I.28 : Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne terminal et un azoture activée thermiquement. [ROS02], [TOR02]**

La fonction chimique formée entre les deux groupes substituants $R^1$ et $R^2$ est nommée 1,2,3-triazole. Ce lien chimique présente l'avantage d'être stable face aux hydrolyses basiques ou acides, et il subsiste dans des conditions oxydantes et réductrices. La présence du cuivre permet alors d'obtenir, dans des temps très courts, de l'ordre de quelques heures à quelques minutes (lors d'activation micro-ondes), exclusivement le 1,4-régioisomère. Cette régiosélectivité est recherchée par les polymeristes dans le domaine biologique et de la chimie pharmaceutique par exemple, mais son effet sur le comportement thermique des polymères, lors de la céramisation, n'est pas connu.

La flexibilité des réactions de chimie click est telle qu'elles peuvent fonctionner dans une grande diversité de solvants, polaires ou apolaires, et ce, quelle que soit la provenance des sels de Cu(I) ou la nature des alcynes et azotures de la réaction (Tableau I.8). L'utilisation de bases additionnelles, à grand volume stérique, telles que la *N*,*N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) permet d'éviter que des réactions d'homo-couplage de deux fonctions alcynes terminales n'aient lieu lors de la catalyse par le Cu(I).


BY-NC-ND

| ***Degré d'oxydation initial du Cuivre*** | ***Catalyseurs*** | ***Agent réducteur ou oxydant*** | ***Bases additionnelles*** | ***Solvants*** |
|---|---|---|---|---|
| Cu(II) | $CuSO_4.5H_2O$ | Ascorbate de sodium | Aucune | $H_2O$ : t-BuOH<br>$H_2O$ : EtOH |
| Cu(I) | CuI<br>CuBr<br>$[Cu(PPh_3)_3Br]$ | Aucun | Triethylamine<br>DIPEA<br>PMDETA | DMF<br>THF<br>Toluène<br>MeCN |
| Cu(0) | Cuivre métallique (pulvérulent) | Sel d'ammonium | Aucune | $2H_2O$ : t-BuOH |

**Tableau I.8 : Principaux systèmes catalytiques de la cycloaddition de Huisgen. (repris de [MEL08])**

Le mécanisme de cette réaction fut dans un premier temps proposé par Sharpless *et al.*, puis modifié par Finn *et al.* [SHA02] [FIN05-a] [FIN05-b] Le mécanisme qui fait état de référence à ce jour est celui paru dans la revue de Tornoe et Meldal en 2008, représenté en Figure I.29. [MEL08] D'une manière générale, le cycle catalytique commence par la formation d'un cycle Cu-acétylure (étape 3 (A ou B) - Figure I.29), suivi de l'apparition d'un complexe Cu-acétylure-azoture qui se cyclise en formant un métallo-cycle intermédiaire (étape 4 - Figure I.29). Enfin, il y a régénération du catalyseur, par scission de la liaison Cu-C (étape 5 - Figure I.29), lorsque le lien triazole est formé (étape 6 - Figure I.29)


BY-NC-ND

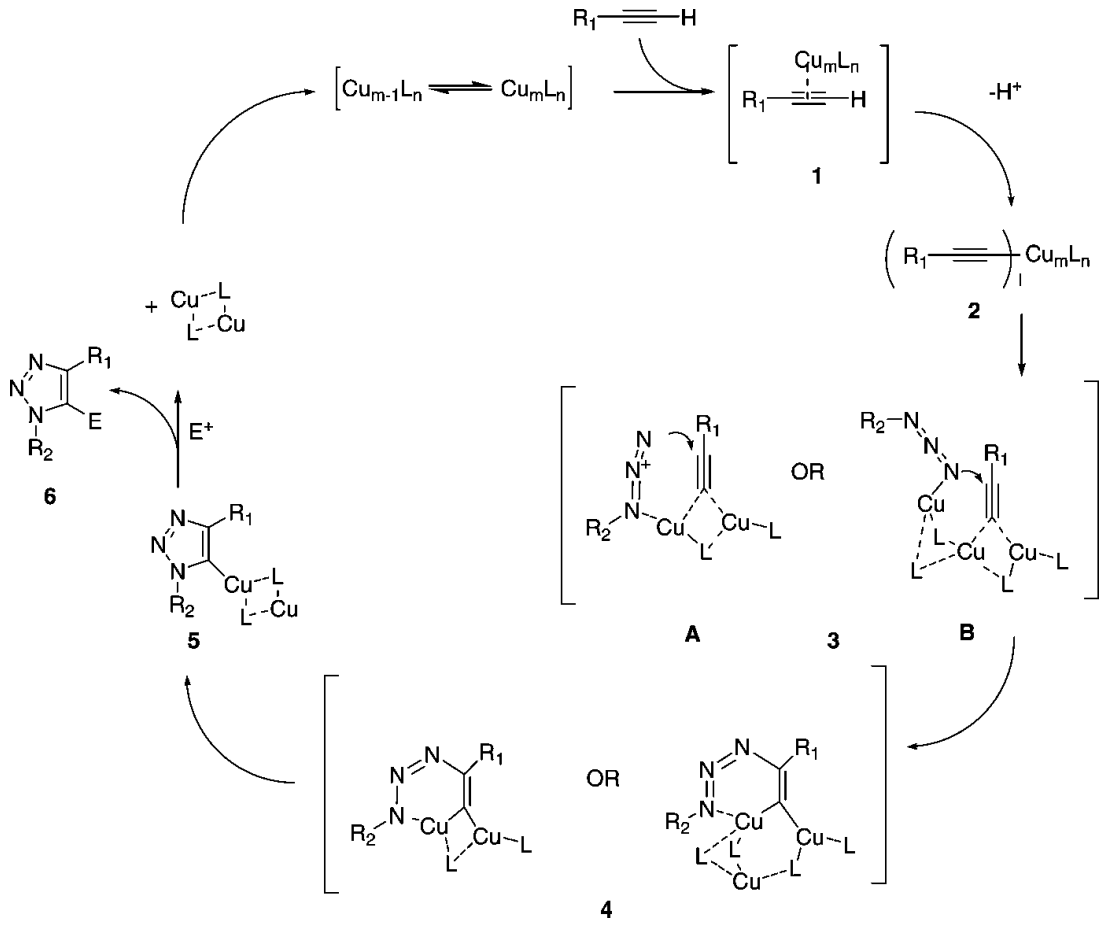



**Figure I.29 : Mécanisme réactionnel de la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (I) – Mécanisme de Sharpless. [MEL08]**

Ce sont les domaines de la chimie organique et biologique qui utilisent de manière prépondérante les réactions de chimie click. Toutefois, depuis quelques années il semble qu'un lien puisse unir la science des matériaux et la chimie click. En effet, les challenges dans ce domaine poussent à sans cesse améliorer les performances des matériaux. Or, d'une manière générale, la chimie click peut permettre d'envisager de manière simple et efficace l'amélioration de performances ciblées. Il est notamment envisagé de pouvoir contrôler la compatibilité ou non avec des solvants organiques, la pureté chimique ou encore la biocompatibilité des matériaux. [ADR05], [KUM08] Toutefois, les études décrivant cet apport au domaine des matériaux se concentrent sur la modification de surface. Ces travaux qui mettent en lien la chimie click et les matériaux traitent en majorité de la fonctionnalisation de surface par des molécules réactives vis-à-vis de monomères aux fonctions réactives antagonistes, permettant des réactions de chimie click. Dans ce cadre, il est difficile de lister de manière exhaustive les travaux, tant leur nombre est conséquent à ce jour. [BIN07], [BIN08], [PAL09], [XI14]


BY-NC-ND

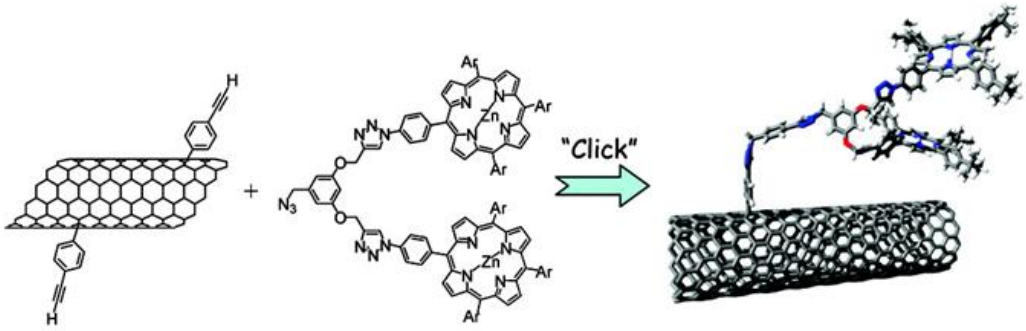



**Figure I.30 : Schéma de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone, permettant une réaction chimie click. [PAL09]**

Les caractéristiques particulières de la chimie click permettent donc d'envisager une voie de synthèse de polymères organométalliques originale et facile à mettre en œuvre puisque les produits formés pourraient présenter une faible sensibilité à l'oxygène présent dans l'air environnant, grâce aux propriétés du lien triazole.

Par ailleurs, une autre voie de synthèse remarquée dans la littérature, l'hydrosilylation, permet d'aboutir à l'élaboration de céramiques non-oxydes, comme le démontrent les travaux de Maddock, que nous décrirons dans la partie suivante de cette synthèse bibliographique, pour l'élaboration de SiC, puis les recherches de Yu, dans le cas d'un composite ZrC/SiC. [MAD09][YU12]

### I.5.2. Réaction d'hydrosilylation

Cette réaction consiste en l'addition d'une liaison Si-H à des liaisons insaturées. Aux prémices de sa découverte, dans les années 40, cette réaction était activée thermiquement, photochimiquement ou par l'utilisation de radicaux libres.

A la fin des années 50, l'utilisation d'un métal de transition, en l'occurrence le platine, a permis la catalyse de la réaction d'hydrosilylation (Figure I.31 et Figure I.32).

Lorsqu'elle est ainsi catalysée, la réaction d'hydrosilylation conduit majoritairement à la formation de l'isomère β, le moins substitué (Figure I.35). Il existe différents catalyseurs d'hydrosilylation, les plus communs sont, d'une part, le catalyseur de Speier de formule $H_2PtCl_6$ et d'autre part, le catalyseur de Karsted, un complexe de platine décrit par la Figure I.31. Ce catalyseur est introduit dans un rapport molaire généralement de $2.10^{-7}$ à $1.10^{-2}$ avec le réactif porteur des fonctions réactives, alcènes ou alcynes.


BY-NC-ND

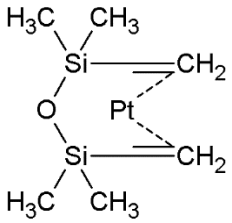



**Figure I.31 : Formule chimique du catalyseur de Karstedt**

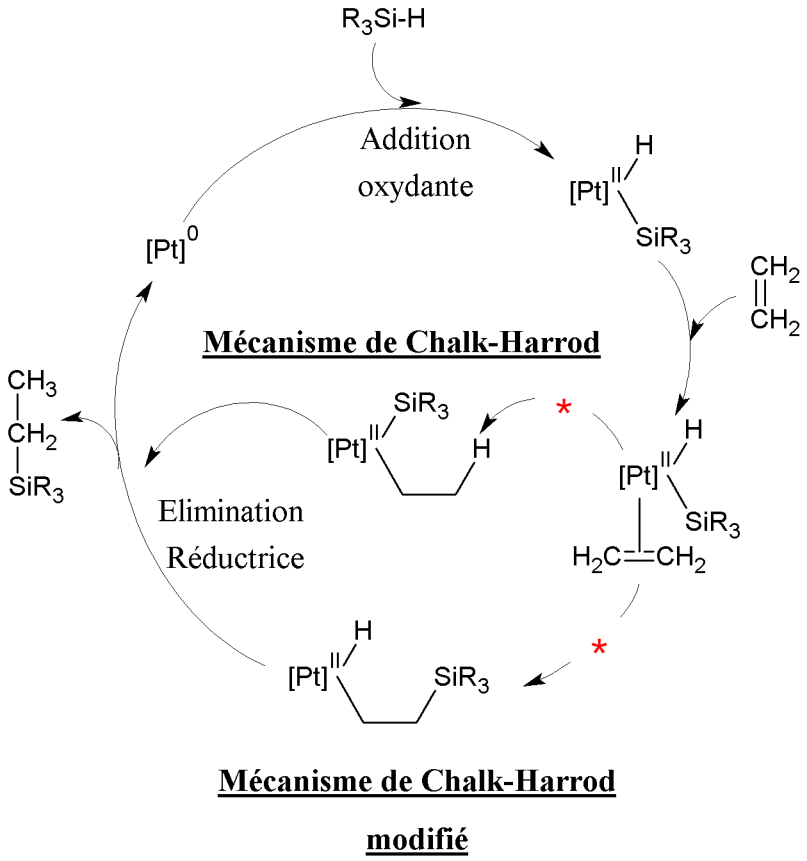



**Figure I.32 : Mécanismes de Chalk-Harrod et Chalk-Harrod modifiés (cas d'une liaison double) - * étape limitante. [CHA65]**

La description du mécanisme réactionnel d'hydrosilylation s'appuie sur le mécanisme de Chalk-Harrod et le mécanisme de Chalk-Harrod modifié (Figure I.32) [CHA65], [REI80], [RAN86]. Ils débutent de manière similaire via une addition oxydante du composé hydrosilylé sur le métal, le platine en l'occurrence, qui se retrouve alors au degré d'oxydation (+II). Il s'en suit une étape au cours de laquelle le réactif éthylénique vient se coordiner au métal, suivie de l'étape limitante de ce mécanisme réactionnel. Ensuite, concernant le mécanisme proposé par Chalk et Harrod, il se produit l'insertion directe de l'hydrure sur la fonction π. Enfin, la dernière étape consiste en l'élimination réductrice de la liaison Si-C de la surface du métal.


BY-NC-ND

Concernant le mécanisme modifié de Chalk et Harrod, l'insertion de la fonction silylée se fait en premier lieu sur la fonction éthylénique. Cette étape est alors suivie de la même manière par l'élimination réductrice qui libère le composé silane. Chaque cycle catalytique se conclut par la régénération du métal au degré d'oxydation 0, qui se retrouve disponible pour une nouvelle étape d'oxydation.

Sur la base de cette réaction, les travaux de Maddock et al. en 2009 portaient sur l'élaboration de matériaux nanoporeux à base de SiC pour des utilisations comme membranes de séparation d'hydrogène des gaz de combustions de biomasse. [MAD09] La réaction d'hydrosilylation d'un alcyne qui a été mise en jeu, en Figure I.33, intervient entre un PCS commercial et du divinylbenzène (DVB) en vue d'augmenter le rendement céramique final du polymère de 47%m. à 78%m. à 900°C.

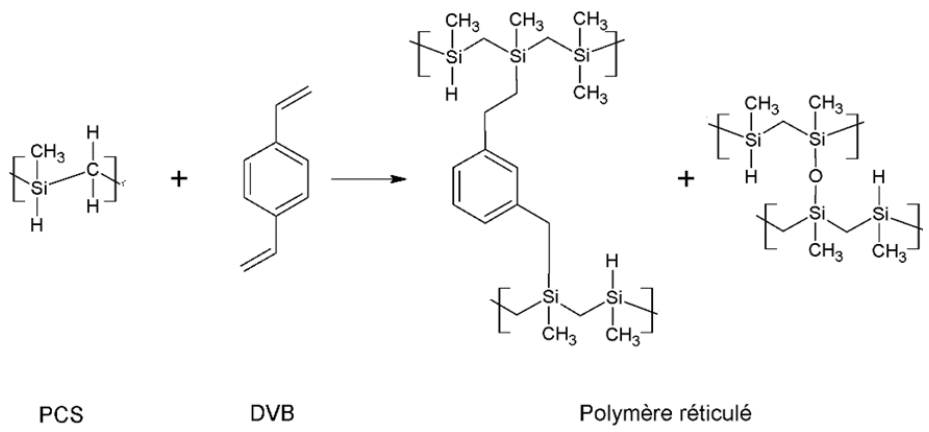



**Figure I.33 : Synthèse d'hydrosilylation d'un alcène proposé par Maddock et *al.* [MAD09]**

Toutefois leur étude a mis en évidence l'incorporation d'oxygène, résultant d'une réaction de déhydrogénation imprévue liée aux conditions de réticulation menées sous air, entraînant une réticulation complexe du polymère et sans doute à l'origine du bon rendement céramique. Les auteurs ne commentent pas la pureté chimique de leur matériau final et notamment la présence de carbone libre ou d'oxygène.

Il faut également citer les travaux de Yu et al. présentant une réaction d'hydrosilylation d'un alcène (Figure I.34), et qui ont été évoqués dans la partie I.4.2.2.


BY-NC-ND

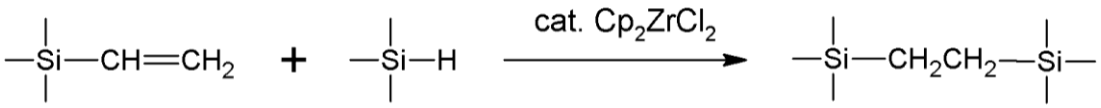



**Figure I.34 : Synthèse d'un polymère par hydrosilylation proposé par Yu *et al.***

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du $ZrCp_2Cl_2$ comme catalyseur aurait également permis l'incorporation du Zr dans le polymère. Les auteurs n'ont en revanche pas commenté le mécanisme à l'origine de cette incorporation du zirconium. L'analyse élémentaire des résidus de pyrolyse à 1600°C révèle la présence d'oxygène, et les compositions finales de la poudre sont comprises entre $SiC_{1,64}Zr_{0,028}O_{0,055}$ et $SiC_{2,27}Zr_{0,065}O_{0,040}$. Le rendement céramique de ce polymère est de l'ordre de 75,5%m à 1200°C.

Les réactions décrites précédemment mettaient en jeu des monomères porteurs de fonctions alcènes. Cependant, Ojima *et al.* ont montré dans des travaux de 1989 et 2003, que l'hydrosilylation d'alcynes catalysée par un complexe de métal de transition était envisageable (Figure I.35). [OJI98], [OJI03] Ces travaux portaient sur la description d'une méthode directe de synthèse de vinylsilanes.

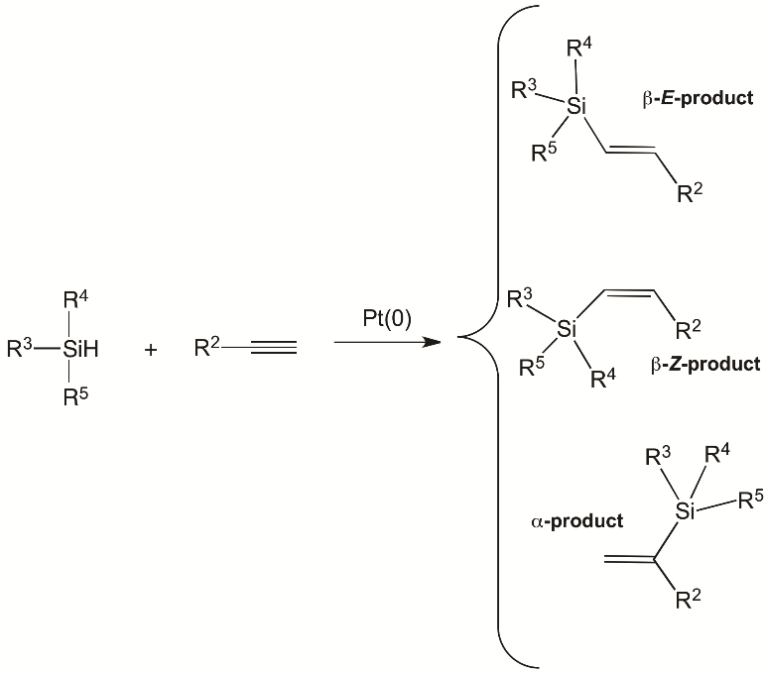



**Figure I.35 : Produits possibles lors de la réaction d'hydrosilylation d'un alcyne terminal. [OJI98]**

Ces travaux laissent entrevoir les perspectives ouvertes par l'hydrosilylation. Il est possible de limiter l'introduction d'oxygène si les monomères fonctionnalisés sont


BY-NC-ND

attentivement choisis. L'étape de pyrolyse doit être effectuée en atmosphère contrôlée pour limiter la présence d'oxygène au cours du traitement thermique. De plus, il est envisageable de pouvoir mener une copolymérisation d'hydrosilylation et d'hydrozirconation au regard des travaux initiés par Schwartz. [SCH76] L'utilisation du catalyseur en quantité minoritaire permet de faciliter les conditions de synthèse et de purification. Par conséquent, les synthèses par hydrosilylation correspondent aux critères de simplicité du procédé recherché par la chimie click.


BY-NC-ND

## Conclusion

Les composites ZrC/SiC sont des matériaux prometteurs pour des applications à haute température dans des conditions extrêmes d'utilisation. Un vif intérêt se porte sur la combinaison de ces deux carbures car ils présentent des propriétés physico-chimiques complémentaires. En effet, le carbure de zirconium présente une résistance à l'oxydation très faible, ses propriétés se détériorant dès 600°C. L'ajout de la phase SiC, dont la résistance à l'oxydation est exceptionnelle permet d'envisager de maintenir les propriétés thermomécaniques du matériau composite ZrC/SiC jusqu'à des températures élevées, supérieures à 1600°C.

Toutefois, l'élaboration d'un composite ZrC/SiC de composition et de microstructure homogènes présente des difficultés. La voie d'élaboration classique, reposant sur le mélange de poudres de carbures puis de leur frittage, ne permet pas d'accéder à une composition homogène. L'approche hybride visant à allier une poudre céramique de carbure de zirconium au carbure de silicium provenant d'un polymère organométallique paraît compliquée dans la mesure où il est difficile de créer une liaison covalente entre les deux composés organique et inorganique. Aussi, la synthèse d'un précurseur organométallique mixte, vecteur des éléments Zr/Si/C apparaît comme la voie d'élaboration la plus prometteuse pour atteindre l'homogénéité du composite.

Enfin, les caractéristiques du composite dense ZrC/SiC sont influencées par la qualité des poudres composites, notamment leur granulométrie. Par conséquent, la décomposition du précurseur organométallique, si elle est assurée par spray pyrolyse, conviendrait pour optimiser la réactivité et la stabilité thermique des poudres ultrafines ainsi obtenues. Les essais décrits dans les chapitres expérimentaux III, IV et V s'inscriront dans la démarche scientifique de la thèse, présentée sur la Figure I.36. La première partie du travail portera sur la synthèse des précurseurs organométalliques, par chimie click et hydrosilylation. Puis, deux études en températures seront développées. La première s'inscrit dans une approche thermodynamique en vue de proposer les mécanismes intervenant au cours de la structuration des précurseurs en céramiques cristallisées. La seconde étude vise à maîtriser les paramètres permettant d'adapter le procédé de spray pyrolyse aux précurseurs élaborés dans le cadre de cette thèse.


BY-NC-ND

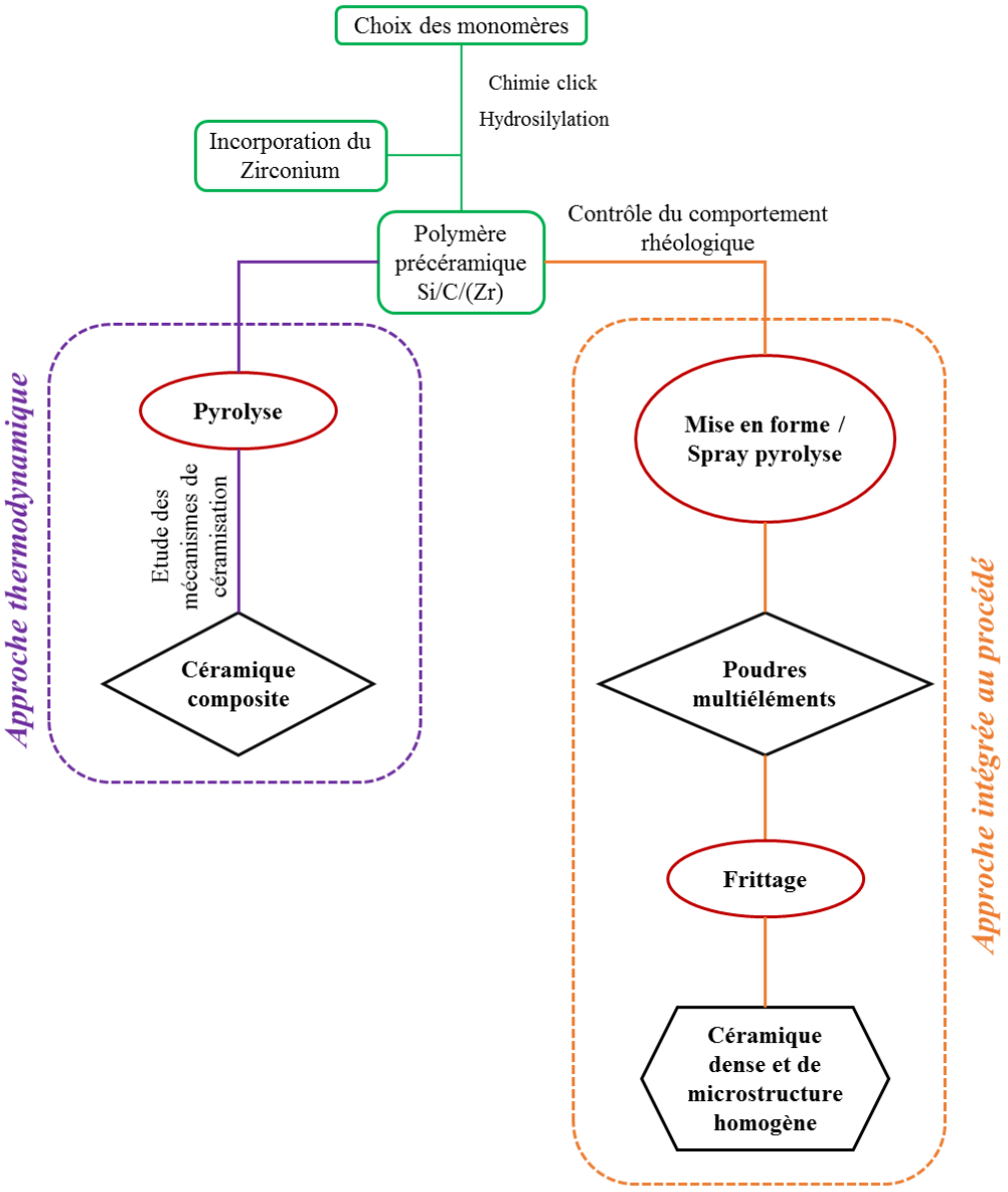



**Figure I.36 : Schéma de la démarche scientifique globale**


BY-NC-ND

BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Chapitre II. Les techniques expérimentales


BY-NC-ND

BY-NC-ND

## Introduction

La démarche expérimentale de cette thèse, présentée sur la Figure I.36, s'articule en plusieurs étapes allant du choix des monomères et la synthèse de polymères organométalliques dans le système Si/Zr/C, à l'élaboration de composites SiC/ZrC par différentes voies de pyrolyse. Afin de contrôler les réactions mises en jeu et de proposer des mécanismes de conversion des polymères en céramiques les chapitres expérimentaux III, IV et V, s'appuieront sur diverses techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation décrites dans ce chapitre.

## II.1. Liste des réactifs et gaz utilisés

L'origine des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée dans le Tableau II.1. Tous ces composés sont utilisés tels quels après avoir éventuellement contrôlé leur pureté et notamment l'absence d'eau par spectroscopie infrarouge. La pureté indiquée est la pureté minimale garantie par le fournisseur.

| ***Solvants et réactifs*** | ***Pureté*** | ***Fournisseur*** |
|---|---|---|
| *Argon, alphagaz 1* | 99,999 % | Air liquide |
| *Azoture de sodium* | > 99,5 % | Aldrich |
| *Bis(chlorométhyl)diméthylsilane* | 96 % | Aldrich |
| *Bromure de cuivre (I)* | 99 % | Aldrich |
| *Bromure de potassium* | > 99 % | Aldrich |
| *Bromure de propargyle* | 80 %, en solution dans du toluène | Aldrich |
| *1,4-diéthynylbenzène* | 95 % | Aldrich |
| *N,N- diisopropyléthylamine* | 99 % | Aldrich |
| *N,N-diméthylformamide* | 99,8 % | Aldrich |
| *Ammoniaque* | 35 % | Alfa Aesar |
| *Cyclohexane* | +99 % | Alfa Aesar |
| *Ether diéthylique anhydre* | 99 % | Alfa Aesar |
| *Sulfate de magnésium* | 99,5 % | Alfa Aesar |
| *Chloroforme, d* | 99,99 % | EurisoTop |
| *Cyclohexane, $d^{12}$* | 99,99 % | EurisoTop |


BY-NC-ND

| *Solvants et réactifs* | Pureté | Fournisseur |
|---|---|---|
| *Diméthylsulfoxide, $d^6$* | 99,99 % | EurisoTop |
| *Catalyseur de Karsted* | Nc. | Alfa Aesar |
| *Diphénylsilane* | 97 % | Alfa Aesar |
| *Ether diéthylique* | 99+ % | Alfa Aeasar |
| *Ethanol Absolu* | 99,9 % | Labogros |
| *Toluène* | 99,8 % | Alfa Aesar |

**Tableau II.1 : Liste des gaz et réactifs utilisés.**

## II.2. Techniques expérimentales de synthèses

### II.2.1. Montage pour la synthèse des polymères

Le montage expérimental pour la synthèse des polymères est composé d'une plaque d'agitation-chauffage munie d'un bloc chauffant (type chauffe ballon) ajustable selon le volume de la verrerie. Cette plaque permet l'agitation magnétique et elle est auto-régulée par la sonde Pt1000 qui est en contact direct avec le bloc chauffant. Les réactifs liquides sont prélevés au moyen de seringues en verre équipées d'aiguilles en acier. Pour prévenir l'évaporation de solvant, un réfrigérant est installé, dont l'eau provient d'un circuit fermé thermostaté. La purification des polymères requiert également l'utilisation d'un évaporateur rotatif, travaillant sous vide et à température régulée par un bain marie.

### II.2.2. Montages expérimentaux de traitements thermiques

#### II.2.2.1 La pyrolyse en four tubulaire

Les essais de pyrolyse des polymères ont été réalisés dans un four tubulaire horizontal représenté sur la Figure II.1. Pour les traitements thermiques de pyrolyse, le polymère est placé dans un creuset en carbone vitreux, lui-même introduit dans le tube en alumine. L'échantillon doit être positionné au centre des résistances $MoSi_2$ afin de limiter les écarts de températures par rapport à la température nominale de la pyrolyse. L'enceinte est placée sous vide primaire à l'aide d'une pompe à palettes pendant 45 minutes. Puis, à l'aide d'argon le four est placé en légère surpression d'atmosphère inerte, et l'ouverture du robinet de sortie permet un balayage d'argon à débit constant de 500 $mL.h^{-1}$.


BY-NC-ND

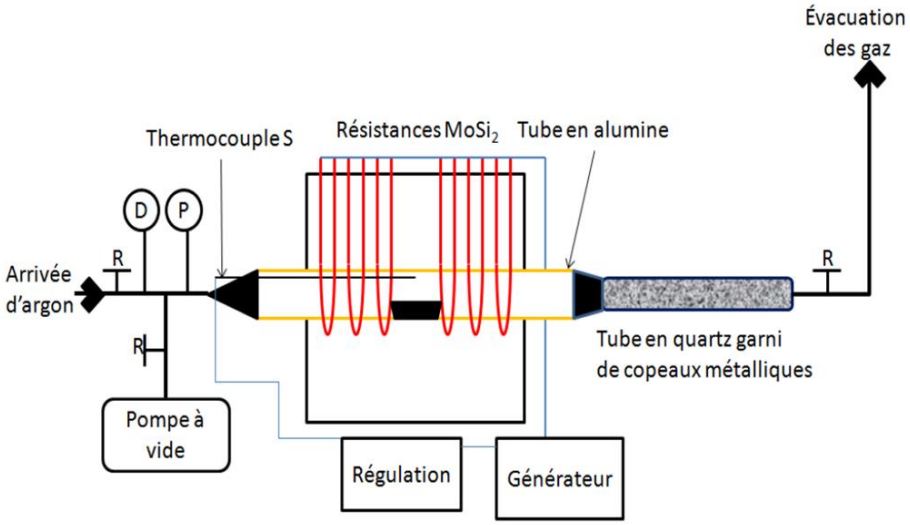



**Figure II.1 : Schéma de principe du four tubulaire horizontal de pyrolyse.**

Le traitement thermique est autorégulé par la programmation du générateur délivrant la puissance électrique aux résistances chauffantes. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type S situé au-dessus de l'échantillon dans le tube en alumine. Un tube en verre garni de copeaux métalliques est placé en sortie du tube en quartz pour permettre la condensation des résidus organiques générés par l'étape de céramisation des polymères. Les conditions limites d'utilisation de cet équipement sont de 1400°C pendant 1h de palier isotherme.

### II.2.2.2 Le four V.A.S :

Des traitements de recuit peuvent être effectués sur les matériaux préalablement pyrolysés dans le four tubulaire horizontal. Ces recuits sont nécessaires pour observer des évolutions structurales. Le four utilisé est un four à résistance graphite V.A.S pouvant travailler sous vide ou sous flux d'argon. Les conditions limite d'utilisation sont de 1850 °C – 1 heure. Ce four ne peut pas servir pour la pyrolyse des précurseurs organométalliques car il ne dispose pas d'un piège permettant de condenser les résidus organiques volatilisés lors de la décomposition des polymères.

### II.2.2.3 La spray pyrolyse laser

Le synoptique du montage expérimental de spray pyrolyse laser (Figure II.2) est composé de plusieurs éléments dont les plus caractéristiques vont être décrits ci-après. D'un point de vue général, le principe de fonctionnement de ce dispositif repose sur l'interaction en faisceau croisé du laser avec un précurseur, qui est matérialisée par une flamme. Dans le cas où les précurseurs sont liquides ou dissous dans un solvant, l'utilisation d'un générateur d'aérosol,


BY-NC-ND

appelé « Pyrosol », est requise. Le précurseur doit absorber la radiation IR du faisceau laser $CO_2$, à 10,6 µm.

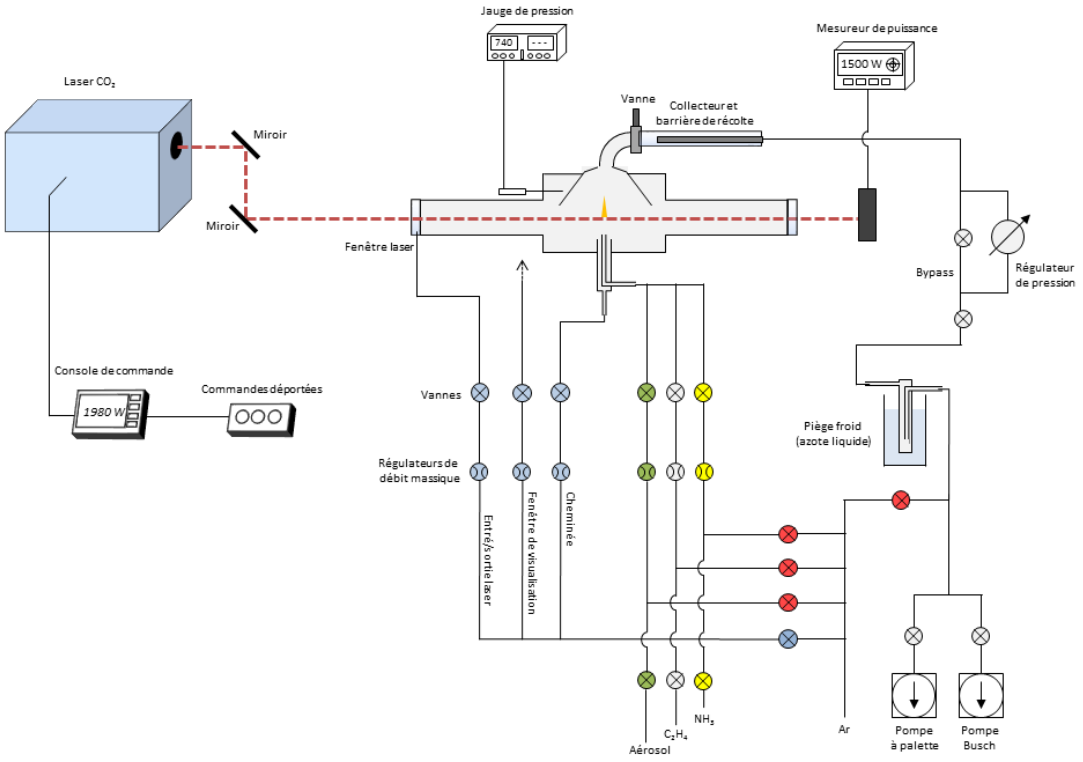



**Figure II.2 : Synoptique du montage expérimental de spray pyrolyse laser.**

#### II.2.2.3.1. Le laser $CO_2$

Le laser utilisé est un laser $CO_2$ TRUMPF TLF2400 dont la puissance maximale interne est 2400 W. Il propose deux modes de fonctionnement, pulsé ou continu. Trois miroirs refroidis par une circulation d'eau permettent d'aligner le faisceau laser sur les fenêtres d'entrée/sortie du réacteur. Ce faisceau laser peut également être focalisé ponctuellement dans la zone de réaction à l'aide d'une lentille sphérique en ZnSe placée sur le chemin optique du laser. Cette modification peut permettre le cas échéant d'augmenter la densité de puissance obtenue au niveau de la zone d'interaction entre le faisceau laser et le précurseur. Lorsque la densité de photons est suffisamment importante dans la zone de réaction, chaque molécule du précurseur peut en absorber un grand nombre. Cela se traduit par l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules que l'on cherche à décomposer. Les photons n'apportent cependant pas suffisamment d'énergie pour dissocier le précurseur, et généralement ce phénomène se produit en raison de l'agitation thermique très élevée du milieu réactionnel. Cette agitation est la source de collisions moléculaires qui assurent le transfert thermique. [BOR08] L'émission thermique


BY-NC-ND

des particules en formation ou l'émission de radicaux issus de la décomposition des précurseurs sont à l'origine de l'apparition de la flamme de pyrolyse (Figure II.3).

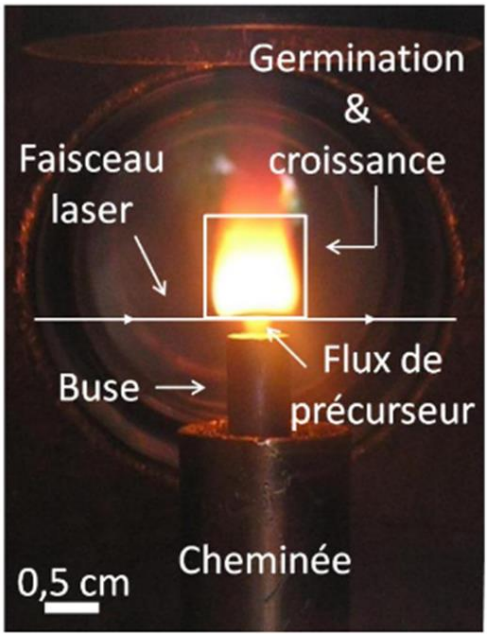



**Figure II.3 : Description de la zone d'interaction entre le précurseur et le faisceau laser. (Repris de [PAR11])**

#### II.2.2.3.2. Le générateur d'aérosol

L'intérêt de la spray pyrolyse laser dans le cadre de cette étude est de proposer un procédé de synthèse de poudres fines dans le système Si/Zr/C à partir de précurseurs organométalliques. Or ces polymères sont liquides ou solubles à températures ambiante. Afin d'envisager de les utiliser par ce procédé il faut utiliser un générateur d'aérosol de type « Pyrosol ». [VIG75] Le précurseur entrainé dans la zone de réaction sera donc un aérosol liquide, *i.e.* un ensemble de gouttelettes liquides en suspension dans un gaz.

#### II.2.2.3.3. Les gaz

Deux catégories de gaz peuvent être distinguées selon leur rôle lors de la synthèse de poudres par spray pyrolyse. En premier lieu, des gaz « neutres » servent à la protection des fenêtres du réacteur. Ils peuvent également permettre d'entrainer l'aérosol de précurseur depuis le générateur d'aérosol jusqu'à la zone de réaction. Le cas échéant, le gaz neutre peut permettre de confiner le précurseur jusqu'à la zone de réaction. Dans le cadre des essais qui seront présentés au chapitre V, le gaz neutre utilisé est de l'argon.

Dans un second temps, des gaz « réactifs » peuvent être utilisés au cours des expériences. En outre, il a été choisi de travailler avec de l'ammoniac ($NH_3$) et de l'éthylène ($C_2H_4$) qui vont permettre d'accroitre l'absorption de l'énergie du rayonnement laser afin de favoriser la


BY-NC-ND

décomposition du précurseur. Lors de son interaction avec le faisceau laser, l'ammoniac se dissocie sans générer de poudre. Au contraire l'éthylène doit être utilisé avec précaution, car sa dissociation est la source de carbone.

L'utilisation de ces gaz va entrainer la dilution du précurseur. Par conséquent, il faudra essayer de limiter les débits de gaz pour maintenir un flux minimum dans la zone de réaction et par conséquent maintenir une température de réaction aussi élevée que possible. De plus les débits de gaz d'entrainement et de gaz réactif vont moduler la vitesse de passage des précurseurs dans la zone chaude.

#### II.2.2.3.4. La pression dans le réacteur

La pression à l'intérieur du réacteur est régulée par un système d'électrovannes et de deux pompes placées en sortie du montage, après les collecteurs de poudres. Une pompe à palettes permet de faire le vide primaire dans le réacteur, avant de le remplir de gaz inerte. Une pompe à vide et des suppresseurs secs à becs permettent ensuite de réguler la pression autour de la pression atmosphérique. Les essais décrits au chapitre V ont été effectués avec une pression autorégulée à 740 Torr. La pression influence le temps de séjour dans la zone de réaction et le taux de collision entre les molécules de précurseur et leurs produits de décomposition. C'est également un paramètre de contrôle du bon déroulement de la synthèse. En effet, si la pression augmente brusquement, cela peut être le signe que les barrières de collecte se bouchent.

## II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

### II.3.1. La Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

Les CCM ont été réalisées sur des plaques commerciales Kieselgel 60 $F_{254}$, MERCK 5554. Elles sont en aluminium et recouvertes d'un gel de silice. Après l'élution de la plaque dans une phase mobile, qui sera décrite au cas par cas dans la partie expérimentale, les plaques sont observées sous lampe UV.

### II.3.2. Mesure des masses molaires moléculaires par diffusion de la lumière multiangle

Il est possible de déterminer les masses molaires moyennes en nombre $M_n$ et les masses molaires en masse $M_w$ des précurseurs, s'ils sont solubles, par une méthode associant de la chromatographie d'exclusion stérique à la diffusion de la lumière multiangle, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un étalonnage préliminaire. Ces analyses ont été effectuées par la


BY-NC-ND

plateforme de caractérisation de l'institut Charles Sadron à Strasbourg. Le système d'analyse est composé du matériel listé ci-après :

- une pompe Shimadzu LC-20AD
- un dégazeur en ligne Shimadzu DGU-20A
- un injecteur automatique Shimadzu SIL-20A
- un four à colonne Shimadzu CTO-20A à 35 °C
- un détecteur réfractométrique Optilab T-rex (Wyatt Techn.)
- un détecteur UV à barrette de diodes Shimadzu SPD-M20A
- un détecteur viscosimétrique Viscostar-II (Wyatt Techn.)
- un détecteur Diffusion de Lumière Multi-Angles (MALS) TREOS (Wyatt Techn.)
- 4 colonnes mixtes C (granulométrie = 5 μm) PLgel de longueur 30 cm (diamètre interne = 7,5 mm) en série (domaine de séparation : 1 000 à 10 millions g/mole)
- étalon de débit : toluène
- solvant utilisé : THF qualité HPLC
- débit = 1 ml/mn

Les échantillons sont préparés par la mise en solution du polymère dans du Tetrahydrofurane (THF) pendant 1 heure, puis le mélange est filtré sur filtre PTFE (Phenex de Phenomenex) de 0,45 μm de porosité.

### II.3.3. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'obtenir des informations sur la nature des atomes, des groupements d'atomes et des liaisons chimiques de l'échantillon analysé. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), de type "Spectrum One", fournit par Perkin-Elmer. Comme les liaisons chimiques analysées sont toujours présentes dans le matériau, qu'il soit plus ou moins bien organisé, cette technique d'analyse est utilisable pour des matériaux organiques, amorphes et cristallisés. D'un point de vue pratique, il est possible d'analyser des échantillons liquides et solides. Les poudres sont mélangées à de la poudre de bromure de potassium (KBr), transparent au faisceau infrarouge, broyées et comprimées, sous forme de pastilles (Ø = 10 mm) à 150 MPa à l'aide d'une presse uniaxiale, avant d'être analysées. Les échantillons liquides sont caractérisés par dépôt d'une goutte de produit entre deux fenêtres de KBr. L'acquisition d'un spectre infrarouge peut se faire en transmission ou absorption dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 $cm^{-1}$, avec une résolution de 2 $cm^{-1}$. Les spectres sont tracés sans traitement.


BY-NC-ND

## II.3.4. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

### II.3.4.1 Spectroscopie de RMN du $^{1}H$ et du $^{13}C$ en voie liquide

L'analyse par résonance magnétique nucléaire est complémentaire de la spectroscopie IR. Par ce biais il est possible d'obtenir des informations sur l'environnement du proton ($^{1}H$) et du carbone ($^{13}C$). Ces expérimentations ont été réalisées au service commun de RMN de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Limoges. Le spectromètre de RMN utilisé est un Avance DPX 400 MHz conçu par Brüker. Les échantillons sont analysés en voie liquide. Ils doivent donc être solubles dans un solvant deutéré. Les spectres sont obtenus en intensité en fonction du déplacement chimique, noté $\delta$ et exprimé en ppm. L'échelle des déplacements chimiques est normalisée par rapport au tétraméthylsilane (TMS), étalon interne ($\delta$ = 0 ppm). La fréquence de travail pour l'acquisition des spectres $^{1}H$ est de 400,13 MHz, et de 100,62 MHz pour les spectres $^{13}C$. On pourra utiliser la notation suivante pour décrire les spectres :

- s : singulet
- d : doublet
- t : triplet
- tdd : triplet doublé dédoublé
- m : multiplet

### II.3.4.2 Spectroscopie de RMN du $^{13}C$ et du $^{29}Si$ en voie solide

Lorsque les échantillons à analyser ne sont pas solubles dans un solvant deutéré, il est possible de recourir à la RMN en voie solide, pour laquelle les échantillons sont étudiés sans dilution préalable. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Le spectromètre utilisé est un Brücker AVII 300. Pour les analyses du $^{29}Si$, la fréquence de travail est de 59,63 MHz. Les analyses de spectroscopie de RMN $^{13}C$ sont réalisées sur un spectromètre Bruker AVIII 700, à la fréquence de travail de 176,07 MHz. Une séquence de polarisation croisée 1D (CP MAS) a généralement été utilisée pour les analyses du $^{13}C$ et $^{29}Si$. Cette séquence permet de transférer l'aimantation des spins abondants du proton, vers les spins rares tels que le $^{13}C$ et $^{29}Si$ afin d'augmenter le rapport signal-sur-bruit d'un spectre de RMN du $^{13}C$ ou du $^{29}Si$. Le temps durant lequel le transfert d'aimantation est effectué et appelé temps de contact ($t_{cp}$). Lorsque le transfert d'aimantation est effectué, le signal $^{13}C$ ou $^{29}Si$ acquis provient dès lors des noyaux $^{1}H$ qui leurs sont voisins. Cette méthode permet également de raccourcir les temps d'acquisition d'autant plus que les distances internucléaires sont courtes.


BY-NC-ND

### II.3.5. Couplage dynamique Rhéomètre / Spectromètre Infrarouge

Le comportement rhéologique du mélange des monomères a été étudié au moyen d'un rhéomètre (Mars III, Thermo Scientific, logiciel Rheowin), à géométrie plan-plan de dimension variable (Ø = 20 ou 35 mm). Cet appareil est couplé à un spectromètre IR (Nicolet IS10, Thermo Scientific, logiciel Omnic) (Figure II.4). Une fenêtre diamantée au centre de la partie basse de la géométrie plan-plan permet le passage du LASER. Le plateau inférieur est fixe, tandis que le plateau supérieur, connecté au rotor du rhéomètre, permet l'acquisition des données rhéologiques. En pratique, les essais ont été réalisés durant une période de 2 heures maximum. La fréquence d'oscillation est de 1 Hz, et l'amplitude de la déformation, notée $\gamma_0$ est de 0,5%. Cette valeur garantie d'être en régime visco-élastique linéaire. Par ailleurs, un spectre IR est enregistré simultanément à chaque donnée rhéologique, dans la gamme 400 à 4000 $cm^{-1}$. Tous les essais couplent dynamiquement : une analyse physique à partir des données rhéologiques (modules complexes, viscosité etc.) et une analyse chimique grâce à la spectroscopie IRTF (évolution de bandes de vibration des monomères et des polymères).

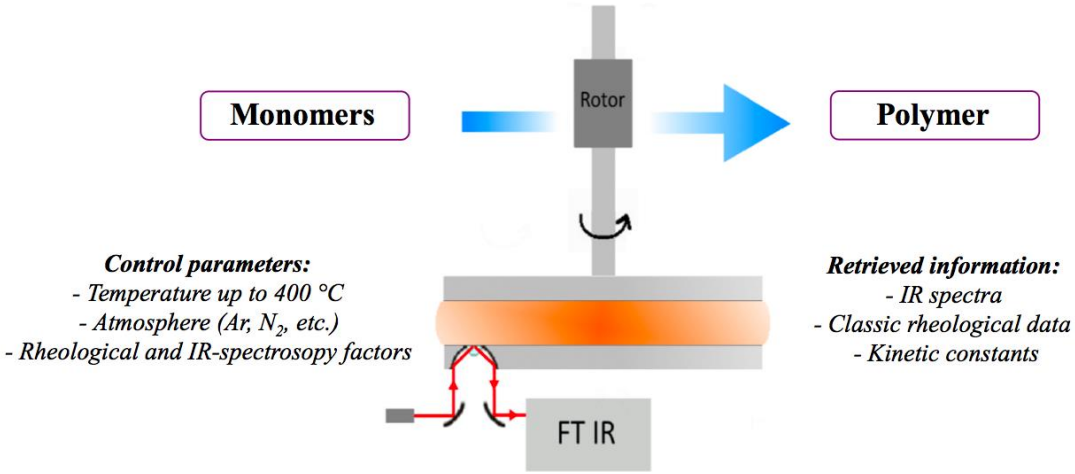



**Figure II.4 : Schéma de principe du dispositif couplant le rhéomètre et le spectromètre IR.**

### II.3.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) ou à l'analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre le comportement thermique des précurseurs et peut être couplée avec un spectromètre de masse (SM). L'appareil utilisé est une thermobalance STA 449 F3, Netzsch, à four en SiC dont la température limite d'utilisation est 1550°C. Lors des essais, le cycle thermique a été régulé tel que la vitesse de montée en


BY-NC-ND

température soit de 10°C.min$^{-1}$, jusqu'à une température maximale de 1400°C, et la vitesse de descente en température soit de 20°C.min$^{-1}$.

Les analyses sont réalisées dans des creusets en alumine, en atmosphère neutre grâce au balayage d'argon de qualité nertal et une extraction à la sortie de l'appareil permet l'évacuation des produits volatilisés au cours du traitement thermique. Il est à noter qu'un blanc a été réalisé avec le creuset vide, avant chaque campagne d'analyse, afin d'en soustraire le comportement aux analyses des échantillons.

Les analyses DSC ou ATD, permettent de mesurer respectivement les différences des échanges de chaleur ou de température entre l'échantillon à analyser et le creuset vide de référence. Les courbes obtenues donnent accès à l'identification des évènements exothermiques ou endothermiques attribués à des évaporations, des réactions chimiques ou des modifications structurales.

### II.3.7. La spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse permet la mise en évidence des espèces volatilisées au cours d'un traitement thermique ou d'une réaction. L'appareil utilisé, couplé à la thermobalance décrite précédemment, est un modèle Omnistar, Balzers Instruments. Les produits gazeux et/ou leurs fragments ionisés sont détectés par le quadripôle de l'appareil. L'acquisition est réalisée en fonction du temps, et les valeurs enregistrées (m/z) sont exprimées en Unité de Masse Atomique (UMA) sur un intervalle de 1 à 200 UMA. Le rapport (m/z) correspond à la masse (m) de l'espèce ionisée détectée divisée par sa charge (z).

### II.3.8. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur deux appareils disponibles au laboratoire SPCTS de type D5000, Siemens et de type D8, Brüker. Les deux possèdent une géométrie Bragg-Brentano θ-2θ, et la source de rayonnement X utilise la radiation Kα du cuivre dont la longueur d'onde vaut $\lambda_{CuK\alpha 1}$ = 1,540598 Å. Les mesures pour l'indentification de phases des échantillons ont été modulées selon les essais dans une plage angulaire allant de 10 à 110° en 2θ. Le pas de mesure est de 0,03° avec un temps d'acquisition du diagramme de 63 minutes. L'identification des phases obtenues est réalisée par comparaison avec la base de données JCPDS.

### II.3.9. La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X est une technique d'analyse chimique de la surface des échantillons, sur à 5 et 10 nm d'épaisseur. Le principe de fonctionnement de cet


BY-NC-ND

appareil repose sur l'émission de photons X qui viennent exciter la surface de l'échantillon. De cette interaction rayonnement-matière, des photoélectrons sont libérés par l'échantillon. Ils possèdent une énergie cinétique caractéristique de leur atome émetteur. Ainsi, en couplant un analyseur en énergie avec un compteur d'électrons, il est possible de reconstituer un spectre qui permet d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre Kratos Axis Ultra, calibré selon le standard international ISO 15472, dont la source est monochromatique d'Al Kα (15 mA, 15 kV).
En pratique, l'enceinte d'analyse est placée sous vide pour une pression totale proche de $1.10^{-7}$ Pa, la surface d'analyse étant d'environ 300 µm x 700 µm. De plus, un système de neutralisation des charges a été utilisé pour chaque analyse ce qui permet de calibrer les spectres de photoélectrons en utilisant le pic de photoélectrons du carbone de contamination, C 1s détecté à 285,00 eV en énergie de liaison. Enfin, l'énergie de passage est fixée à 160 eV pour l'acquisition de spectres larges et à 20 eV lors de l'acquisition de spectres haute résolution.

### II.3.10. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage repose sur le principe d'interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons. Selon le détecteur utilisé il est possible d'observer des images résultant d'électrons secondaires (contraste topographique) ou d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Son couplage avec l'analyseur X à dispersion d'énergie (EDS) permet d'estimer la composition chimique des échantillons. Le microscope électronique à balayage utilisé est le Philips XL 30. Les tensions d'accélération peuvent être modulées à 10 kV ou 20 kV. Les échantillons analysés ont été métallisés avec du platine afin de faciliter l'écoulement des charges à leur surface.

### II.3.11. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été réalisée avec un microscope JEOL 2010 dont la tension de travail est 200 kV. Les échantillons ont été préparés en plusieurs étapes. La première consiste à broyer la poudre dans un mortier en agate afin de casser les agrégats. Ensuite cette poudre est dispersée dans une goutte d'eau qui est déposée sur le porte-échantillon, constitué d'une grille de cuivre couverte d'un film en carbone. Enfin, après l'évaporation du solvant, il ne reste plus que la poudre à observer sur la grille. Avec ce même appareil, des données cristallographiques ont pu être obtenues par la méthode de diffraction des électrons en sélection d'aire.


BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Chapitre III. Synthèse des précurseurs


BY-NC-ND

BY-NC-ND

## Introduction

L'étude bibliographique rapportée dans le chapitre I a mis en évidence le potentiel de la voie d'élaboration de céramiques dérivées de polymère (PDC) en vue d'obtenir des matériaux homogènes en composition. Cependant, la synthèse des précurseurs de phases carbures impose des conditions de synthèses assez drastiques. Il s'avère nécessaire de contrôler l'atmosphère de synthèse afin de limiter les réactions parasites avec l'air, qui peuvent entrainer une pollution à l'oxygène. Par ailleurs, peu de réactions décrites dans la littérature indiquent l'élaboration de précurseurs multiéléments, dans lesquels les hétéroéléments tels que le zirconium sont réellement incorporés au polymère.[BOU15] Par conséquent, il est nécessaire d'envisager une nouvelle approche pour synthétiser ces polymères organométalliques. La chimie click est un concept qui, associé à la stratégie PDC, peut permettre de faciliter les conditions de synthèse des matériaux. En effet, par le biais de cette chimie, des réactions rapides et simples vont pouvoir être mises en œuvre. Les atmosphères inertes sont évitables et le procédé dans son ensemble limite les étapes de purification qui sont autant de sources de pollution. De plus, la diversité des réactions de chimie click offre une grande flexibilité quant au choix des monomères mis en jeu et les structures polymériques qui en résultent. Cette flexibilité est recherchée afin de contrôler l'architecture des précurseurs (Figure III.1).

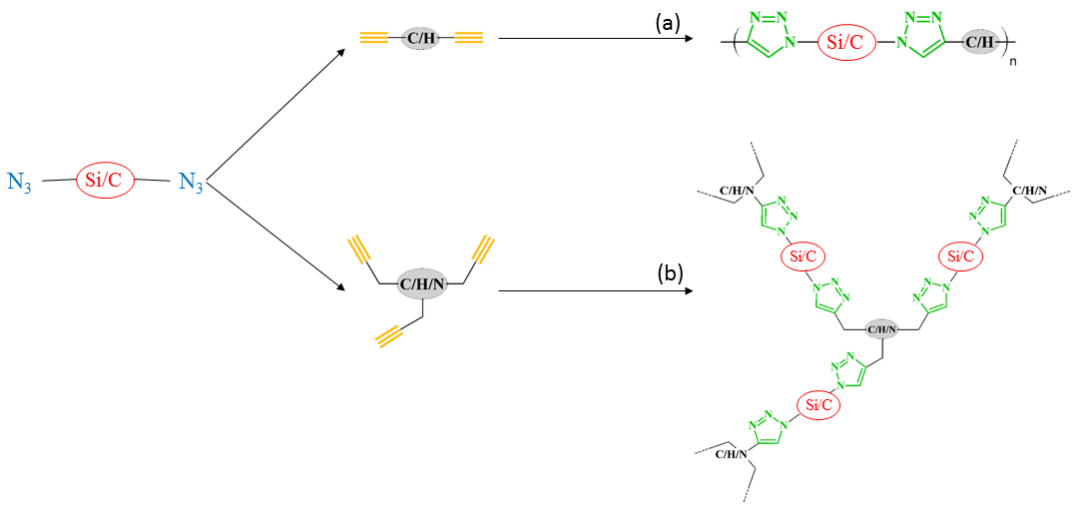



**Figure III.1 : Schéma des architectures de polymères élaborés par chimie click, où C/H/N sont les éléments présents dans le motif des monomères ;**
**(a) : Polymère linéaire ; (b) : Polymère hyperbranché.**

Par conséquent en fonction des monomères sélectionnés, il sera possible de générer des polymères linéaires ou hyperbranchés, dont il sera important de contrôler la viscosité et la


BY-NC-ND

solubilité afin de pouvoir les adapter aux procédés de mise en forme. Ces paramètres physiques sont tout aussi importants que le contrôle de la composition au regard de la stratégie décrite en Figure III.2, et qui est envisagée dans le cadre de ces travaux de thèse.

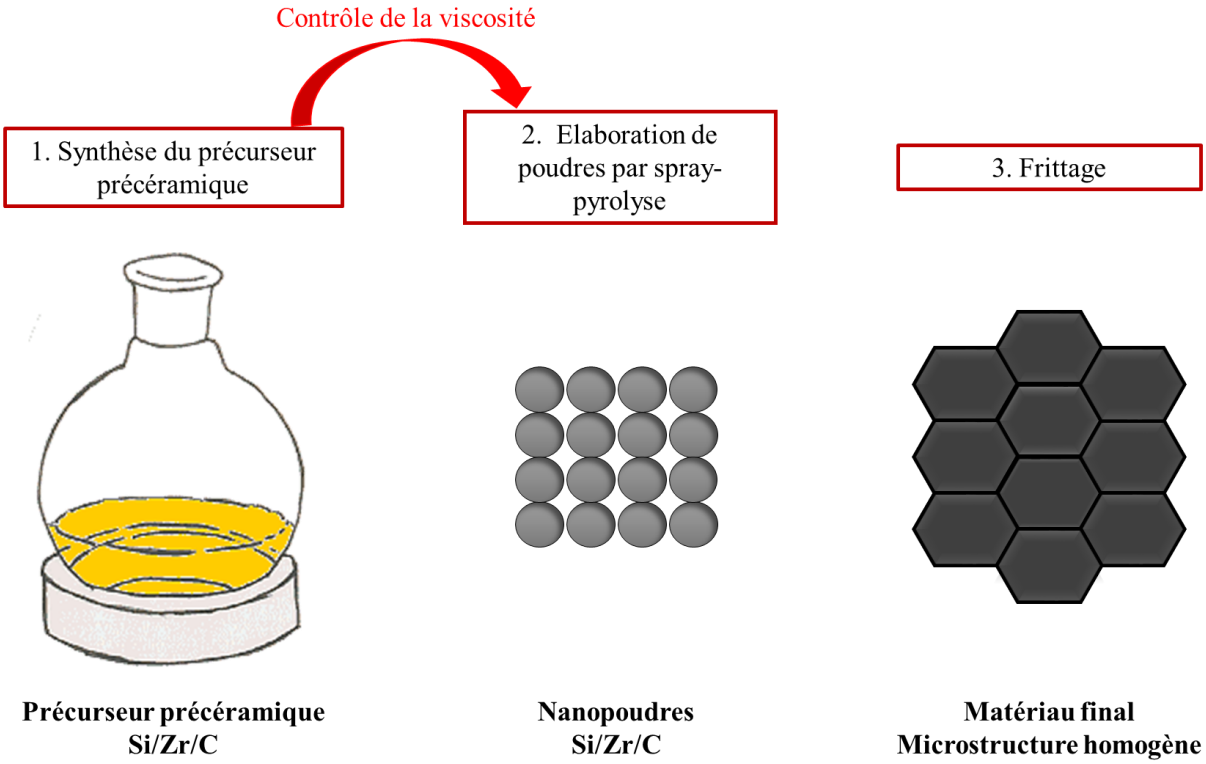



**Figure III.2 : Schéma de la démarche PDC couplée à la spray-pyrolyse pour l'élaboration de céramiques composites SiC/ZrC.**

Cette stratégie comprend trois étapes majeures, la première étant l'élaboration de polymères organométalliques incluant dans leur composition tous les éléments souhaités dans le matériau final, *i.e.* Zr/Si/C. Dans un second temps, la voie d'élaboration PDC est couplée à la technique de spray-pyrolyse qui permet d'obtenir des poudres fines. Ces poudres multiéléments pourront alors être mises en forme et frittées afin d'obtenir un matériau composite final de microstructure homogène et dont la répartition des phases sera également contrôlée. C'est le passage de l'étape 1 à l'étape 2 qui requiert le contrôle de la viscosité ou de la solubilité des précurseurs puisque l'élaboration de poudres par spray pyrolyse impose la nébulisation du précurseur, comme cela a été décrit dans la présentation du dispositif (chapitre II). Seuls des polymères de faible viscosité ou dissous dans un solvant compatible avec le procédé de spray pyrolyse pourront être nébulisés.

Ce chapitre III présentera les deux voies de synthèse des polymères qui ont été utilisées. Sur la base de caractérisations par spectroscopie IR et de RMN, les structures de ces précurseurs


BY-NC-ND

pourront être identifiées et les mécanismes permettant l'incorporation du zirconium dans les réseaux polymériques seront proposés.

## III.1. Voie de synthèse N°I : La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal.

La chimie click est le nom donné à la famille de réactions qui permettent de générer des structures organiques facilement. A ce jour, ces réactions connaissent leur essor dans le domaine de la biochimie notamment, mais leurs atouts en font des synthèses attractives également dans le domaine de la science des matériaux. [LUT08] Il est ainsi envisagé d'élaborer des poudres céramiques issues de la décomposition thermique de ces polymères. Pour cela, notre intérêt s'est porté sur la réaction phare de la chimie click, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, catalysée par le cuivre. Cette réaction intervient entre un azoture ($-N_3$) et un alcyne terminal (-C≡C-H). [ROV02], [TOR02] Cette réaction peut être activée thermiquement, ou catalysée par le cuivre (I). Sans catalyseur, le lien triazole se forme sans régiosélectivité particulière et le produit final est composé d'un mélange équimolaire des deux configurations du triazole (Figure III.3), le 1,4-régioisomère (≈50 %) ou le 1,5-régioisomère (≈50 %).[QIN08]

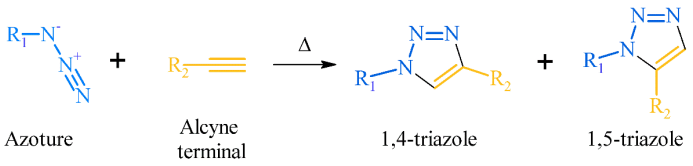



**Figure III.3 : Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire activée thermiquement.**

En revanche, en présence de catalyseur, seul le triazole 1,4-disubstitué est formé au cours de la cycloaddition. Pour mémoire, ce lien est stable vis-à-vis de l'hydrolyse, qu'elle soit acide ou basique, et subsiste dans des conditions oxydantes ou réductrices. Cette inertie chimique permet de faciliter la mise en œuvre des synthèses et elle confère une bonne stabilité aux polymères formés lors des traitements de purification.

### III.1.1. Le choix des monomères

L'élaboration de polymères précéramiques, précurseurs de phases carbures, requiert la sélection de monomères spécifiques, qui pourront être commerciaux ou synthétisés au laboratoire. Ces monomères de départ doivent présenter au moins deux fonctions réactives, antagonistes ou non, et comporter tous les éléments de la céramique finale.

Il sera choisi, en premier lieu, de synthétiser un monomère vecteur de l'élément Si et porteur de deux fonctions azotures, le Bis(Azidométhyl)DiméthylSilane (BADS – Figure III.4-


BY-NC-ND

a). Afin d'atteindre les architectures décrites à la Figure III.1, linéaire ou hyperbranchée, deux autres monomères seront sélectionnés. Un hydrocarbure commercial, le 1,4-diethynylbenzène (DEB – Figure III.4-b) sera retenu pour sa bonne stabilité dans l'air et son excellente solubilité dans les solvants organiques. Le DEB est porteur de deux fonctions alcynes terminales et permettra la synthèse de polymère linéaire. Enfin, un monomère trifonctionnel avec des alcynes terminaux, la tripropargylamine (TRI – Figure III.4-c), sera synthétisé au laboratoire afin d'obtenir un polymère branché. L'influence de la structure des macromolécules sur le comportement thermique des polymères pourra ainsi être étudiée.

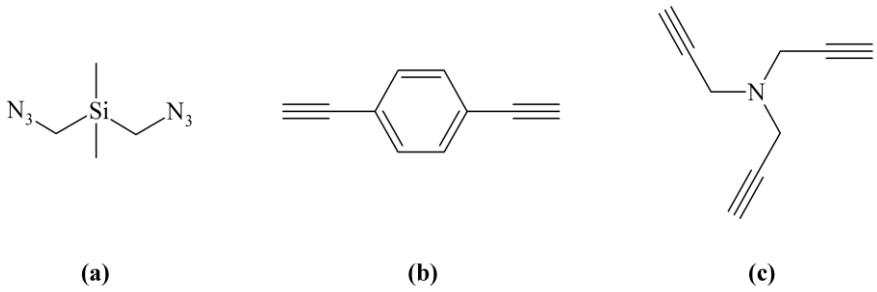



**Figure III.4 : Monomères sélectionnés ; (a) : BADS ; (b) : DEB ; (c) : TRI.**

### III.1.2. Synthèse et caractérisation des monomères

#### III.1.2.1 Synthèse du bis(azidométhyl)diméthylsilane

Le premier monomère sélectionné est un carbosilane diazoturé, nommé bis(azidométhyl)diméthylsilane (BADS). Il est vecteur de l'élément silicium et porteur des fonctions réactives azoture (-$N_3$). Il a été synthétisé à partir de la réaction d'azidation du Bis(Chlorométhyl)DiméthylSilane (BCDS) selon le mode opératoire décrit par Nomura et *al.* (Figure III.5). [NOM07] Dans un ballon de 100 mL, le BCDS (10 mmol) est solubilisé dans le DMF (20 mL) avec l'azoture de sodium (3 éq. ; 30 mmol). Le mélange est placé sous agitation 24 h à 50 °C.

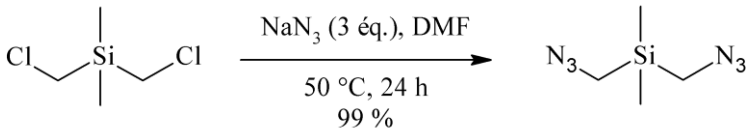



**Figure III.5 : Synthèse du bis(azidométhyl)diméthylsilane.**

La solution de couleur blanche est ensuite traitée par extraction liquide/liquide dans une ampoule à décanter de 250 mL. 100 mL d'eau distillée sont introduits au mélange et deux extractions liquide/liquide sont réalisées successivement avec 20 mL de cyclohexane. La phase


BY-NC-ND

organique est séchée sur du sulfate de magnésium ($MgSO_4$). On filtre la solution qui est ensuite évaporée à basse pression et chauffée à 80 °C. Le produit pur, une huile légèrement colorée en jaune, est obtenu avec un rendement brut de 99 %.

La structure du produit est contrôlée par spectroscopie de RMN $^{1}H$ et $^{13}C$, dont les spectres sont représentés en Figure III.6. Ainsi, l'analyse par spectroscopie de RMN $^{1}H$ (Figure III.6-a) indique une variation du déplacement chimique des protons équivalents des méthylènes, d'une valeur de 2,77 ppm pour le BCDS à 2,99 ppm pour le BADS. [NIE13] Cette information traduit le changement d'environnement des atomes d'hydrogène au sein de la molécule et confirme la substitution des Cl par les $N_3$. Les deux familles de carbones équivalents sur le spectre d'analyse de RMN $^{13}C$ (Figure III.6-b), à 39,1 ppm (Si-**C**$H_2$) et -5,4 ppm (Si-**C**$H_3$), permettent de valider la structure proposée à la Figure III.5. Enfin, au regard de ces analyses, il semble subsister quelques traces de solvant malgré le traitement utilisé. Les intégrations des signaux du DMF (autour de 2,7 ppm) indiquent que le DMF apporte 8,7 % des noyaux d'hydrogène du mélange et peut donc être considéré comme un produit minoritaire dans le mélange.

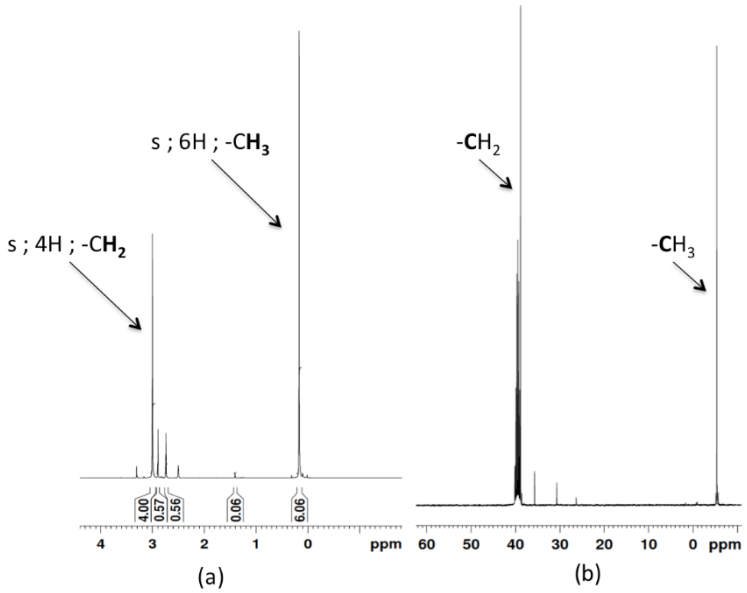



**Figure III.6 : Spectres de RMN du bis(azidométhyl)diméthylsilane dans le cyclohexane d$^{12}$ ; (a) : Spectre de RMN $^{1}H$ ; (b) : Spectre de RMN $^{13}C$.**

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie IR (Figure III.7) révèle notamment la présence de la bande d'absorption de $N_3$ à 2087 $cm^{-1}$. Cette bande caractéristique, très prononcée, servira de référence pour suivre la réaction de polycycloaddition. Les signaux IR principaux de ce monomère sont indexés dans le Tableau III.1.


BY-NC-ND

La bande à 2130 $cm^{-1}$ ($N_3$, élongation) indique un résidu de $NaN_3$ utilisé lors de la synthèse du BADS.

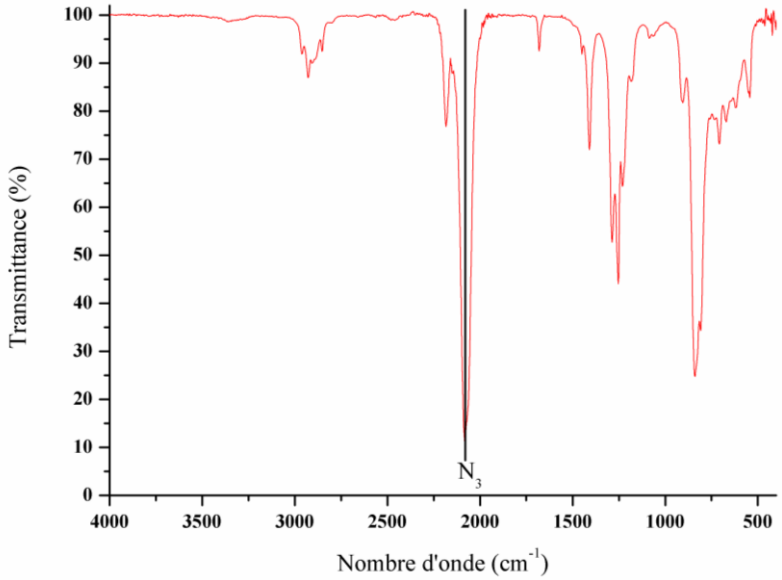



**Figure III.7 : Spectre IR du bis(azidométhyl)diméthylsilane (BADS).**

| *Nombre d'onde ($cm^{-1}$)* | *Mode de vibration* |
|---|---|
| 2966, 2895, 2820 | *C-H élongation* |
| 2087 | *$N_3$ élongation* |
| 1412 | *$CH_3$ déformation* |
| 1253 | ***Si-$CH_3$** élongation* |

**Tableau III.1 : Indexation des bandes IR du spectre du bis(azidométhyl)diméthylsilane [WAN11].**

### III.1.2.2 Le 1,4-diéthynylbenzène, un hydrocarbure commercial

En vue d'élaborer un polymère d'architecture linéaire, notre attention s'est portée sur un hydrocarbure commercial, le 1,4-diéthynylbenzène. Ce monomère est porteur des fonctions alcynes terminales, antagonistes aux fonctions azoturées du bis(azidométhyl)diméthylsilane (Figure III.8).

**Figure III.8 : Structure du 1,4-diéthynylbenzène.**


BY-NC-ND

De plus, vecteur des éléments C et H, ce monomère n'apporte pas d'hétéroéléments non souhaités à la structure du polymère. Son coût abordable et son inertie chimique vis-à-vis de l'air en a fait un monomère intéressant pour mettre en œuvre la synthèse d'un polycarbosilane linéaire. Ce réactif a été utilisé sans traitement préalable et sa pureté a été contrôlée systématiquement par spectroscopie IR et par spectroscopie de RMN.

Sa structure a pu être contrôlée par spectroscopie de RMN en phase liquide. Sur le spectre $^{1}H$ (Figure III.9-a) le déplacement chimique à 7,4 ppm est caractéristique des protons du cycle aromatique, tandis que les protons équivalents des alcynes terminaux apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,3 ppm. [OIS14] Sur le spectre $^{13}C$ (Figure III.9-b), les quatre familles de carbone sont indexées. Il n'apparaît donc pas d'impuretés dans ce monomère, à l'exception de traces d'eau (signal à 1,5 ppm). Il s'agit probablement d'eau physisorbée lors de la manipulation de ce réactif.

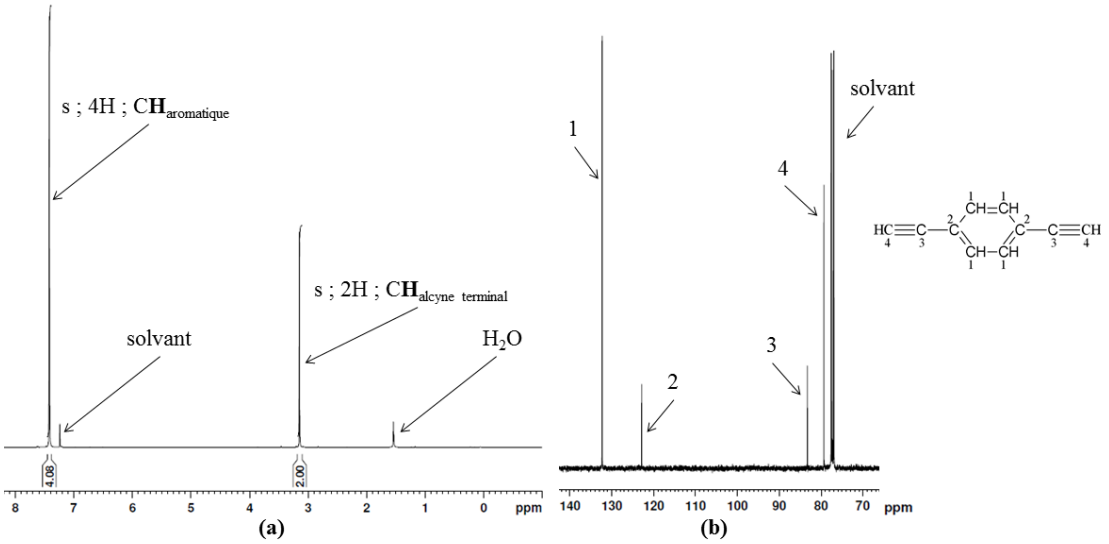



**Figure III.9 : Spectres de RMN du 1,4-diéthynylbenzene dans le chloroforme d ; (a) : Spectre de RMN $^{1}H$ ; (b) : Spectre de RMN $^{13}C$.**

L'analyse par spectroscopie IR (Figure III.10), révèle deux bandes caractéristiques des fonctions terminales du monomère à 3300 $cm^{-1}$ et 2106 $cm^{-1}$, qui pourront servir de référence pour le suivi des réactions de polymérisation. [OIS14]


BY-NC-ND

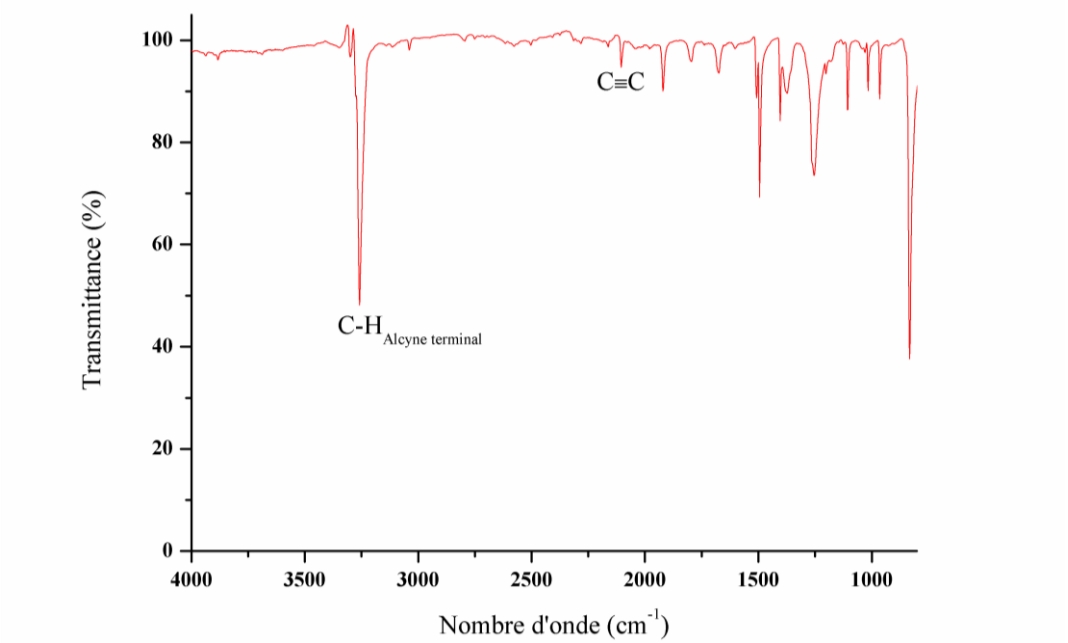



**Figure III.10 : Spectre IR du 1,4-diéthynylbenzène (DEB).**

Les bandes caractéristiques du spectre IR (Figure III.10) sont indexées dans le Tableau III.2.

| ***Nombre d'onde ($cm^{-1}$)*** | ***Mode de vibration*** |
|---|---|
| ***3300*** | *C-$H_{alcyne\ terminal}$, élongation* |
| ***2106*** | *C≡C, élongation* |
| ***1916, 1796*** | *Vibrations harmoniques (solvant)* |
| ***1675*** | *C=C, élongation* |
| ***1495*** | *C-C, élongation* |
| ***1375, 1250*** | *=C-H, déformation* |
| ***1104, 1009, 964*** | *C-H, déformation dans le plan* |
| ***827*** | *C-H, déformation hors du plan* |

**Tableau III.2 : Indexation du spectre IR du 1,4-Diethynylbenzène [OIS14], [STU04].**

### III.1.2.3 Synthèse et caractérisation de la tripropargylamine

Afin de pouvoir générer des polymères de structure hyperbranchée, un monomère trifonctionnel a été considéré. Ce monomère tripropargylé a été synthétisé selon une réaction décrite dans la littérature, à partir du bromure de propargyle commercial dilué à 80 %m. dans du toluène (Figure III.11). [SCH12] Dans un ballon de 100 mL, le bromure de propargyle (23 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'ammoniaque (2 équivalents molaires). Le mélange est mis sous agitation pendant 24 h à température ambiante. La solution, légèrement colorée en jaune est ensuite placée dans un bain marie à 50 °C pendant 24 h supplémentaires. On obtient la phase organique par 3 extractions liquide/liquide successives avec à chaque fois 25 mL


BY-NC-ND

d'éther diéthylique. Cette solution est séchée sur $MgSO_4$, puis filtrée. Le produit est évaporé sous pression réduite et à 40 °C pour obtenir une huile orange. Le rendement brut de la réaction est de 83 %.

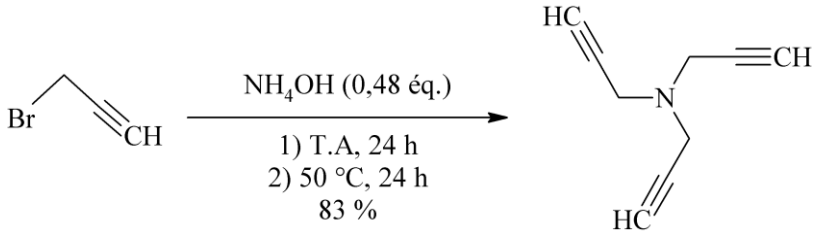



**Figure III.11 : Synthèse de la tripropargylamine.**

Le spectre IR de ce monomère est représenté sur la Figure III.12. Il met en évidence les bandes caractéristiques de ce composé et notamment celles des fonctions alcynes terminales à 2106 $cm^{-1}$ et 3300 $cm^{-1}$. Comme précédemment, ces bandes serviront de témoins pour suivre l'efficacité de la réaction de polymérisation.

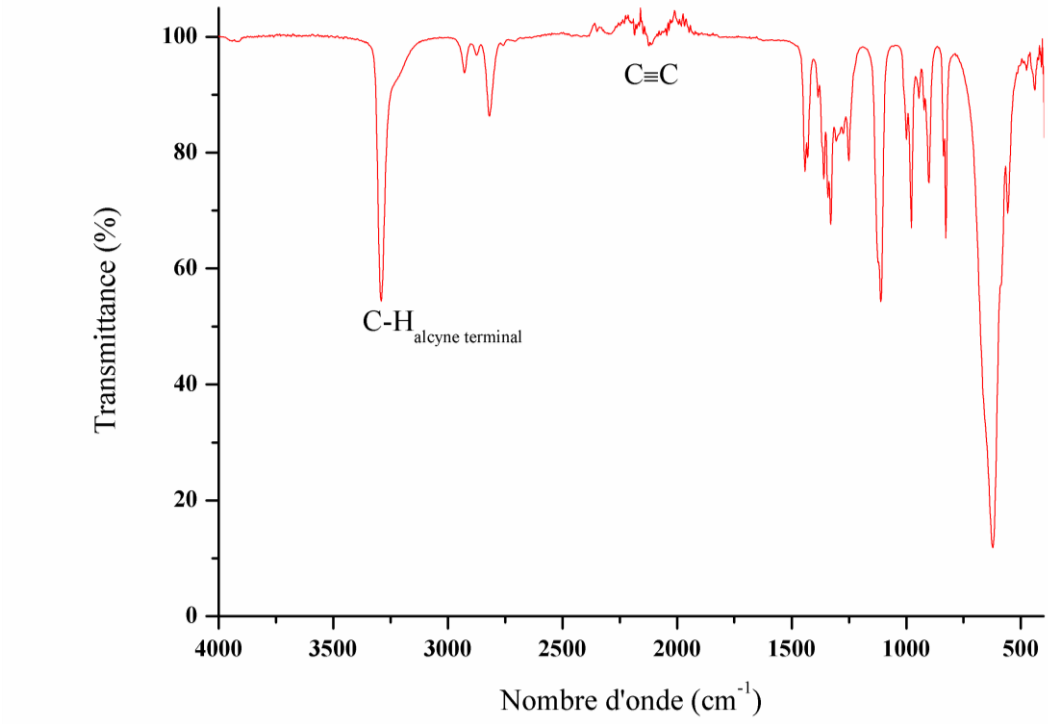



**Figure III.12 : Spectre IR de la tripropargylamine.**

Les principales bandes de vibrations du spectre IR de la tripropargylamine sont indexées dans le Tableau III.3. La zone des empreintes digitales n'est pas indexée en raison du chevauchement de nombreux domaines de vibrations rencontrés dans la molécule. Il n'apparaît pas de bande N-H, généralement située au-delà de 3300 $cm^{-1}$ qui aurait indiqué la formation de dipropargylamine comme le rapporte Schunack et *al.*, cependant il se peut que cette bande soit


BY-NC-ND

confondue avec le signal très intense de la vibration d'élongation de la liaison C-H de l'alcyne terminal à 3300 $cm^{-1}$, ou l'origine de l'épaulement observé sur cette bande de vibration. [STU04], [PAL11], [SCH12]

| *Nombre d'onde ($cm^{-1}$)* | *Mode de vibration* |
|---|---|
| ***3300*** | *≡C-H, élongation* |
| ***2930, 2881*** | *C-H élongation* |
| ***2106*** | *C≡C, élongation* |
| ***1108*** | *C-N, élongation* |
| ***633*** | *≡C-H, déformation hors du plan* |

**Tableau III.3 : Indexation du spectre IR de la tripropargylamine. [STU04], [PAL11]**

Une partie de l'analyse par spectroscopie de RMN du proton, à l'état liquide est représentée en Figure III.13. Le domaine représenté se situe pour les déplacements chimiques allant de 2,2 ppm à 2.8 ppm. Cette région permet d'observer trois familles de déplacements chimiques propres à la tripropargylamine, la dipropargylamine et au toluène (Figure III.14).

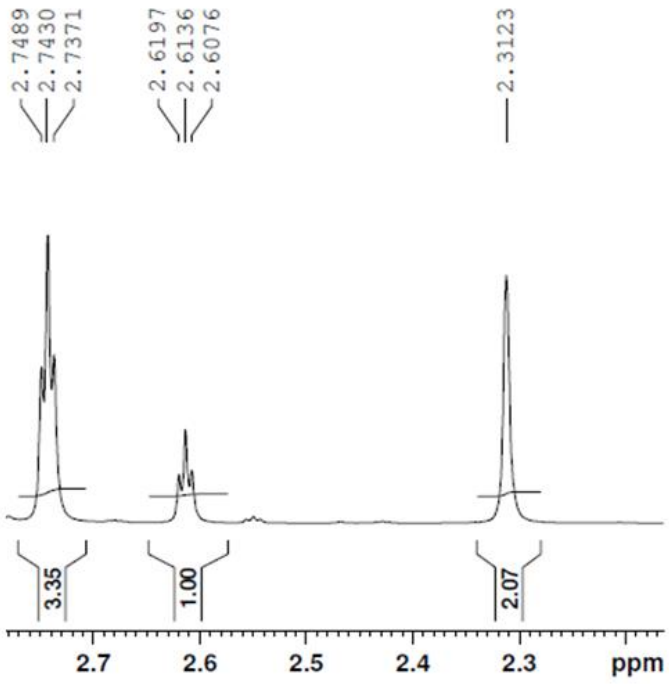



**Figure III.13 : Spectre de RMN $^{1}H$ de la di- et tripropargylamine.**

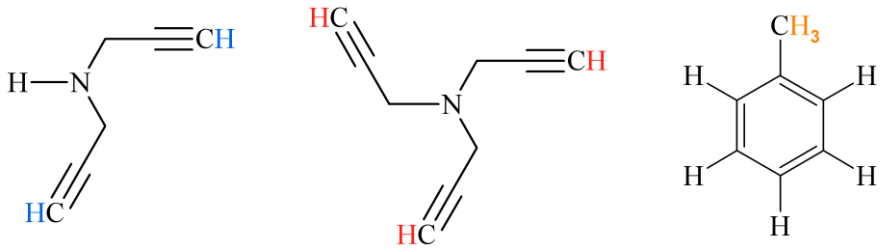
Ces résultats, recensés dans le Tableau III.4, révèlent la présence de deux triplets à 2,61 ppm et 2,74 ppm caractéristiques des protons des alcynes terminaux C≡C-**H**, respectivement de la dipropargylamine et de la tripropargylamine. [SCH12] De plus, le signal des protons du groupe C**H**$_3$ du toluène, provenant de l'utilisation du bromure de propargyle apparaît à


BY-NC-ND

2,31 ppm. Les intégrations indiquées sur le spectre sont calculées en fonction des proportions relatives des produits présents dans le mélange.

| *Produit* | *Déplacement chimique (ppm)* | *Intégration* | *Nombre de H équivalents* | *Intégration rapportée à 1H* |
|---|---|---|---|---|
| ***Dipropargylamine*** | 2,61 | 1,00 | 2 **H** | 0,50 |
| ***Tripropargylamine*** | 2,74 | 3,35 | 3 **H** | 1,12 |
| ***Toluène*** | 2,31 | 2,07 | 3 **H** | 0,69 |

**Tableau III.4 : Données tirées du spectre de RMN $^1$H de la tripropargylamine.**




Dipropargylamine Tripropargylamine Toluène

**Figure III.14: Structure de la dipropargylamine, tripropargylamine et du toluène.**

Sur la base des calculs indiqués en Annexe III.1, il est possible de déterminer la quantité totale de fonctions alcynes terminaux dans le mélange ($n_{C\equiv CH}$) selon l'équation III.1 :

$$n_{C\equiv CH} = 3\frac{m_0}{230} + 2 \times 0{,}45 \times \frac{m_0}{230} \qquad \text{Eq. III.1}$$

Pour respecter les équivalences entre les réactifs, il faudra introduire une quantité équivalente de fonctions azotures lors des synthèses de polymères. Le mélange de dipropargylamine et de tripropargylamine est utilisé sans purification supplémentaire. C'est un choix délibéré afin de respecter le concept de la chimie click, en limitant les étapes de purification. Ce calcul permet également de tenir compte de la présence des impuretés lors de l'ajout des monomères au cours des synthèses de polymérisation.

### III.1.3. Synthèse des polymères par cycloaddition de Huisgen, catalysée par le cuivre

La chimie click offre un large panel de réactions, et au travers de l'état de l'art établi, il a été choisi de se focaliser sur la réaction phare de cette chimie, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal, catalysée par Cu(I). Cette réaction est très flexible du point de vue des réactifs et des conditions de synthèse. C'est pourquoi, en ayant sélectionné les monomères appropriés, vecteurs des éléments désirés dans la céramique finale, il est possible d'envisager des synthèses de polycarbosilanes dans un


BY-NC-ND

premier temps. Le zirconium sera ensuite introduit dans ces réactions, dans un second temps, afin d'élaborer des polymères multiéléments.

Les systèmes catalytiques sont variés en chimie click, et nous avons fait le choix d'utiliser le cuivre (I) sous forme de CuBr avec la *N*,*N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) comme base additionnelle. Ce système est approprié aux réactions de polymérisation et l'utilisation du catalyseur Cu (I) permet d'atteindre des réactions environ $10^7$ fois plus rapide que sans catalyseur. [CHA07] Ces conditions de synthèse permettent de travailler à basse température, de l'ambiante à 60°C, et d'obtenir des bons rendements de synthèse en des temps courts. Le solvant envisagé pour les synthèses de polymères est le diméthylformamide (DMF) qui permet de solubiliser les monomères efficacement.

### III.1.3.1 Synthèse d'un polycarbosilane linéaire (P1)

Les conditions de synthèse ont été établies à partir d'une réaction issue des travaux décrits par Wang *et al.* (Figure III.15) [WAN11] La polymérisation se fait dans un montage à reflux. Dans un ballon de 100 mL, au BADS (763 mg ; 4,3 mmol) solubilisé dans le DMF (5 mL) sont ajoutés le DEB (1 équivalent molaire), le bromure de cuivre(I) (0,1 équivalent molaire) et la DIPEA (0,6 équivalent molaire). Le mélange est mis sous agitation à 60°C pendant 24h. Le produit de la réaction précipite avec l'ajout de 100 mL d'eau distillée, le précipité peut être filtré avec un filtre Büchner. Des lavages avec 50 mL d'ammoniaque sont réalisés successivement afin d'éliminer le catalyseur. Cela se traduit par une coloration bleue de la solution, typique des ions $Cu^{2+}$. On répète l'opération jusqu'à ce que cette coloration ne soit plus perceptible et que le catalyseur ait ainsi été éliminé. Le produit est évaporé à sec, sous pression réduite. Le polymère, un solide de couleur brune, est obtenu avec un rendement brut de 84 %.

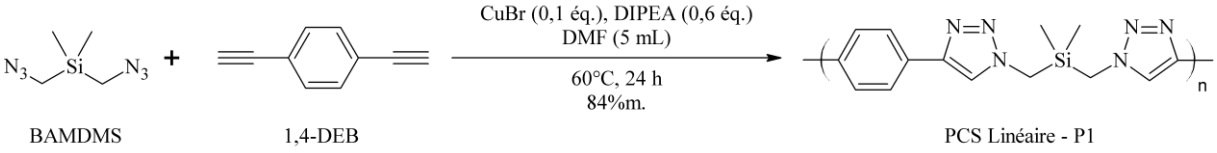



**Figure III.15 : Synthèse du polycarbosilane linéaire par chimie click - P1.**

La structure proposée de ce polymère a pu être vérifiée par les techniques d'analyse de spectroscopie IR et de RMN. [WAN11] En premier lieu, l'allure du spectre IR au-delà de 3300 $cm^{-1}$ indique la présence d'eau dans l'échantillon, celle-ci étant utilisée lors de la purification des échantillons (Figure III.16). Néanmoins, ce spectre met en évidence l'apparition de la bande d'absorption de faible intensité des liaisons C-H (élongation) du lien


BY-NC-ND

triazole visible à 3148 $cm^{-1}$, caractéristique de la polymérisation. [WAN11] De plus, la disparation de la bande d'absorption des $N_3$ (élongation) de l'azoture à 2087 $cm^{-1}$ corrobore cette première observation.

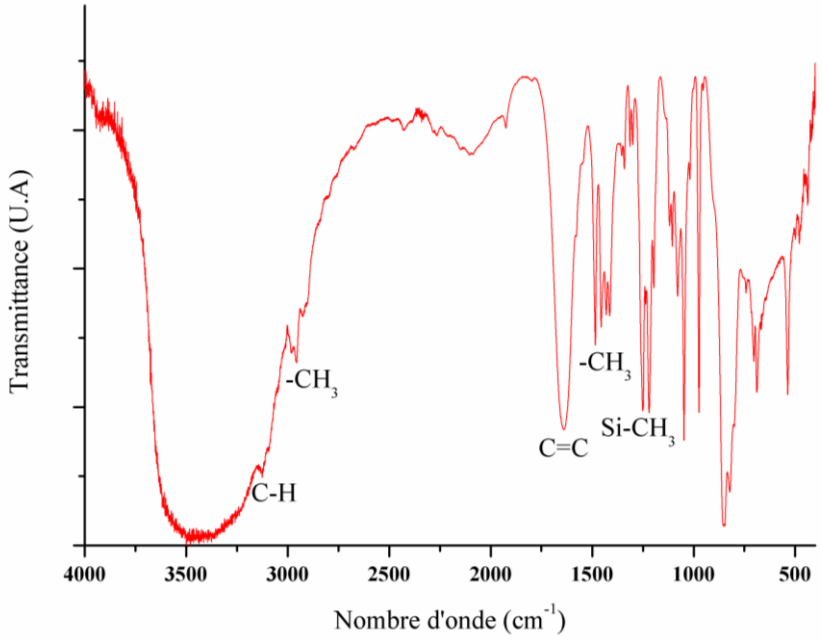



**Figure III.16 : Spectre IR de P1 obtenu par chimie click.**

Ces résultats sont à mettre en lien avec l'analyse par spectroscopie de RMN du proton. Le spectre en Figure III.17 fait apparaître le déplacement chimique à 8,31-8,55 ppm caractéristique du proton des liens 1,4-triazoles. [WAN11] L'utilisation du cuivre (I) a permis la formation exclusive de ce régioisomère. De plus l'architecture du polymère, proposée à la Figure III.15, peut, d'une part, être vérifiée par la présence des signaux des protons impliqués dans les liaisons Si-$CH_2$-N et Si-$CH_3$, respectivement à 3,92-4,10 ppm et 0,04-0,25 ppm.


BY-NC-ND

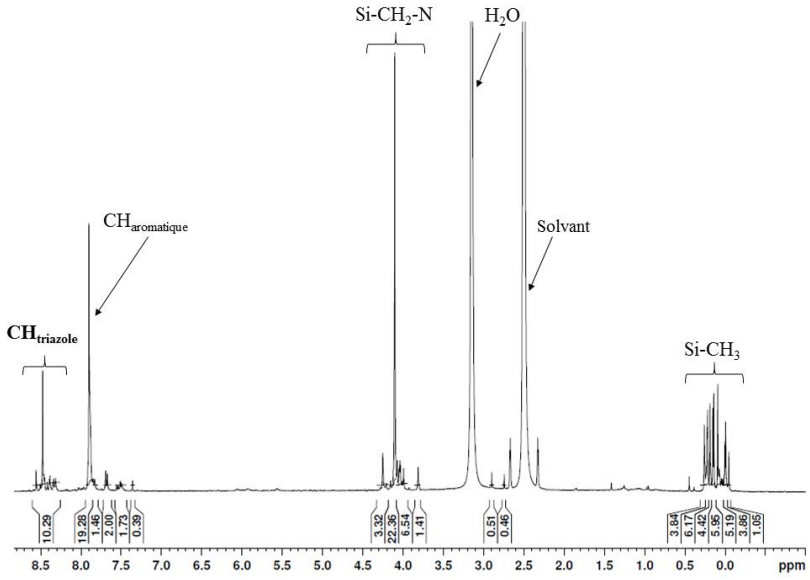



**Figure III.17 : Spectre de RMN $^{1}$H P1.**

La Figure III.18 présente le spectre de RMN $^{29}$Si en phase solide CP MAS du polymère **P1**. Ce moyen de caractérisation a permis d'identifier clairement l'environnement protoné du Si révélant une famille d'environnement correspondant à celui prédit par les analyses précédentes. Il s'agit du déplacement chimique de 0-2,4 ppm qui est caractéristique d'un atome de silicium entouré de 4 atomes de carbone. [SOR90], [LY01]

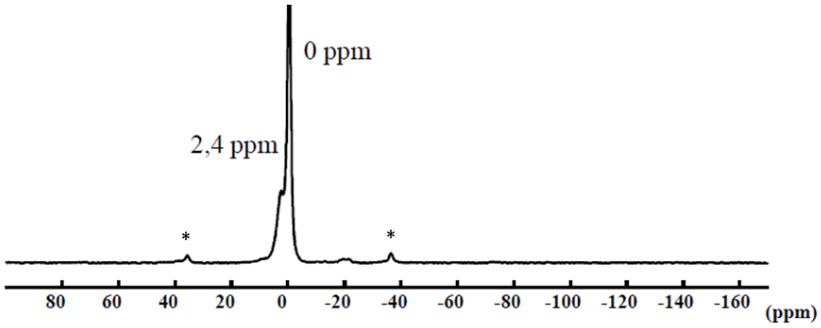



**Figure III.18 : Spectre de RMN $^{29}$Si en phase solide de P1. Mode CP MAS**
*** : bandes de rotation.**

L'analyse des masses molaires de ce polymère n'est pas possible, il présente en effet une solubilité insuffisante dans les solvants compatibles avec la méthode d'analyse par la technique de chromatographie d'exclusion stérique. En revanche, une analyse élémentaire a été réalisée afin de pouvoir vérifier la composition chimique de l'échantillon. Les pourcentages massiques théoriques dans le Tableau III.5 ont été calculés sur l'hypothèse de la structure du motif du polymère (Figure III.15).


BY-NC-ND

| *Elément* | *%massique théorique* | *%massique expérimental* |
|---|---|---|
| **C** | 56,3 | **55,5** |
| **N** | 28,2 | **23,7** |
| **Si** | 9,4 | **7,7** |
| **H** | 6,1 | **5,6** |

**Tableau III.5 : Analyse élémentaire du polycarbosilane linéaire.**

Cette analyse élémentaire de polymère organosilicié ne permet pas de doser l'oxygène. Les hypothèses pouvant expliquer les différences entre les résultats théoriques et expérimentaux reposent sur la présence de traces de cuivre n'ayant pas été éliminé lors de la purification du polymère, ainsi que sur l'eau décelée par les techniques de spectroscopie. De l'azote est également présent dans la structure du polymère. Alors que cet élément est recherché pour générer le lien triazole qui confère au polymère son inertie chimique, il faudra observer son influence sur le comportement thermique du précurseur.

### III.1.3.2 Synthèse d'un polycarbosilane hyperbranché (P2)

Afin de pouvoir étudier l'influence de l'architecture des polymères sur leur comportement en température, cette étude sur la cycloaddition entre un alcyne terminal et un azoture, catalysée par Cu(I), s'est portée sur la synthèse d'un polycarbosilane branché. En effet, il est généralement admis que les polymères hyperbranchés sont caractérisés par de meilleurs rendements céramiques que les précurseurs à architectures linéaires. [LI08]

Des synthèses ont été réalisées afin de déterminer les meilleures conditions de synthèse de **P2**. Il a été envisagé de contrôler la cinétique de la réaction en modulant le temps de réaction, et la concentration du mélange. A partir des mêmes conditions expérimentales que la synthèse de P1, mais après des temps de réaction allant jusqu'à 18 heures, le mélange final bien qu'il soit liquide ne correspond pas au polymère. En effet sur le spectre IR à la Figure III.19, les signaux des réactifs initiaux sont observés comme l'illustrent les bandes de vibrations de la liaison C-H de l'alcyne terminal ou de la fonction $N_3$. Le signal à 3150 $cm^{-1}$ pourrait correspondre à la vibration de la liaison C-H du lien triazole, indiquant le début de la polymérisation. Par conséquent, un temps de réaction de supérieur est nécessaire pour obtenir le polymère avec un rendement significatif.


BY-NC-ND

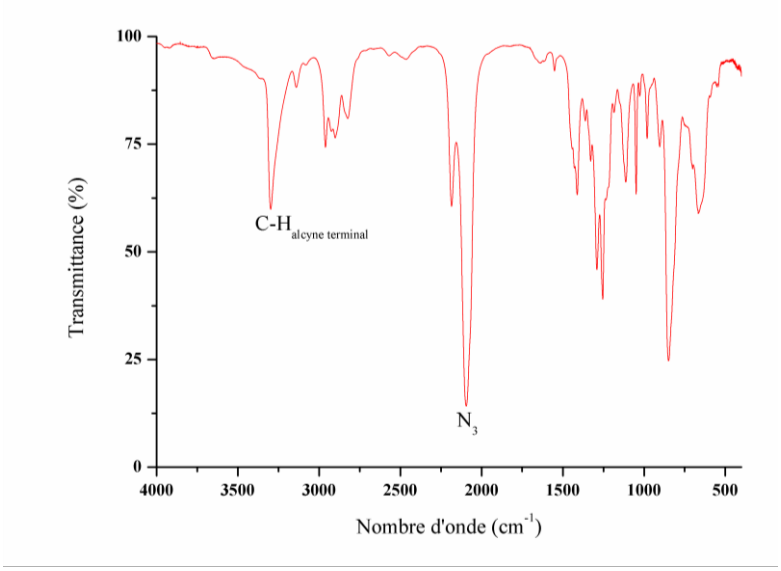



**Figure III.19 : Spectre IR d'un mélange après 18 heures d'activation – Optimisation de la synthèse de P2.**

Afin de limiter les modifications des conditions de synthèse, le système catalytique est conservé (Figure III.20). Une fois encore le DMF est utilisé comme solvant de réaction. Ainsi, dans un ballon de 100 mL, au BADS (4,3 mmol) solubilisé dans le DMF (5 mL) sont ajoutés le mélange de di- et tripropargylamine (500 mg ; 2 éq., soit $n_{C\equiv CH}$ = 8,6 mmol), le bromure de cuivre(I) (0,1 éq.; 0,4 mmol) et la DIPEA (0,6 éq.; 2,6 mmol). L'ensemble est mis sous agitation à 25 °C pendant 24 h. La purification du mélange se fait par extraction liquide/liquide. Dans une ampoule à décanter de 50 mL, sont ajoutés 10 mL d'eau distillée au mélange puis 20 mL d'$Et_2O$. La phase organique récupérée est lavée dans l'ampoule à décanter par plusieurs ajouts de 10 mL d'ammoniaque. Cette opération est répétée successivement afin d'éliminer le catalyseur. Cette solution est ensuite séchée sur $MgSO_4$, puis filtrée. On obtient un gel orange après que le mélange ait été évaporé à sec et sous basse pression. Le rendement brut de la synthèse est de 92 %.

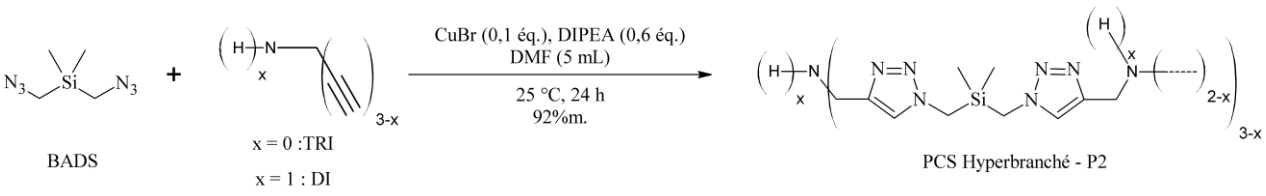



**Figure III.20 : Synthèse et structure de P2.**

La structure de **P2** a été identifiée par spectroscopie infrarouge (Figure III.21). Cette analyse révèle la présence d'eau dans l'échantillon qui résulte du traitement de synthèse.


BY-NC-ND

Toutefois, il est possible d'identifier la bande d'absorption de la liaison C-H du lien triazole à 3146 $cm^{-1}$. De plus, la disparition de la bande caractéristique des $N_3$ à 2087 $cm^{-1}$ indique la consommation des réactifs initiaux.

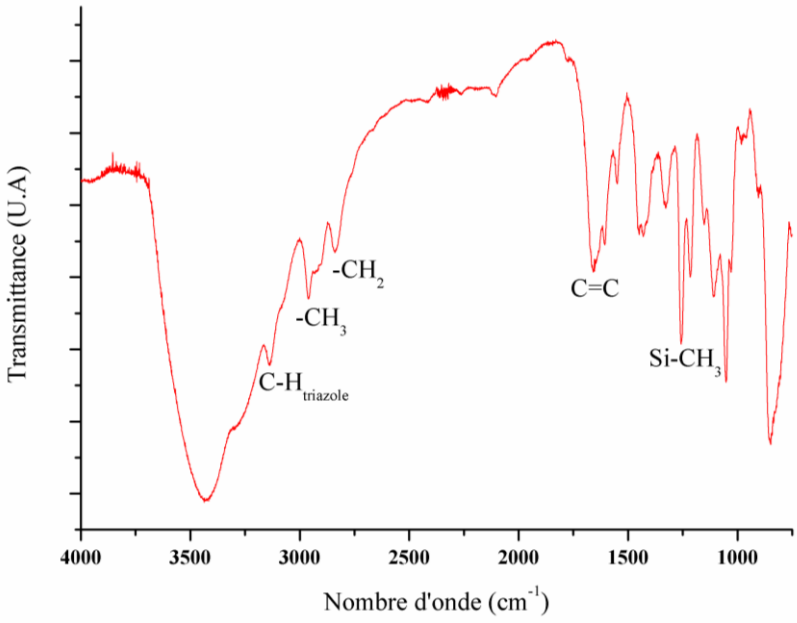



**Figure III.21 : Spectre IR de P2.**

Ces premières observations sont confirmées par les analyses en spectroscopie de RMN du proton (Figure III.22). En effet, les signaux aux déplacements chimiques compris entre 7,58 et 8,30 ppm sont la signature du proton du lien triazole. La complexité du signal vient de la nature de l'échantillon. La structure hyperbranchée de **P2**, proposée en Figure III.20 indique la multiplicité des environnements des protons au sein d'un motif. Toutefois, l'architecture du polymère est vérifiée par la présence des protons impliqués dans les liaisons Si-$CH_2$-N (de 3,5 ppm à 4,3 ppm ), Si-$CH_3$ (de -0,2 ppm à 0,3 ppm).


BY-NC-ND

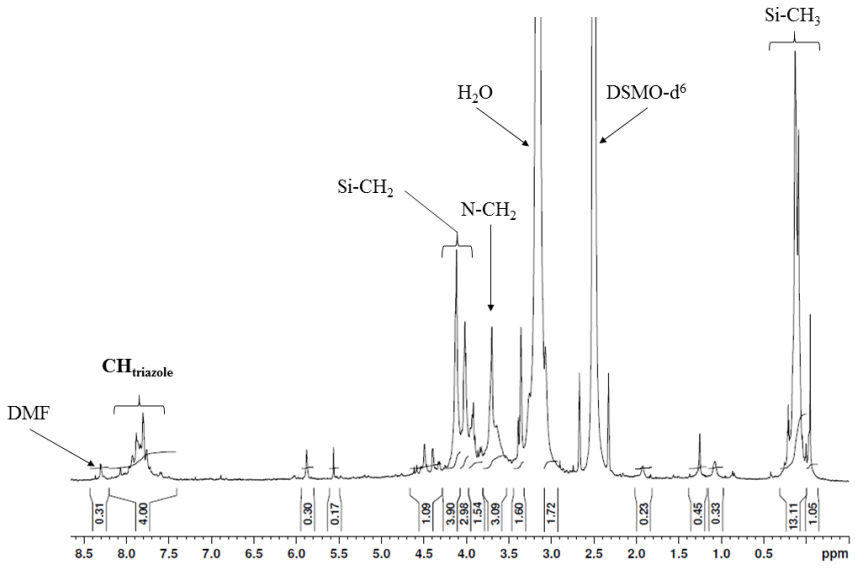



**Figure III.22 : Spectre de RMN $^{1}$H de P2, dans le DMSO-d$^{6}$.**

Comme précédemment le signal d'un seul environnement de type $SiC_4$ a été détecté (Figure III.23) en analyse RMN CP-MAS du $^{29}$Si. Le polymère branché présente donc une structure telle que celle qui a été prédite (Figure III.20). L'atome de silicium se trouve entouré de 4 atomes de carbone. Par ailleurs, la présence d'un seul signal permet d'affirmer qu'il n'y a pas eu d'incorporation d'oxygène dans la structure du polymère. [SOR90] L'eau détectée en spectroscopie IR (Figure III.21) semble être physisorbée.

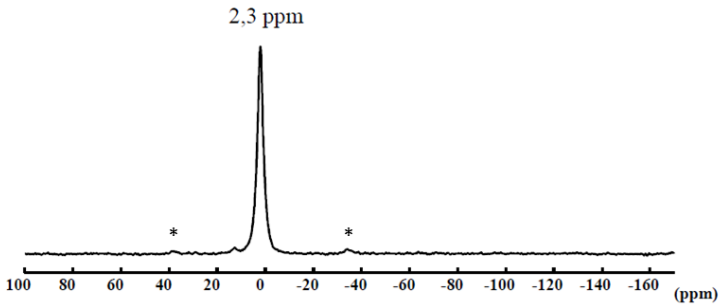



**Figure III.23 : Spectre de RMN $^{29}$Si en phase solide de P2. Mode CP-MAS**
*** : bandes de rotation.**

L'inconvénient majeur rencontré avec ces deux premiers précurseurs **P1** et **P2** provient de leur faible solubilité. Il s'agit de gels ayant une trop grande viscosité pour pouvoir générer un aérosol de précurseur et élaborer des poudres fines par spray pyrolyse. De plus, cette faible solubilité empêche d'accéder à la mesure des masses molaires des polymères.

Les résultats de l'analyse élémentaire de **P2** sont répertoriés dans le Tableau III.6. Les données théoriques ont été calculées sur la base d'un motif du polymère hyperbranché comme


BY-NC-ND

l'illustre la Figure III.15. Les résultats expérimentaux sont surprenants par rapport à la composition proposée théoriquement. Les écarts peuvent indiquer un problème de contrôle de la composition chimique mais doivent être nuancés. En effet, le cuivre n'ayant pas été dosé sa présence potentielle malgré le traitement de purification, peut expliquer une part de l'écart entre les calculs et les données de l'analyse.

| *Elément* | *%massique théorique* | *%massique expérimental* |
|---|---|---|
| **C** | 45,6 | **34,4** |
| **N** | 37,2 | **20,5** |
| **Si** | 10,7 | **5,6** |
| **H** | 6,5 | **4,5** |

**Tableau III.6 : Analyse élémentaire du polycarbosilane hyperbranché P2.**

La synthèse de polycarbosilanes originaux, linéaires et hyperbranchés, par la polycycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre est donc possible avec des rendements de synthèses élevés. Cependant, la faible solubilité des polymères rend difficile la caractérisation des échantillons mais peut indiquer la présence d'une importante ramification, conduisant généralement à des rendements céramiques conséquents. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie IR et de RMN n'ont pas indiqué la création de liaisons Si-N ou Si-O, susceptibles de générer des céramiques nitrurées ($Si_3N_4$), oxydes ($SiO_2$) ou oxycarbures ($SiC_xO_y$). [COL10]

### III.1.3.3 Vers un système Si/Zr/C, l'incorporation du zirconium au polymère (P3)

La suite du travail consiste en la synthèse d'un polymère multiélément précurseur d'un matériau céramique dans le système Si/Zr/C. Jusqu'à présent il a été démontré le potentiel d'une réaction de chimie click pour synthétiser des polycarbosilanes. Des essais préliminaires, ont été envisagés pour élaborer un monomère vecteur de l'élément Zr et porteur des fonctions alcynes terminales, selon la réaction décrite à la Figure III.24. Le monomère utilisé est le dichlorure de bis(cyclopentadiényl)zirconium ($ZrCp_2Cl_2$).

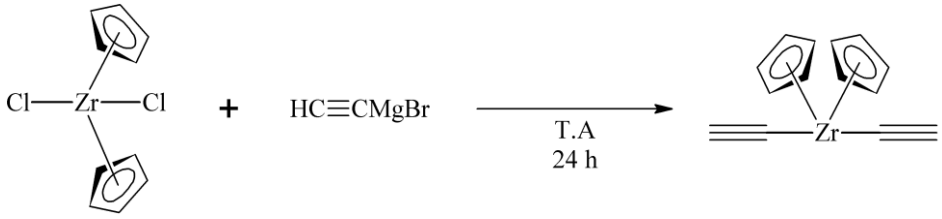



**Figure III.24 : Proposition de fonctionnalisation du $ZrCp_2Cl_2$.**

Malheureusement le réactif porteur des fonctions alcynes terminales n'a pas été obtenu. C'est pourquoi, pour la suite de cette étude, l'approche retenue a consisté à élaborer un polymère


BY-NC-ND

multiélément par une méthode « one pot » à partir de la synthèse d'un polycarbosilane, en présence du monomère commercial $ZrCp_2Cl_2$. Sa réactivité avec les polycarbosilanes a été observée, permettant ainsi d'envisager l'introduction de Zr dans des chaines macromoléculaires. [YU12] Le système catalytique de cette réaction est le même que lors des synthèses précédentes. En revanche, le solvant du milieu réactionnel est le THF afin de solubiliser au mieux le $ZrCp_2Cl_2$ (Figure III.25). Au regard de la synthèse des précédents polycarbosilanes, le polymère multiélément sera élaboré à partir de la synthèse du polymère branché **P2**, en raison de son meilleur rendement de synthèse (92 %).

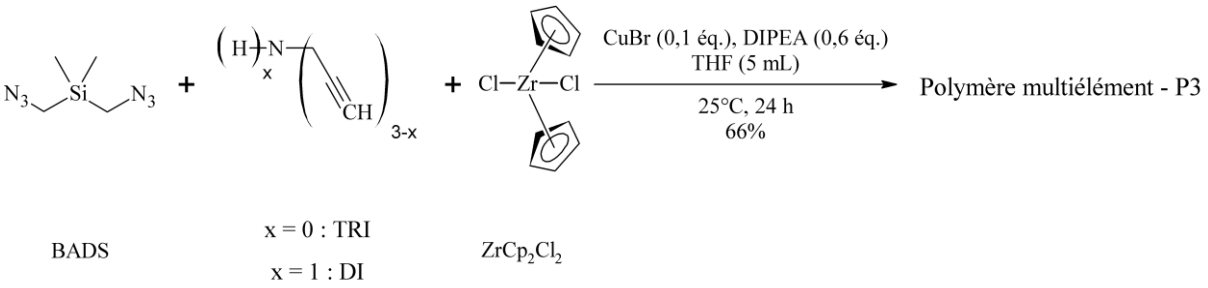



**Figure III.25 : Synthèse de P3.**

Dans un ballon de 100 mL, le $ZrCp_2Cl_2$ (3,8 mmol) est solubilisé dans le THF (5 mL) en présence de CuBr (0,1 éq ; 0,8 mmol) et DIPEA (0,6 éq. ; 4,5 mmol). Sont ensuite ajoutés 673 mg de bis(azidométhyl)diméthysilane (BADS) (3,8 mmol). Enfin le mélange de di- et tripropargylamine (250mg ; 7,6mmol) est introduit dans le réactionnel au goutte à goutte. La réaction engendrée est spontanée, fortement exothermique et s'accompagne d'un dégagement gazeux. Pour s'assurer d'un bon avancement de la réaction, le mélange est mis sous agitation pendant 24 h à 25 °C. Le traitement de la réaction est effectué par ajout de 100 mL d'eau distillée. Le précipité qui se forme est filtré avec un filtre Büchner puis évaporé à basse pression. Le composé ainsi purifié est obtenu avec un rendement brut de 66 %. Il se présente sous la forme d'un polymère solide de couleur noire. Les quantités de réactifs ont été déterminées dans l'optique d'atteindre un composite final dont la composition serait ZrC 50 %m. – SiC 50%m.

Afin de pouvoir comprendre le mécanisme réactionnel, il aurait été instructif de pouvoir mettre en œuvre une analyse de spectrométrie de masse sur le montage réactionnel afin d'identifier la nature du gaz dégagé au cours des premiers instants de la réaction, mais ce montage n'a pas pu être installé au cours de ces essais. En revanche, des expériences intermédiaires représentées en Figures III.26 et III.27 ont été menées afin d'élucider le mécanisme réactionnel. Ces essais ont permis de tester les réactifs deux à deux dans les mêmes conditions opératoires que la synthèse de **P3**.


BY-NC-ND

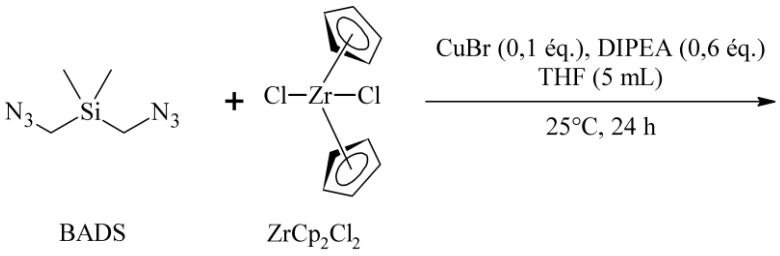



**Figure III.26 : Test de réactivité entre BADS et $ZrCp_2Cl_2$.**

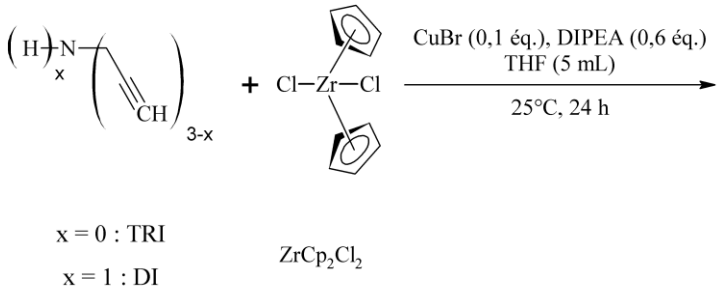



**Figure III.27 : Test de réactivité entre $ZrCp_2Cl_2$ et le mélange DI + TRI.**

Aucun phénomène particulier n'est mis en évidence, ni exothermicité, ni coloration des mélanges. La caractérisation des mélanges par spectroscopie de RMN $^1H$ dans l'acétone-$d^6$ n'indique que la présence des deux réactifs initiaux avec, en outre, le signal des protons des cyclopentadiènes du $ZrCp_2Cl_2$ à 6,3 ppm. Par conséquent, la réactivité du $ZrCp_2Cl_2$ n'est effective que dans le cas de la polymérisation. Il semblerait que la présence du lien triazole soit nécessaire pour permettre l'incorporation du zirconium au système macromoléculaire.

L'analyse de **P3** (Figure III.25), a été réalisée par différentes techniques de spectroscopie. En premier lieu, le spectre IR de ce polymère révèle des informations sur sa structure (Figure III.28). Le signal est bruité par la présence d'eau issue du traitement de la synthèse à l'ammoniaque afin d'éliminer au maximum de catalyseur. De plus, l'échantillon noir compromet la qualité des spectres IR, abaissant la ligne de base en raison de la faible intensité transmise. Néanmoins, il n'apparaît pas les bandes caractéristiques des monomères dans la région de 2100 $cm^{-1}$, indiquant que la réaction a eu lieu entre les monomères BADS et DEB. De plus, le signal à 465 $cm^{-1}$ est une bande large qui, selon la littérature, peut être attribuée à la vibration de déformation de la liaison Zr-N. [LIU03] Ce résultat est marquant puisqu'il est une preuve d'incorporation du zirconium dans le produit final de la synthèse.


BY-NC-ND

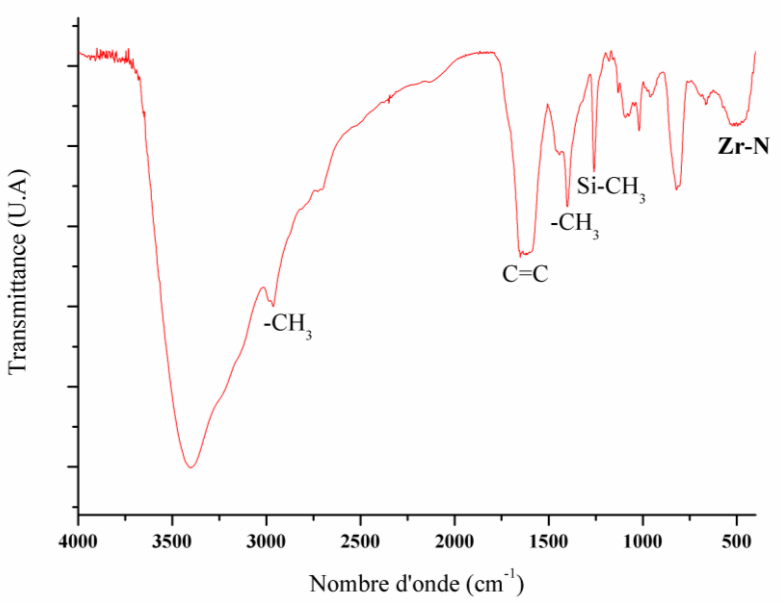



**Figure III.28 : Spectre IR de P3.**

L'analyse par spectroscopie de RMN $^{1}H$ confirme ce résultat. En effet, il apparaît un déblindage des groupes CH du lien triazole par complexation, de 8,30-7,58 ppm pour le PCS hyperbranché, à 8,71 ppm pour le polymère multiélément. Ce phénomène serait en accord avec un changement d'environnement de ce proton en raison de la présence du zirconium.

Le spectre de l'analyse de **P3** par spectroscopie de RMN du $^{29}Si$, en phase solide et selon le mode d'acquisition CP-MAS, est représenté à la Figure III.29.

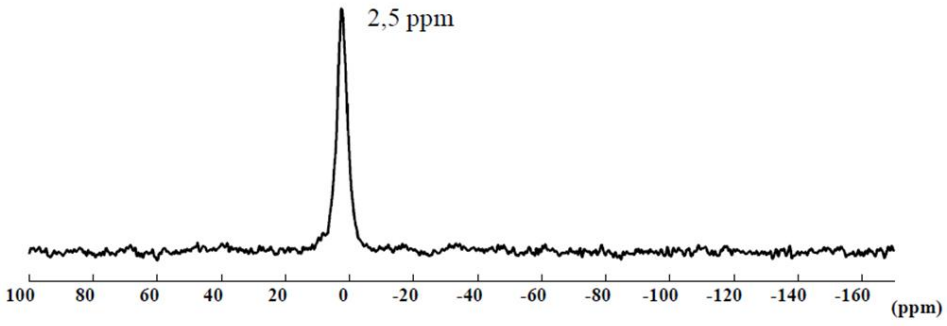



**Figure III.29 : Spectre de RMN $^{29}Si$ de P3. Mode CP MAS.**

Ce spectre révèle un seul environnement du Si, confirmant l'architecture proposée pour **P3**, aux Figures III.30 et III.31. La présence du signal à 2,5 ppm est caractéristique du Si entouré par 4 atomes de carbone. [SOR90]

La Figure III.30 est une représentation de quelques macromolécules du polymère basée sur l'hypothèse selon laquelle le Zr serait incorporé au polymère par des interactions avec les atomes d'azote, de manière inter-macromoléculaires. [SCH09] . Le Zr jouerait le rôle d'un


BY-NC-ND

« connecteur » permettant la création d'un réseau hyperbranché entre plusieurs macromolécules. La représentation en Figure III.31, illustre l'hypothèse de l'incorporation du Zr selon des interactions Zr-N intra-macromoléculaire. Dans ce cas, les branches d'une macromolécule interagissent entre elles. Ces représentations n'indiquent pas les contre ions et les charges afin d'en simplifier la représentation

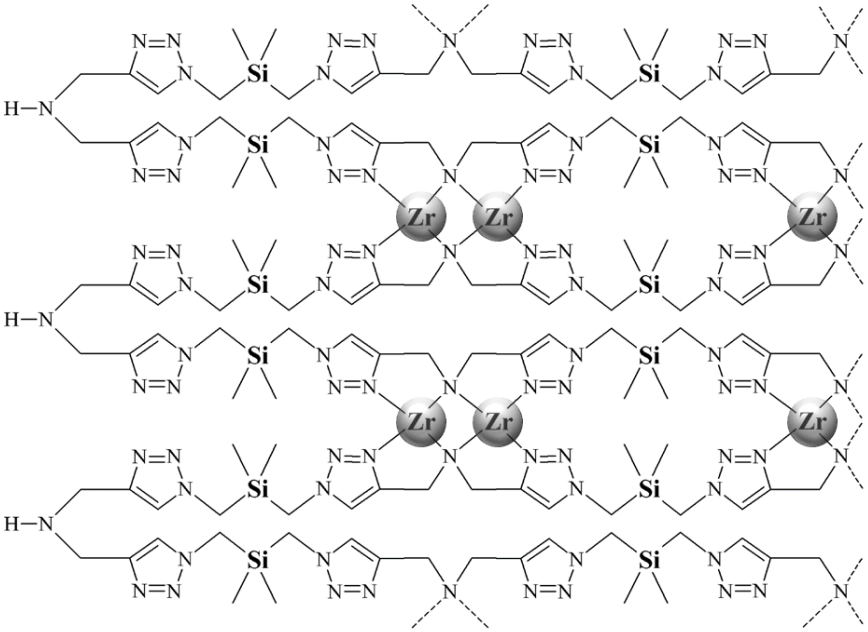


**Figure III.30 : Réseau organométallique de P3. Interactions Zr-N extra-macromoléculaires. Avec x = 1**

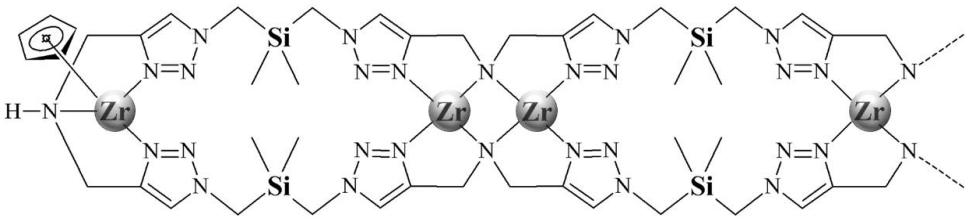


**Figure III.31 : Réseau organométallique de P3. Interactions Zr-N intra-macromoléculaires.**

Par conséquent, deux hypothèses d'incorporation de cet hétéroélément dans les chaînes de polymère pourraient être proposées. [SCHW09], [GLÖ12] Il n'est pas possible d'identifier si l'incorporation du Zr se fait préférentiellement entre deux chaines macromoléculaires ou si elle est effective au sein d'une même macromolécule.


BY-NC-ND

### III.1.4. Cycloaddition activée thermiquement – Chimie click sans Cu(I)

Alors que les structures des polymères sont bien identifiées, l'inconvénient majeur des synthèses décrites précédemment (**P1**, **P2**, **P3**) provient de la difficulté à contrôler deux paramètres : la composition chimique d'une part, et le comportement rhéologique d'autre part. Les analyses élémentaires effectuées sur des échantillons de polymères révèlent des écarts entre les compositions théoriques et expérimentales. La source d'erreur principale provient de la présence d'eau dans les échantillons, dont on ne peut s'affranchir puisque les rinçages avec des solutions aqueuses d'ammoniaque sont indispensables pour éliminer le catalyseur. Par ailleurs, il est envisagé de mettre en forme ces polymères comme par exemple, élaborer des poudres fines par spray pyrolyse des précurseurs organométalliques. Cette étape requiert des polymères présentant une viscosité compatible avec ce procédé, ou étant solubles dans des solvants eux aussi compatibles avec ce procédé, or ces propriétés ne sont pas encore atteintes à ce stade de l'étude.

Par conséquent, les cycloadditions précédemment décrites ont été envisagées sans l'utilisation du cuivre (I) comme catalyseur, mais activées thermiquement. Cette démarche est entreprise car le cuivre peut subsister comme impureté dans le précurseur, et favorise la cinétique de réaction limitant le contrôle du comportement rhéologique de la synthèse Il faudra néanmoins prêter une attention particulière à l'influence de la non-régiosélectivité du lien triazole sur le comportement thermique du polymère, car comme décrit auparavant, cette régiosélectivité est assurée par le catalyseur.

#### III.1.4.1 Choix des monomères

Cette étude, dans la continuité des travaux précédents porte sur le polymère hyperbranché **P2** obtenu par la réaction de polycycloaddition entre le Bis(Azidométhyl)DiméthylSilane (BADS) et la tripropargylamine commerciale. L'utilisation de ce dernier réactif permet de ne plus faire intervenir la dipropargylamine dans la réaction de synthèse du polymère et de privilégier une architecture hyperbranchée des macromolécules. L'étude s'est donc focalisée sur le polymère de structure hyperbranchée, précurseur de SiC, dont le rendement de synthèse était le meilleur. Généralement, les structures hyperbranchées sont associées à de meilleurs rendements céramiques. Deux méthodes de préparation de ce polymère ont été utilisées, l'une s'appuie sur un procédé « classique » permettant à partir d'un mélange en ballon d'obtenir des quantités de polymère suffisantes pour effectuer les analyses souhaitées. L'autre est une méthode « *in situ* » pour laquelle la synthèse a été suivie dynamiquement par des analyses rhéologiques couplées à des analyses par spectroscopie IR.


BY-NC-ND

### III.1.4.2 Synthèse en ballon – Caractérisation du polymère P4

A partir des informations tirées de précédents travaux, il a été retenu la température de 90 °C pour réaliser des synthèses par procédure classique. [ROS02] De plus, afin d'identifier une éventuelle réaction parasite engendrée par la manipulation des réactifs dans l'air, deux essais ont été réalisés en palier isotherme à 90 °C pendant 2 heures sous air ou sous argon. Les spectres ne présentent aucune différence à l'état initial et final, il est donc possible de travailler sous air. La synthèse est effectuée dans un ballon, dans lequel la tripropargylamine (4,8 mmol ; 0,8 éq.) est ajoutée au BADS (6 mmol ; 1,07 g) (Figure III.32).

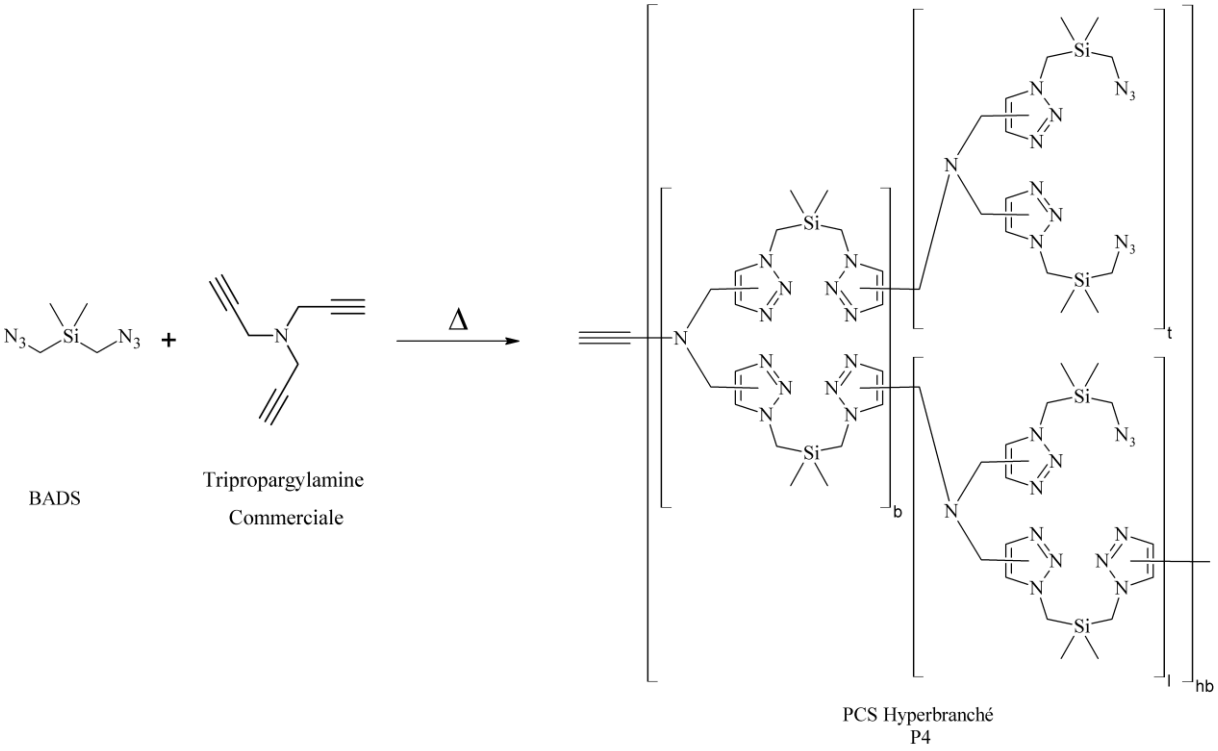



**Figure III.32 : Synthèse du PCS hyperbranché P4 obtenu par polycycloaddition activée thermiquement – P4. b: chaine branchée ; l : chaine linéaire ; t : chaine terminale ; hb : polymère hyperbranché**

Le polymère a été analysé à partir des échantillons obtenus en synthèse classique, activée à 90 °C. La structure du polymère hyperbranché **P4** a pu être élucidée par les techniques de spectroscopie IR et de RMN à l'état liquide du proton et du carbone.

La Figure III.33 permet de mettre en évidence les bandes IR caractéristiques du système étudié qui serviront de référence pour l'étude cinétique de la réaction. Cette représentation permet de comparer les spectres avant et après la réaction, sous atmosphère ambiante et à 90 °C. Sur le spectre en pointillés, au moment du mélange des réactifs, les bandes caractéristiques des


BY-NC-ND

monomères sont très clairement mises en évidence et tendent à être consommées comme attendu. La diminution d'intensité des bandes d'élongation (≡C-H, 3292 $cm^{-1}$) et de déformation (C≡CH, 625 $cm^{-1}$) de l'alcyne terminal témoigne de la consommation de la tripropargylamine. De plus, la très nette disparition de la bande d'élongation des fonctions $N_3$ à 2087 $cm^{-1}$ atteste qu'il y a bien eu réaction. L'identification des bandes de vibrations d'élongation et déformation, respectivement à 3150 $cm^{-1}$ et 1049 $cm^{-1}$, sont attribuées au lien triazole et illustrent la réussite de la réaction de polycycloaddition.

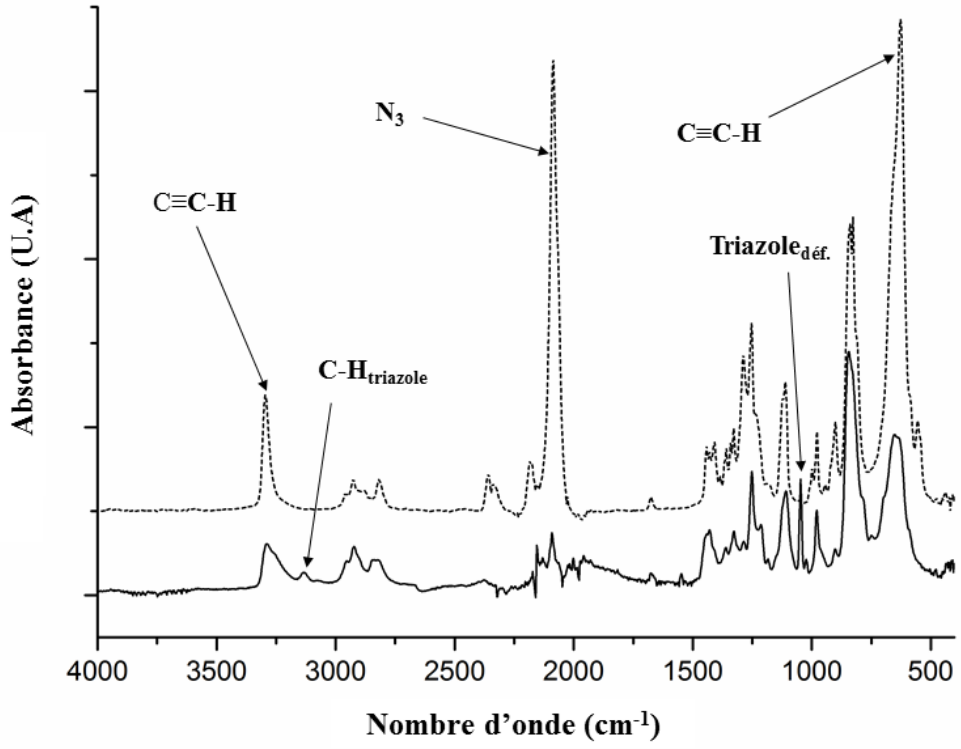



**Figure III.33 : Spectres IR du PCS hyperbranché P4, synthèse activée à 90 °C. Courbe en pointillés : Avant réaction ; Courbe en trait plein : Après réaction.**

La Figure III.34, qui représente les spectres de RMN, montre l'apparition de deux ensembles de pics, aux déplacements chimiques de 7,67 et 7,88 ppm. La présence de ces deux ensembles de pics, permet l'identification des deux régioisomères formés à partir de la réaction de cycloaddition. Selon la bibliographie, le pic caractéristique du proton correspondant au 1,4-triazole est situé à des déplacements chimiques légèrement supérieurs en comparaison de celui du 1,5-triazole. [TOR02], [BES10] On peut également, à partir du spectre HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), faire l'assignation des carbones liés au proton du cycle triazole. Deux groupes de signaux sont identifiés, correspondants aux déplacements chimiques de 124,9 et 133,4 ppm, attribués respectivement au 1,4- et au 1,5-triazole.


BY-NC-ND

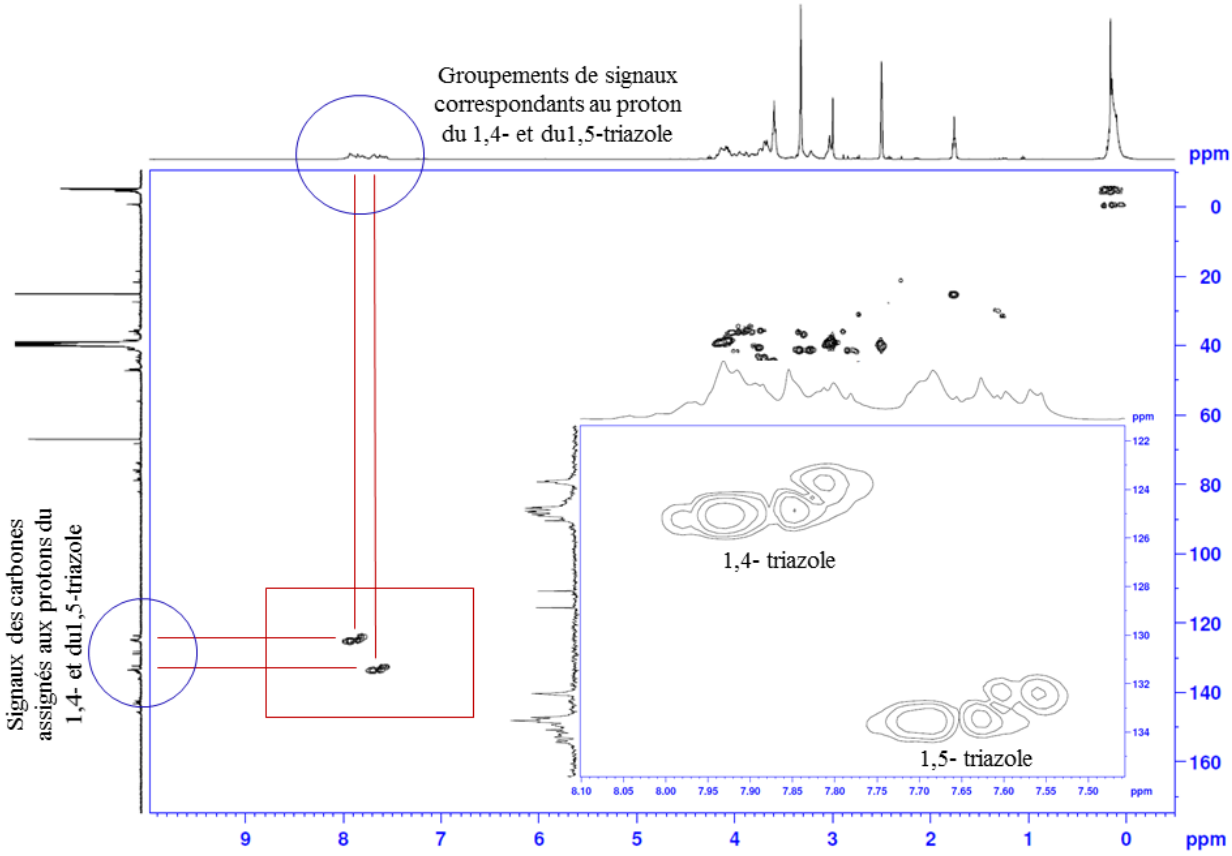



**Figure III.34 : Spectre 2D-HMQC du PCS hyperbranché P4 . (Synthétisé à 90 °C)**

Le ratio 1,4/1,5-régioisomère du 1,2,3-triazole dans la structure du polymère peut être déterminé par la comparaison des intégrations des pics de résonance des protons de ce lien triazole. Par exemple, à partir des intégrations du spectre de RMN $^{1}H$ de ce polymère, 57 % des liens triazoles sont des régiosimères de type 1,4-triazole. [QIN08] La structure attendue du polymère est également confirmée par les résultats de l'analyse de RMN du $^{13}C$ (Figures III.35) qui indique des signaux à 126 et 135 ppm du 1,4-trizaole et du 1,5-triazole respectivement, à 47 ppm pour l'environnement N-**C**$H_2$-C, à 40 et 37 ppm pour l'environnement Si-**C**$H_2$-N, et de l'environnement Si-**C**$H_3$ entre -0,2 et -4 ppm. Enfin, un spectre de RMN à l'état solide du $^{29}Si$ a permis d'identifier un seul environnement du silicium à 2,5 ppm, correspondant à un atome de Si entouré de 4 atomes de carbone.


BY-NC-ND

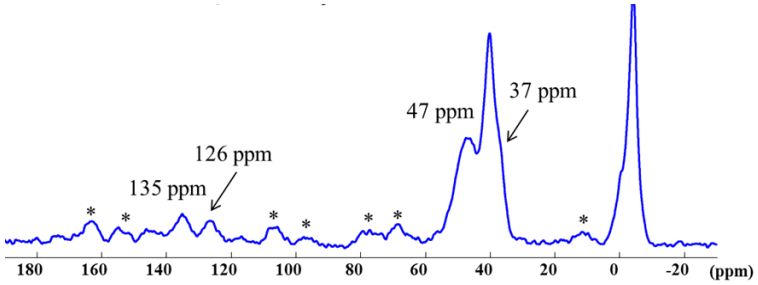



**Figure III.35 : Spectre de RMN $^{13}C$, en phase solide, de P4. * : bandes de rotation.**

### III.1.4.3 Synthèse « *in situ* » - Suivi des évolutions chimiques et rhéologiques :

Le mélange de BADS (0,006 mol) et de tripropargylamine (0.0048 mol) est préparé dans un tube à essais à température ambiante. Dans le même temps, le rhéomètre est initialisé par le réglage de son inertie et de la tare du gap de l'entrefer entre les deux plateaux. La mesure du fond continu est réalisée par le spectromètre infrarouge. Le mélange est ensuite déposé sur le plateau inférieur du rhéomètre et un premier spectre infrarouge de l'échantillon est enregistré au repos. Une rampe en température prédéfinie, de l'ordre de 0,11 °C/s permet de contrôler la chauffe du système de la température initiale de 30 °C à la température de l'expérience.

Tandis qu'aucune réaction n'a été observée pour des températures d'activation inférieure à 80 °C, trois températures ont été sélectionnées pour activer la polycycloaddition : 85, 90 et 95 °C, lors des synthèses « *in situ* ». Cela permet d'encadrer la température précédemment choisie. Lorsque ces températures sont atteintes une analyse par spectroscopie IR est réalisée sans déformation, puis le mélange est maintenu en palier isotherme pendant 2 heures. Les données rhéologiques sont dès lors relevées toutes les deux minutes, simultanément avec l'enregistrement de spectres IR. Après les deux heures d'essais le mélange est refroidi jusqu'à la température ambiante.

#### III.1.4.3.1. Suivi des évolutions chimiques et rhéologiques :

##### III.1.4.3.1.1. Rappels théoriques

Quelques précisions théoriques s'imposent en préambule à la description du comportement rhéologique des polymères. Comme il l'a été évoqué jusqu'à présent, l'élaboration de matériaux céramiques à partir de la pyrolyse de polymères précéramiques prend en compte non seulement les caractéristiques chimiques du matériau, mais aussi le comportement rhéologique des précurseurs.

La rhéologie est définie comme l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière. Cette étude est liée à la mesure de la viscosité, une grandeur qui dépend des conditions


BY-NC-ND

de température et de pression pour la majorité des composés. Le comportement rhéologique des polymères dépend de la déformation appliquée, et est influencé par la structure, la masse moléculaire du polymère, ainsi que par la température. [GUP00]

Les matériaux polymériques présentent un comportement rhéologique non idéal, incluant à la fois un comportement visqueux et élastique (comportement viscoélastique). Ce caractère complexe implique d'étudier les deux types de comportement. [GUP00], [DAE07], [LEC11] Quand on parle de la rhéologie d'un polymère, on obtient des grandeurs spécifiques dépendant du type d'essai réalisé. Généralement ces grandeurs sont exprimées en fonction de la déformation exercée sur le matériau.

Le comportement viscoélastique d'un matériau polymérique est défini par deux modes de déformation principaux : [LEC11]

- la relaxation de contraintes, lorsqu'une déformation ($\gamma$) est imposée à un matériau et l'on observe l'évolution de la contrainte ($\tau$) au cours du temps ;
- le fluage, pour lequel on impose une contrainte ($\tau$) et l'on observe la déformation ($\gamma$) engendrée en fonction du temps.

Le comportement d'un matériau polymérique dépend de la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) à laquelle est réalisé l'essai. La réponse viscoélastique a été schématisée par différents modèles mécaniques décrits par une loi mathématique. Les briques élémentaires de ces modèles sont représentées par le ressort (modèle de Hooke), qui illustre la partie solide élastique et le deuxième est l'amortisseur (modèle de Newton) qui représente l'élément fluide visqueux. Le schéma de chacun de ces modèles est montré à la Figure III-36, où G représente le module de cisaillement et $\eta$ la viscosité.

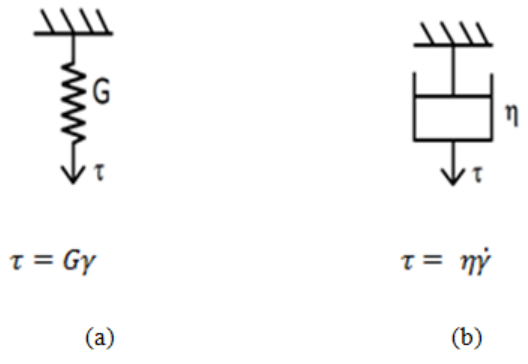



**Figure III.36 : Schéma du modèle de Hooke (ressort) (a) et de Newton (amortisseur) (b).**


BY-NC-ND

Dans le cas du ressort (Figure III-36 (a)), on considère que lorsqu'on applique une contrainte, il va se déformer instantanément et va maintenir sa déformation tant que la contrainte est appliquée. Si la contrainte est relâchée, il retourne à son état initial. D'un autre côté, l'amortisseur a, quand on lui applique une contrainte, une déformation initiale nulle qui augmente avec le temps (Figure III-36 (b)).

La combinaison de ces modèles simples aide à la description du comportement viscoélastique des polymères. Comme aucun des deux éléments (ressort et amortisseur) n'est suffisant pour caractériser le comportement rhéologique des polymères, d'autres modèles qui combinent ces éléments ont été développés. [FON10]

Dans le cas des polymères, les essais de rhéologie les plus communs sont ceux réalisés de façon dynamique, basés sur la réponse à une contrainte ou à une déformation de caractère sinusoïdal. [LEC11] Il en résulte que si :

$$\gamma = \gamma' sin\omega t \qquad \text{Eq. III.2}$$

On a pour le ressort $$\tau = G\gamma = G\gamma' \sin \omega t \qquad \text{Eq. III.3}$$

Et pour l'amortisseur $$\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\omega\gamma' \cos \omega t \qquad \text{Eq. III.4}$$

Avec γ' l'amplitude de la déformation sinusoïdale, ω la vitesse angulaire et t le temps.

Les matériaux viscoélastiques sous déformation sinusoïdale donnent une réponse combinée entre la réponse visqueuse et l'élastique, cette combinaison s'exprime par un déphasage entre 0 et 90 °. L'angle de déphasage, nommé δ, est connu comme le facteur de perte (tan δ) ou d'amortissement.

Dans ce cas, l'effort résultant pour un ressort sera en phase avec la déformation et pour l'amortisseur, il tendra vers un déphasage de 90 ° avec la déformation.

Pour un matériau de comportement complètement visqueux, l'angle de phase tend vers 90 °. En revanche, si le matériau a un comportement purement élastique l'angle de phase est nul. Donc la réponse réelle d'un matériau viscoélastique est retardée d'un angle de phase par rapport à la sollicitation.

Pour illustrer ce phénomène, on peut observer la projection de deux vecteurs tournant dans le plan complexe, ce que fait le calcul des données dans les rhéomètres rotationnels. On obtient la formule suivante (Eq. III.5) pour la contrainte complexe τ*:

$$\tau^* = \tau' + i\tau'' \qquad \text{Eq. III.5}$$


BY-NC-ND

Où τ' est le vecteur en phase et τ″ le vecteur en quadrature de phase, qui représentent la réponse élastique et visqueuse respectivement

Lorsqu'on applique une déformation $\gamma$ constante, il est possible de définir les grandeurs suivantes :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma} \qquad \text{Eq. III.6}$$

$$G^* = G' + iG'' \qquad \text{Eq. III.7}$$

Avec G* le module de cisaillement complexe, G' le module de phase ou de conservation et G″ le module hors de phase ou de perte. On définit également, la viscosité complexe η*, qui représente la résistance à l'écoulement sous une déformation, qui s'obtient à partir de η'et η", la partie réelle et imaginaire respectivement, selon :

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \qquad \text{Eq. III.8}$$

L'angle de déphasage δ est alors défini par les formules comme :

$$tan\delta = \frac{\tau''}{\tau'} = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \qquad \text{Eq. III.9}$$

Et c'est à partir de ces modules que les composantes de la viscosité complexe sont calculées :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \qquad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \qquad \text{Eq. III.10}$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \qquad \text{Eq. III.11}$$

A partir d'essais dynamiques, les modules rhéologiques sont traduits en valeurs de viscosité complexe ($\eta$*), selon l'équation III.11. L'obtention de cette grandeur permet l'adaptation de la rhéologie du précurseur polymérique pour l'élaboration de composites.

Outre les aspects cinétiques, les données expérimentales recueillies par cette étude permettront de décrire une partie de la formation du réseau polymérique, dans le cadre de la polymérisation par étapes de type A2 + B3 étudiée (A2 = BADS, monomère porteur des deux fonctions azotures ; B3 = tripropargylamine commerciale, monomère porteur des trois fonctions alcynes terminaux). Or selon Flory et Stockmayer, une transition particulière peut avoir lieu au cours de la formation du réseau polymérique par polymérisation par étape, la


BY-NC-ND

gélification. [FLO41-a], [FLO41-b], [FLO41-c], [STO43], [STO44] Cette gélification est définie comme la conversion à laquelle la masse molaire moyenne en masse diverge, pouvant se traduire par le croisement des courbes d'évolution des modules de conservation G' et de perte G", lors d'analyses rhéologiques.

### III.1.4.3.1.2. Suivi de la synthèse de P4

En vue de décrire au mieux cette voie de synthèse des analyses complémentaires ont été réalisées pour relier les évolutions chimiques et physiques lors de la polymérisation. Les premières données présentées ont été obtenues à 85°C.

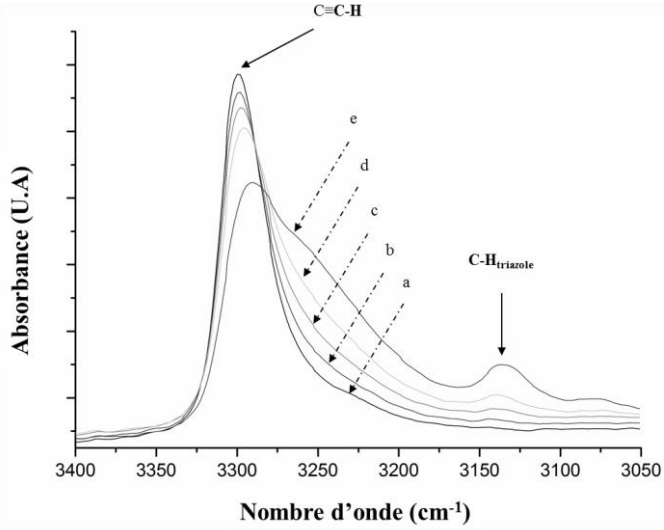



**Figure III.37 : Spectres IR enregistrés à 5 différents temps représentant l'évolution de bandes caractéristiques C≡C-H (3292 $cm^{-1}$) et C-$H_{triazole}$ (3150 $cm^{-1}$).**

Au cours de la réaction, des évolutions significatives ont été mises en évidence sur les spectres IR (Figure III.37) et il a été décidé de se focaliser sur une région particulière des spectres comprise entre 3050 et 3400 $cm^{-1}$, où la bande de vibration d'un réactif (alcyne terminal, C-$H_{élongation}$ à 3292 $cm^{-1}$) est étudiée simultanément avec la bande de vibration du produit (triazole, C-$H_{élongation}$ à 3150 $cm^{-1}$). Ainsi, on note l'apparition du lien triazole pour un temps légèrement supérieur à 1000 s, correspondant au spectre b. En parallèle, la baisse d'intensité de la bande de vibration C-H de l'alcyne, confirme que la réaction a débuté. Ces observations traduisent donc un délai entre l'évolution chimique au temps b et l'évolution physique observée au temps $t_{aug85°C}$. Il peut être expliqué par l'existence de deux phases dans la polymérisation par étape. Dans un premier temps, une macromolécule croît par l'addition d'un monomère à la chaine qui se forme. Dans un second temps, après le délai observé, des chaines plus importantes se forment par la probable recombinaison de macromolécules. Ce phénomène permet de créer ou renforcer l'hyperbranchement du réseau polymérique.


BY-NC-ND

Lorsque ces évolutions sont associées aux courbes rhéologiques relevées simultanément, le comportement physique peut être interprété par les évolutions structurales. La Figure III.38 illustre l'évolution des modules visqueux et solide. Tandis que le module solide n'évolue pas au cours du temps, le module visqueux connait une augmentation au-delà d'un temps de 4000 s (66 min) de réaction (noté $t_{aug85°C}$). La viscosité atteint ensuite 46 Pa.s, G" le module de perte 287 Pa, et G' le module de conservation reste stable à 5 Pa. Ces éléments indiquent que le mélange conserve un comportement proche d'un liquide dans ces conditions expérimentales.

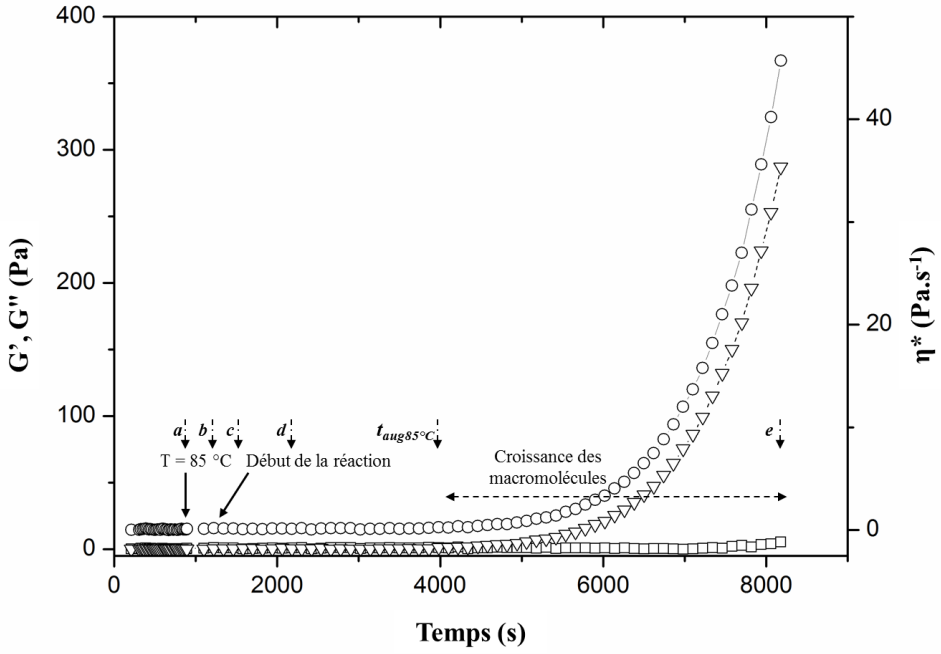



**Figure III.38 : Evolution des modules élastique (G',□) et visqueux (G",○ ), ainsi que de la viscosité complexe (η*,△)au cours de la polymérisation à 85°C. Les instants d'acquisition des spectres sont reportés sur le graphique des courbes rhéologique (a à e).**

Pour résumer, cette première étude *in situ* permet de délimiter les trois phases principales de la réaction à 85 °C : premièrement, avant 1000 s (17 min), la réaction ne semble pas avoir débuté puisque l'intensité de la bande de vibration C-H de l'alcyne n'évolue pas, ensuite entre 1000 et 4000 s (entre 17 et 66 min), la polymérisation commence et la formation de chaines polymériques courtes n'entraine pas d'augmentation de la viscosité. Enfin, au-delà de 4000 s (66 min), l'augmentation importante de la viscosité peut s'expliquer par la possible recombinaison des macromolécules.


BY-NC-ND

### III.1.4.3.2. Influence de la température sur l'avancement de la réaction et l'impact sur le comportement rhéologique

Une étude à différentes températures a été menée afin d'évaluer l'impact de l'activation thermique sur le comportement rhéologique du polymère. Cette information est capitale pour envisager de contrôler la viscosité du précurseur formé lors de l'étape de mise en forme qui succède la synthèse. De plus, le potentiel du dispositif expérimental couplant le rhéomètre et le spectromètre IR permet d'accéder à des paramètres cinétiques de la réaction étudiée, aboutissant au calcul de l'énergie d'activation.

En s'appuyant sur un étalon interne, dont l'absorption est constante en fonction du temps, il est possible de normaliser l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption. Le choix s'est porté sur le DMF, dont des résidus proviennent de son utilisation lors de la synthèse de l'azoture. Par conséquent, le taux de conversion de l'azoture peut être calculé en fonction du temps, x(t). Cette valeur indique la proportion de réactif qui a été consommée depuis le début de la synthèse. Elle se calcule selon l'équation III.12, où $N_o$ et $N_t$ sont respectivement les intensités normalisées au début de l'analyse et au temps t.

$$x(t) = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \qquad \text{Eq. III.12}$$

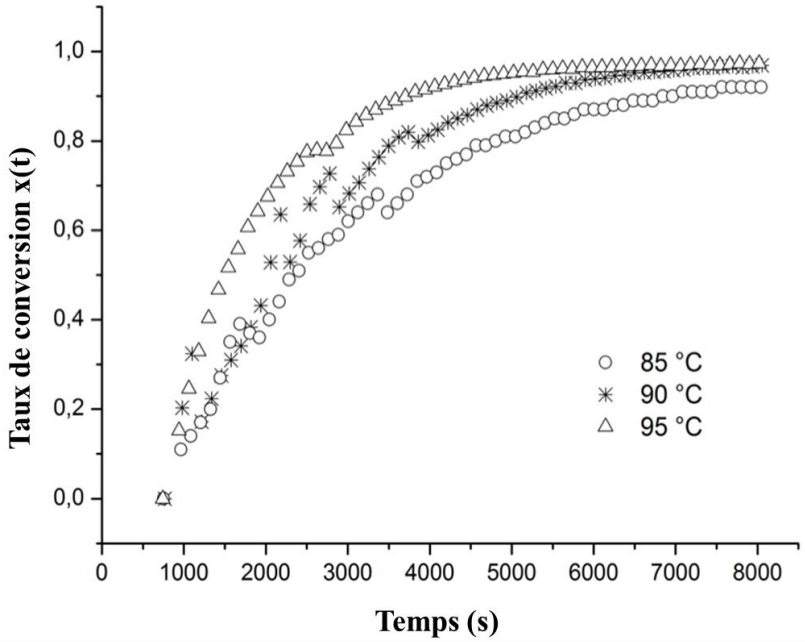



**Figure III.39 : Courbes d'évolution du taux de conversion de l'azoture, pour différentes températures de synthèse.**


BY-NC-ND

L'évolution du taux de conversion de l'azoture au cours du temps est représentée sur la Figure III.39. L'allure générale des courbes pour trois températures de polymérisation est la même. On note la présence de deux domaines. En premier lieu, l'augmentation du taux de conversion est la plus rapide dans les premiers temps de la réaction (0 à 4000 s) et il apparaît que plus la température augmente, plus x(t) augmente rapidement. En 4000 s (66 min), la conversion atteint respectivement des valeurs de l'ordre de 70 %, 80 % et 90 % pour les températures de 85, 90 et 95 °C. Dans un second temps, l'évolution du taux de conversion est plus lente puisque moins de fonctions azoture sont disponibles dans le mélange réactionnel.

Les tracés représentant les évolutions des courbes rhéologiques obtenues à chaque température permettent d'identifier le temps caractéristique pour lequel une augmentation significative du module G" et donc de la viscosité complexe est observée (Eq. III.10 et Eq. III.11). Ce temps sera noté $t_{aug\theta°C}$ avec θ = 85, 90 ou 95°C. Bien que le comportement rhéologique des mélanges effectués à 90 et 95 °C soit proche du tracé à 85 °C quelques différences peuvent être mises en évidence. En premier, le temps $t_{aug\theta°C}$ est clairement repéré par une flèche sur les Figures III.40, III.41 et III.42 lorsque l'évolution de G"(t) et η*(t) transite d'un signal bruité à une évolution continue. Ainsi on note que $t_{aug\theta°C}$ passe de 4000 s à 85 °C, à 3000 s pour $t_{aug90°C}$ et 2250 s pour $t_{aug95°C}$.

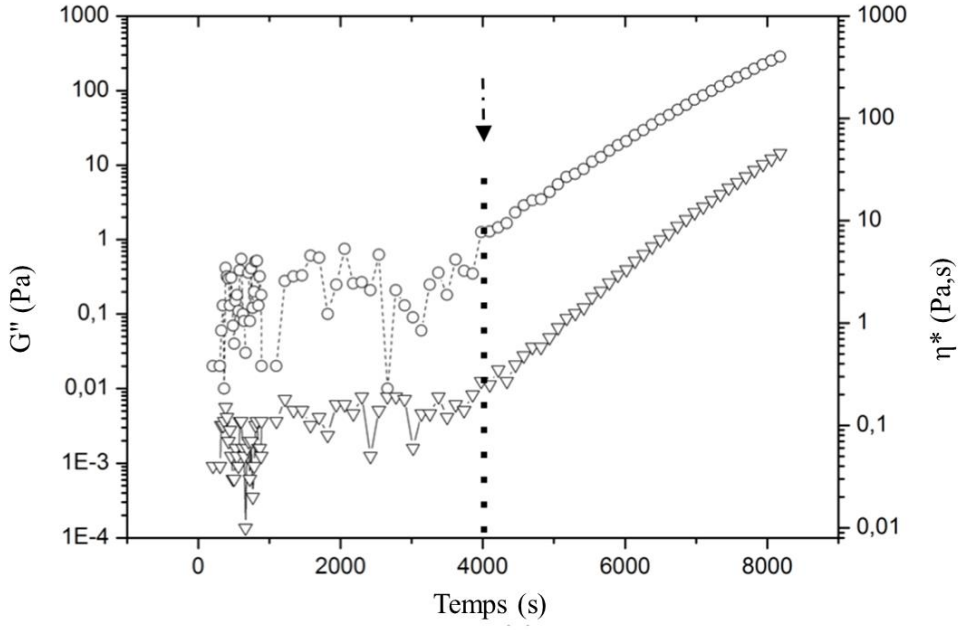



**Figure III.40 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ▽) au cours de la cycloaddition à 85 °C.**


BY-NC-ND

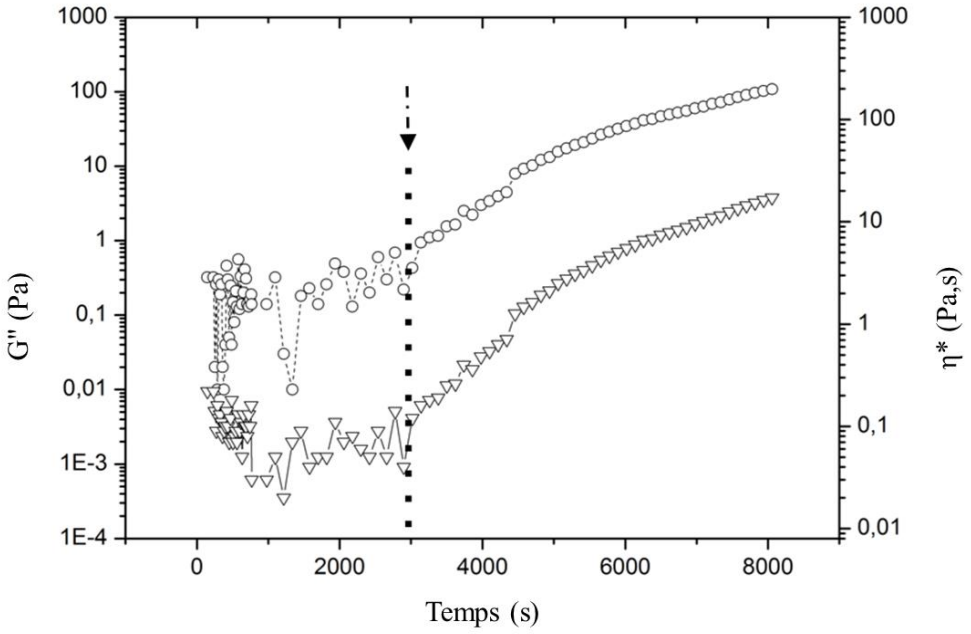



**Figure III.41 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ▽) au cours de la cycloaddition à 90 °C.**

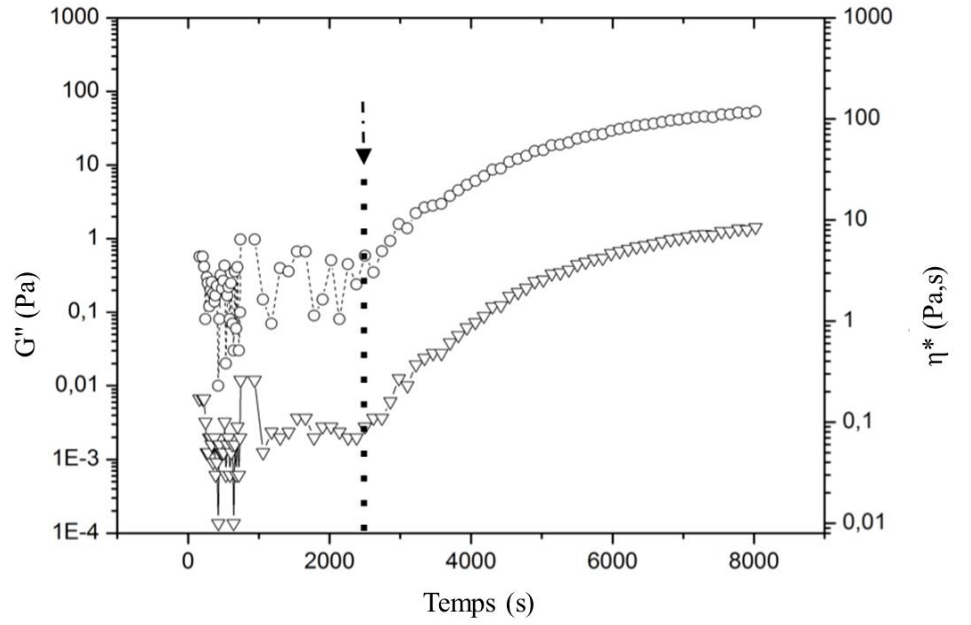



**Figure III.42 : Evolutions du module visqueux (G",○) et de la viscosité complexe (η*, ▽) au cours de la cycloaddition à 95 °C.**


BY-NC-ND

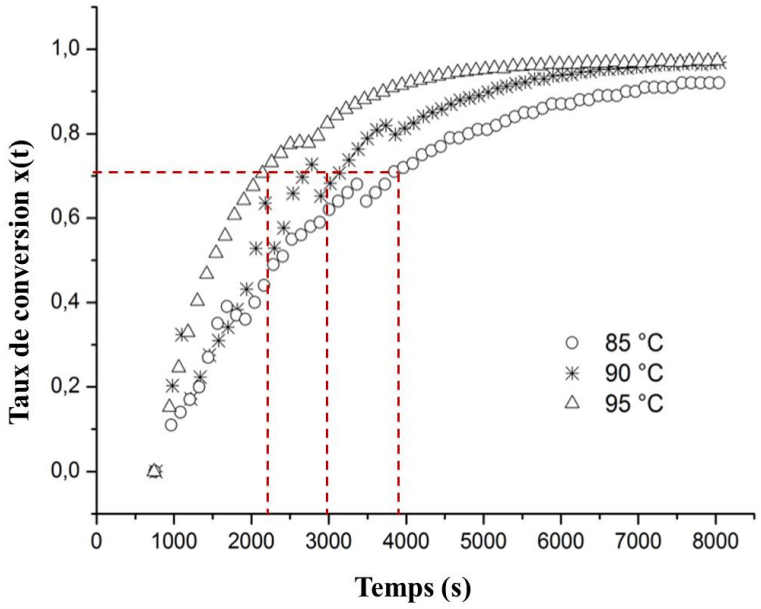



**Figure III.43 : Courbe d'évolution du taux de conversion de l'azoture.**

Au temps caractéristiques 4000 s à 85 °C, à 3000 s pour $t_{aug90°C}$ et 2250 s pour $t_{aug95°C}$, reportés sur les courbes d'évolution x(t) (Figure III.43), il est constaté que la quasi-totalité du monomère initial est consommé lorsque l'on atteint $t_{augθ°C}$, avec une valeur du taux de conversion unique légèrement supérieure à 0,7. Cela confirme le comportement prédit précédemment, selon lequel l'augmentation de la viscosité a lieu en raison d'un phénomène de recombinaison des macromolécules en cours de croissance. Ce phénomène semble donc être lié à une valeur critique de consommation des monomères de départ de 70 %.

Si l'on compare cette donnée à la littérature, il apparaît qu'elle coïncide plutôt bien avec le taux de conversion de 0,71 observé au point de gel de polymérisation du type A2 + B3 selon une théorie de gélification de Flory-Stockmayer. [CHI97], [ODI91] Cependant, dans le cadre de notre étude, il n'apparaît pas de point de gel, quelle que soit la température, puisque le module solide G' se maintient perpétuellement à une valeur inférieure de G". Ce comportement particulier peut être notamment expliqué par le fait que la construction du réseau polymérique est différente entre les domaines aux contacts des plateaux supérieur et inférieur du rhéomètre, et les domaines au milieu de l'échantillon. Cette hypothèse est assez probable dans le sens où les données traitées ne sont caractéristiques que du comportement du mélange au plus près du plateau inférieur du rhéomètre, et peuvent ne pas être représentatives de l'ensemble du milieu.

Au-delà des temps $t_{augθ°C}$, l'allure des courbes rhéologiques varie. L'évolution de G" et η* est exponentielle à 85 °C. Pour des températures de 90 ou 95 °C, ce comportement est différent, tendant vers une évolution linéaire pour des temps plus long. Par conséquent, si la


BY-NC-ND

consommation des réactifs initiaux est rapide, plus la température est élevée, moins la viscosité augmente rapidement. De même, les valeurs relevées, après 8000 s d'analyse, de G" et η* sont les plus basses à 95 °C comme l'indique les données répertoriées dans le tableau suivant :

| *T (°C)* | *G" (Pa)* | *η* (Pa.s)* |
|---|---|---|
| ***85*** | *287* | *46* |
| ***90*** | *108* | *17* |
| ***95*** | *53* | *9* |

**Tableau III.7 : Valeurs finales du module visqueux G" et de la viscosité complexe η***

Ainsi, dans l'optique de coupler ces précurseurs à des générateurs d'aérosol, il serait utile de travailler à plus haute température afin de conserver la viscosité la plus basse possible.

### III.1.4.3.3. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction

A partir du calcul du taux de conversion x(t) (Eq. III.11) il est possible d'extraire des spectres IR, des caractéristiques cinétiques de la polymérisation. L'hypothèse de départ est que la réaction suit une loi cinétique d'ordre 1. [BIN08] L'expression après intégration est la suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = k_{app}.t \qquad \text{Eq. III.13}$$

Dans cette expression, x exprime toujours le taux de conversion de l'azoture (sans unité), t le temps (en s) et $k_{app}$ est la constante de vitesse apparente ($s^{-1}$). Les droites cinétiques pour chacune des températures sont tracées en Figure III.44, pour des valeurs x(t) telles que $0<x(t)<80\%$. Dans ces conditions le taux de conversion est principalement lié à l'évolution de la polymérisation par étape et les phénomènes de recombinaison sont minoritaires. Le coefficient directeur des droites cinétiques permet de remonter aux valeurs des constantes de vitesses $k_{app}$.


BY-NC-ND

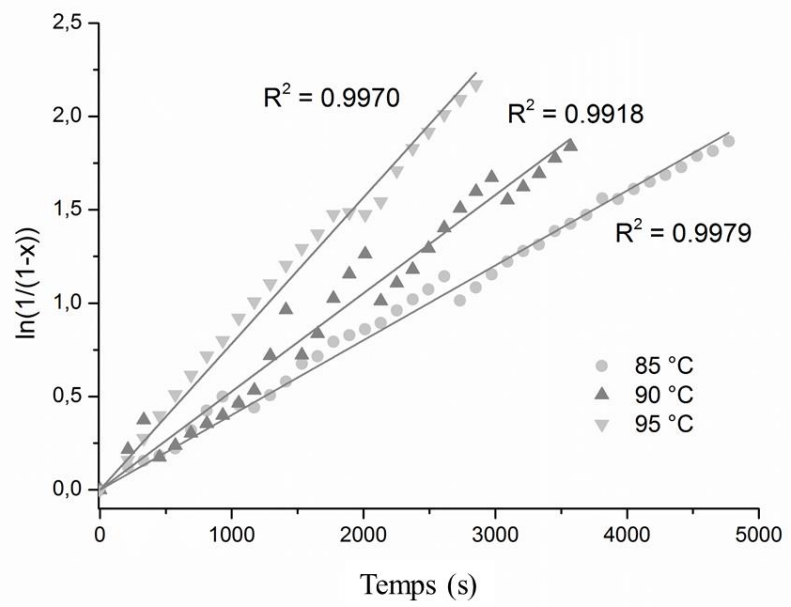



**Figure III.44 : Cinétiques du premier ordre pour les cycloadditions à 85 °C, 90 °C et 95 °C.**

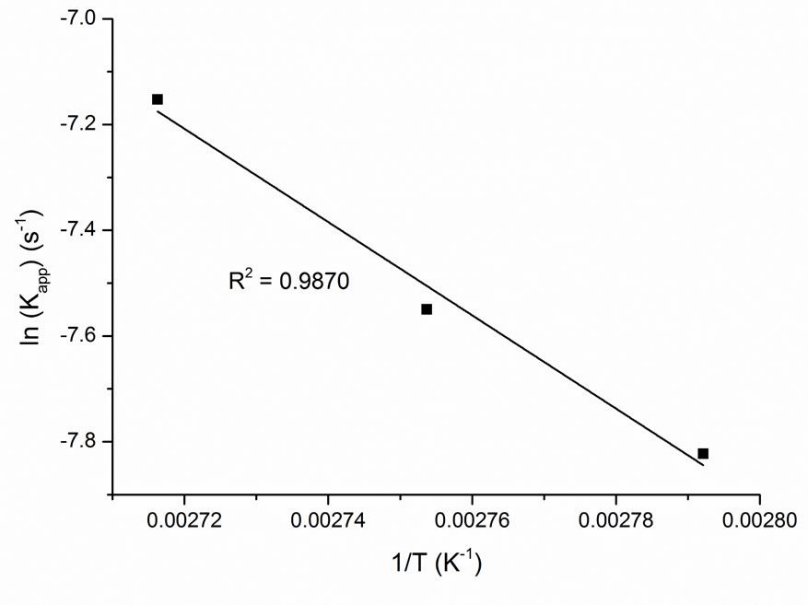



**Figure III.45 : Tracé d'Arrhenius de ln($k_{app}$)=f(1/T), pour la cycloaddition activée thermiquement.**

| *T °C* | *$k_{app}$. ($10^{-4}.s^{-1}$)* | *Ea ($kJ.mol^{-1}$)* |
|---|---|---|
| ***85*** | *3,8* | |
| ***90*** | *5,1* | *73 ± 1* |
| ***95*** | *7,6* | |

**Tableau III.8 : Evolution de la valeur de $k_{app}$ en fonction de T, et valeur de $E_a$ de la réaction de polycycloaddition.**


BY-NC-ND

Le tracé d'Arrhenius, évolution de $\ln(k_{app.})$ en fonction de 1/T (Figure III.45), permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction., qui est de 73 ± *1* kJ.mol$^{-1}$. Cette donnée est en accord avec un travail antérieur de Besset *et al.* Ces auteurs ont exprimé par DSC une valeur d'énergie d'activation comprise entre 74 et 79 kJ.mol$^{-1}$, pour une réaction de polyaddition sans cuivre et à partir de monomères dihanydrohexitol. [BES10]

### III.1.5. Risque chimique

Les travaux issus de cette voie de synthèse par chimie click ont dû être abandonnés suite à des incidents survenus au cours de la thèse. La forte exothermicité des réactions confinées dans les ballons a été à l'origine d'emballement, source de détonation. C'est pourquoi certaines caractérisations telles que les analyses élémentaires des échantillons sans Cu(I) ou les mesures de masses molaires n'ont pas pu être réalisées. De plus, il faut proposer des synthèses organiques permettant d'assurer un meilleur contrôle de la composition chimique des précurseurs, tout en élaborant des polymères multiéléments dont les rendements de synthèse sont équivalents ou supérieurs à ceux décrits jusqu'à présent. Une nouvelle voie de synthèse doit donc être envisagée. L'hydrosilylation, décrite dans l'étude bibliographique a été retenue pour répondre à ces problématiques.

## III.2. Voie de synthèse N°2 : L'hydrosilylation

La synthèse de précurseurs multiéléments par la réaction de cycloaddition entre un alcyne terminal et un azoture, catalysée par le cuivre (Figure III.46-a) est prometteuse pour l'incorporation d'hétéroatomes tels que le zirconium en vue d'élaborer des céramiques composites dans le système SiC/ZrC. Cependant, la première partie de l'étude a révélé qu'il était difficile de contrôler la pureté chimique de ces polymères. L'adaptation de cette synthèse à une voie sans catalyseur mais activée thermiquement a permis d'optimiser la composition chimique du polymère mais a révélé l'instabilité des réactions mises en jeu, du fait de leur très grande exothermicité. Pour pallier ces problèmes il a été proposé de mettre en œuvre une nouvelle voie de synthèse de polymère consistant en une cycloaddition entre un carbosilane et un alcyne terminal, appelée hydrosilylation (Figure III.46-b).[SAN08] L'avantage principal de cette stratégie réside dans l'utilisation de monomères exclusivement vecteurs des éléments Si, C et H. De plus, la cinétique d'hydrosilylation d'alcynes terminaux est connue pour être privilégiée par rapport à celle des alcènes, conduisant à la formation de l'isomère β-*E*-produit, dans des systèmes fortement délocalisés. [SPE79], [LEW91] L'étude bibliographique a par ailleurs montré la flexibilité de ces synthèses et la diversité des champs d'application ; il paraît


BY-NC-ND

tout à fait envisageable d'élaborer des polymères précurseurs de céramiques en suivant cette voie. [BOU15]

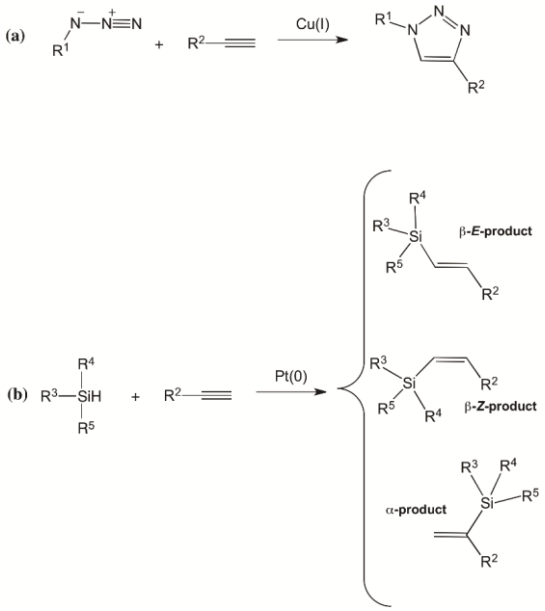



**Figure III.46 : Schémas généraux des réactions de CuAAC (a) et de l'hydrosilylation sur des alcynes terminaux (b).**

### III.2.1. Choix des monomères

Le choix des monomères a été fait dans la continuité des critères précédents. Ainsi, le monomère porteur des fonctions alcynes terminales est le 1,4-diéthynylbenzène (DEB), tandis que le monomère porteur des fonctions silanes est le diphénylsilane (DPS). Les monomères ainsi sélectionnés devraient conduire à un polymère d'architecture linéaire. Le système catalytique envisagé est constitué de toluène comme solvant et d'un complexe de platine, le catalyseur de Karstedt, pour activer la réaction. Ces réactifs sont tous commerciaux et, dans un premier temps, leur stabilité dans l'air sera étudiée, afin de prévoir les conditions de synthèse adéquates, puis, la synthèse et la caractérisation du polymère seront décrites.

#### III.2.1.1 Caractérisation du diphénylsilane (DPS)

Les fonctions silanes du diphénylsilane présentent un risque d'hydrolyse. [GAN08] Dans ce cas, le monomère manipulé sans précaution serait inutilisable pour mettre en œuvre la réaction d'hydrosilylation. Ainsi une étude préalable de sa réactivité dans l'air ambiant a été réalisée. Un échantillon témoin a été préparé en plaçant 1 mL de réactif dans un tube à essais, dans l'air et à 75 °C. Les analyses de spectroscopie IR et de RMN $^{1}$H ont été effectuées au moment du prélèvement et après 57 heures de stockage dans le tube à essais. Ce temps a été choisi de façon à être supérieur à la durée prévue de synthèse du polymère, soit 24 heures. Sur la Figure III.47,


BY-NC-ND

il n'apparaît pas de différences entre les deux spectres IR réalisés dans les mêmes conditions. En outre, aucun signal au-delà de 3200 $cm^{-1}$ pouvant préfigurer de l'apparition de liaisons Si-OH n'est détecté. Ce réactif peut donc être stocké et manipulé facilement sans précautions particulières. Les principaux signaux de ces spectres sont recensés dans le Tableau III.9.

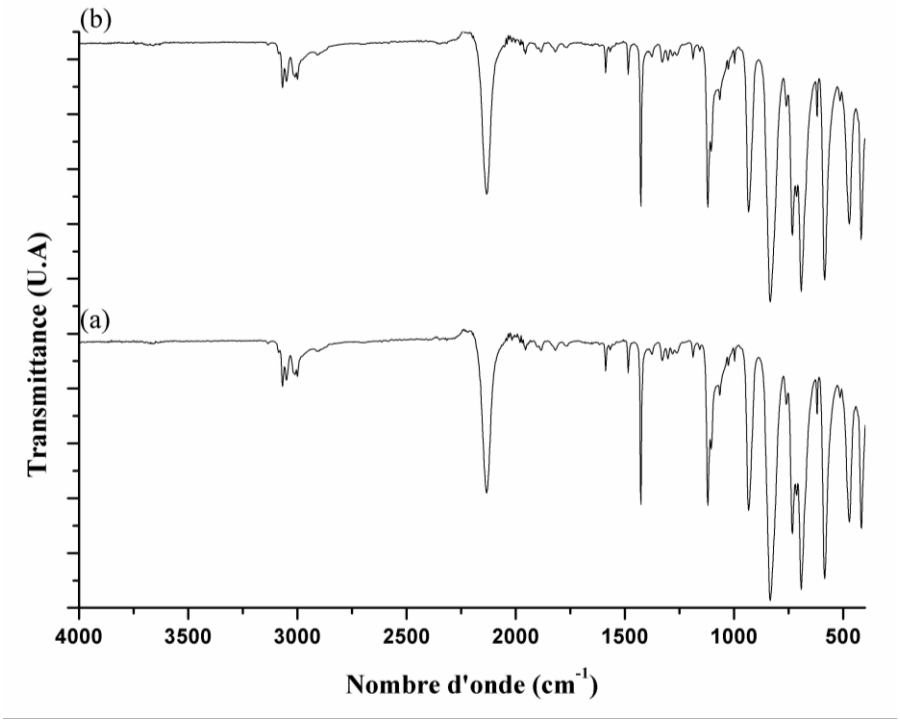



**Figure III.47 : Spectres IR du diphénylsilane stocké dans l'air, (a) : témoin à t=0 ; (b) : à t = 57 h.**

| ***Nombre d'onde ($cm^{-1}$)*** | ***Mode de vibration*** |
|---|---|
| ***3071, 3004*** | *C-H élongation antisymétrique* |
| ***2120, 415*** | *Si-$H_2$ élongation* |
| ***1427*** | *C-H déformation, déformation du phényle* |
| ***1120*** | *Si-$C_2$ élongation, déformation du phényle* |
| ***937*** | *Si-$H_2$ déformation* |
| ***838, 737, 697*** | *C-H déformation, hors du plan* |
| ***585*** | *Si-$H_2$ balancement* |
| ***477*** | *Déformation du phényle* |

**Tableau III.9 : Indexation du spectre IR du diphénylsilane [BOO11]**

L'analyse par spectroscopie de RMN ne révèle pas non plus d'évolution de la structure du monomère comme l'illustre le spectre en Figure III.48, obtenu après que l'échantillon soit resté 57 heures à l'air libre. On note les signaux caractéristiques des protons aromatiques pour des déplacements chimiques de 7,6 ppm et 7,4 ppm ainsi que le signal des protons de la liaison Si-


BY-NC-ND

H à 4,9 ppm. Les signaux de faibles intensités observés sur le spectre sont probablement dus à des impuretés présentes dans le tube d'analyse. L'absence d'intégration est liée au fait que leur teneur n'est pas suffisamment significative pour que l'on puisse exprimer leur proportion dans le produit.

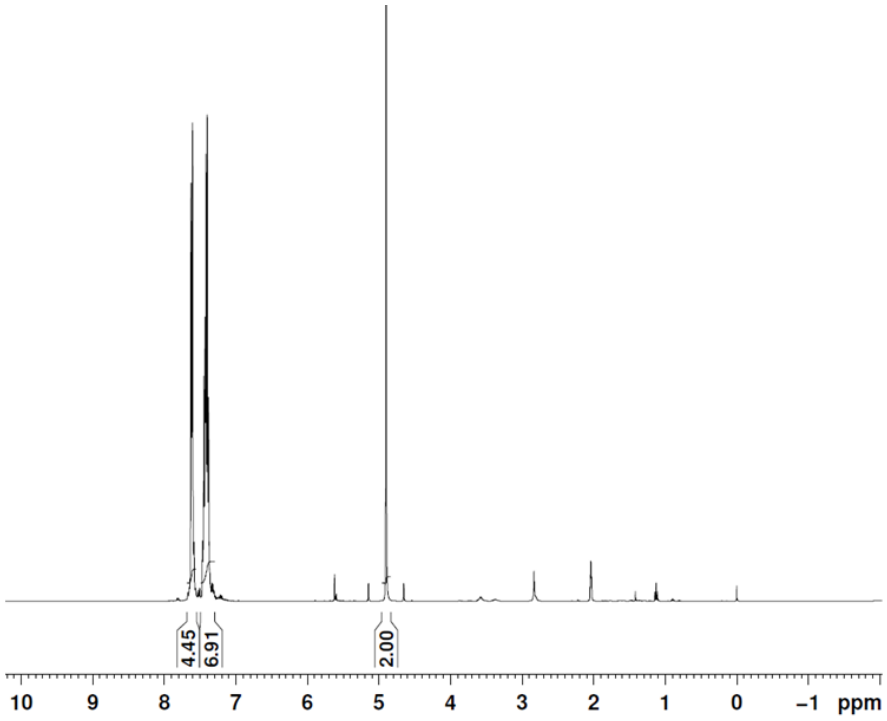



**Figure III.48 : Spectre de RMN $^{1}$H du diphénylsilane après 57 h à l'air, dans $CDCl_3$.**

En se basant sur ces observations et l'état de l'art, les conditions retenues pour la synthèse du polycarbosilane sont de travailler à 75 °C, sous air et en présence du catalyseur de Karstedt à 0,01 équivalent molaire.

### III.2.2. Synthèse du polymère par hydrosilylation (P5)

Afin de faciliter le mode opératoire, les différents réactifs impliqués dans la synthèse du polycarbosilane sont indépendamment solubilisés dans le toluène (Figure III.49). Le 1,4-diéthynylbenzène (1,05 g) est solubilisé dans 10 mL de toluène dans un ballon de 250 mL. Ce mélange est placé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10 minutes. Pendant ce temps, le catalyseur de Karstedt (0,01 éq.) est mélangé à 5 mL de toluène, puis introduit dans le ballon. Le diphénylsilane (1 éq.) est ensuite dilué dans 5 mL de toluène supplémentaire puis incorporé goutte à goutte au mélange réactionnel. La température d'activation est alors progressivement augmentée à 40 °C, 55 °C puis 75 °C, chaque palier intermédiaire étant maintenu 10 minutes afin de contrôler la rampe de chauffe. Après 24 heures de synthèse à 75 °C sous agitation magnétique, le mélange est une solution orange. L'extraction


BY-NC-ND

du polymère se fait par précipitation dans l'éthanol, le ballon étant alors placé dans un cristallisoir rempli d'eau froide. En vue de faciliter la purification du polymère, ce solvant est introduit en excès, soit 47 mL, afin de former un mélange azéotrope avec le toluène et faciliter l'évaporation des solvants. Après évaporation rotative, le polymère recueilli est une poudre solide jaune-orangée et le rendement brut de la synthèse est de l'ordre de 93%.

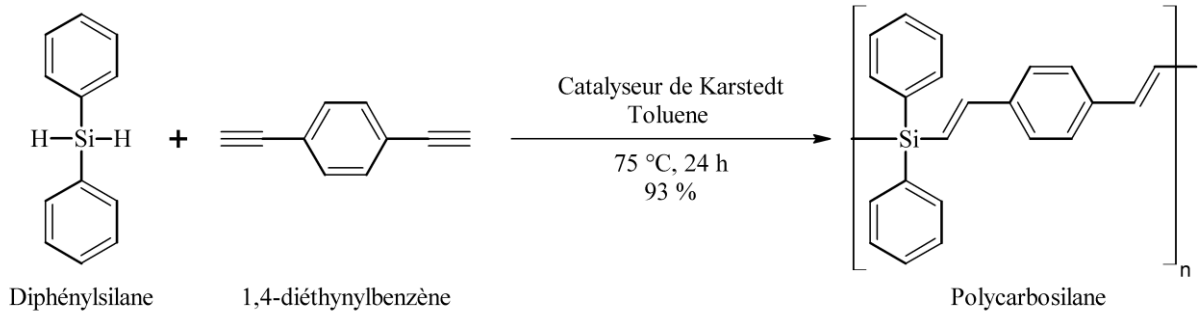



**Figure III.49 : Synthèse et structure envisagée de P5.**

Le produit de la réaction a été analysé par spectroscopies infrarouge et de RMN. Sur le spectre (Figure III.50 - (c)), les bandes de vibrations attribuées aux liaisons silane à 2120 $cm^{-1}$ (élongation Si-H) et 937 $cm^{-1}$ (balancement Si-H) ont quasiment disparu du spectre. [LAN87] Toutefois, il semble subsister la bande de vibration à 2120 $cm^{-1}$ caractéristique des liaisons Si-H, qui caractériserait la terminaison de chaines macromoléculaires. Il en est de même pour les bandes caractéristiques de l'alcyne terminal C≡C-H à 3300 $cm^{-1}$ (élongation C-H) et 840 $cm^{-1}$ (déformation C-H) qui ont presque disparu du spectre IR. [STU04] Ces deux informations conjointes attestent que la réaction d'hydrosilylation a bien eu lieu entre le diphénylsilane et le 1,4-diéthynylbenzène. Ces observations sont confirmées par l'apparition d'une nouvelle bande de vibration à 987 $cm^{-1}$ qui est caractéristique de la vibration du motif Si-CH=CH. [LAN87]


BY-NC-ND

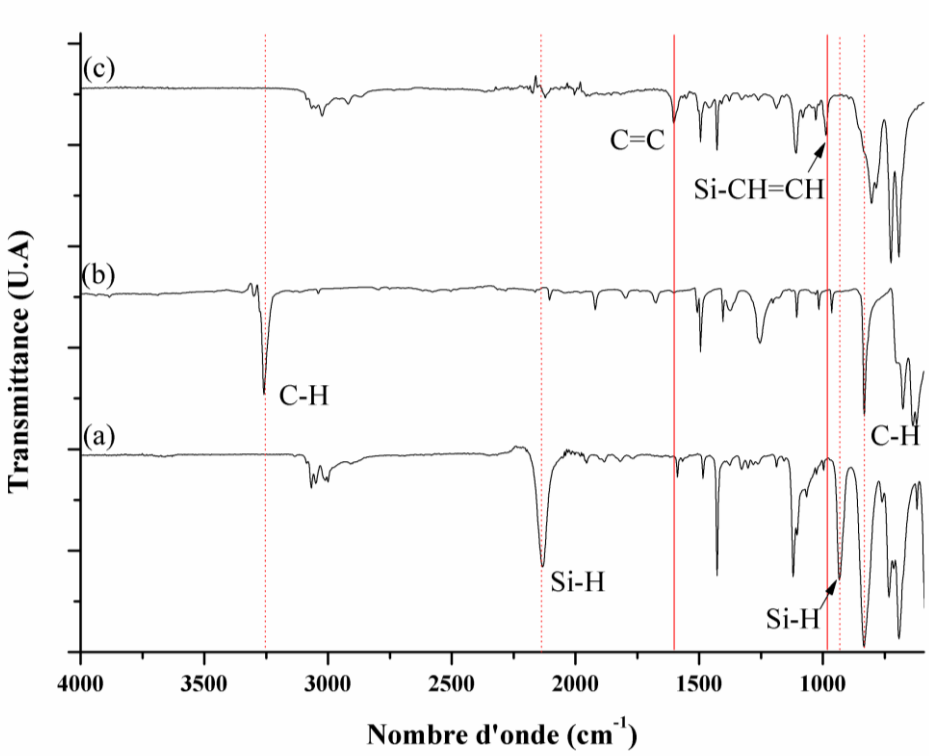



**Figure III.50 : Superpositions des spectres IR ; (a) : DPS ; (b) : DEB ; (c) : P5.**

L'analyse par les techniques de spectroscopie de RMN à l'état liquide du $^{1}H$ et $^{13}C$, ainsi qu'à l'état solide du $^{29}Si$ ont permis de compléter ces premières observations. Le spectre HMQC (Figure III.51) permet d'identifier plus finement la structure du polymère. Dans un premier temps, le signal des protons correspondant au déplacement chimique de 6,90–7,04 ppm, corrélé au signal des carbones à 148,4 ppm, est attribué à l'environnement Si-CH=. Ce résultat atteste la réussite de la réaction d'hydrosilylation. De plus, l'analyse du spectre de RMN $^{1}H$ (Figure III.52) révèle l'isomérie *trans* du motif du polymère tel qu'il avait été proposé sur la Figure III.48, identifiée par la valeur de la constante de couplage de 19,3 Hz. Par ailleurs en se basant sur les intégrations des différents signaux, on observe que le signal à 0,08 ppm, attribué à un environnement de type $Si-CH_2$ se trouve en proportion minoritaire de l'ordre de 5% par rapport à l'alcène. Cet environnement de type $Si-CH_2$ résulte d'une double addition du diphénylsilane sur la triple liaison du 1,4-diéthynylbenzène, engendrant une ramification du polymère. Toutefois, ce phénomène est minoritaire et l'architecture du polymère est linéaire, comme le motif représenté en Figure III.49.


BY-NC-ND

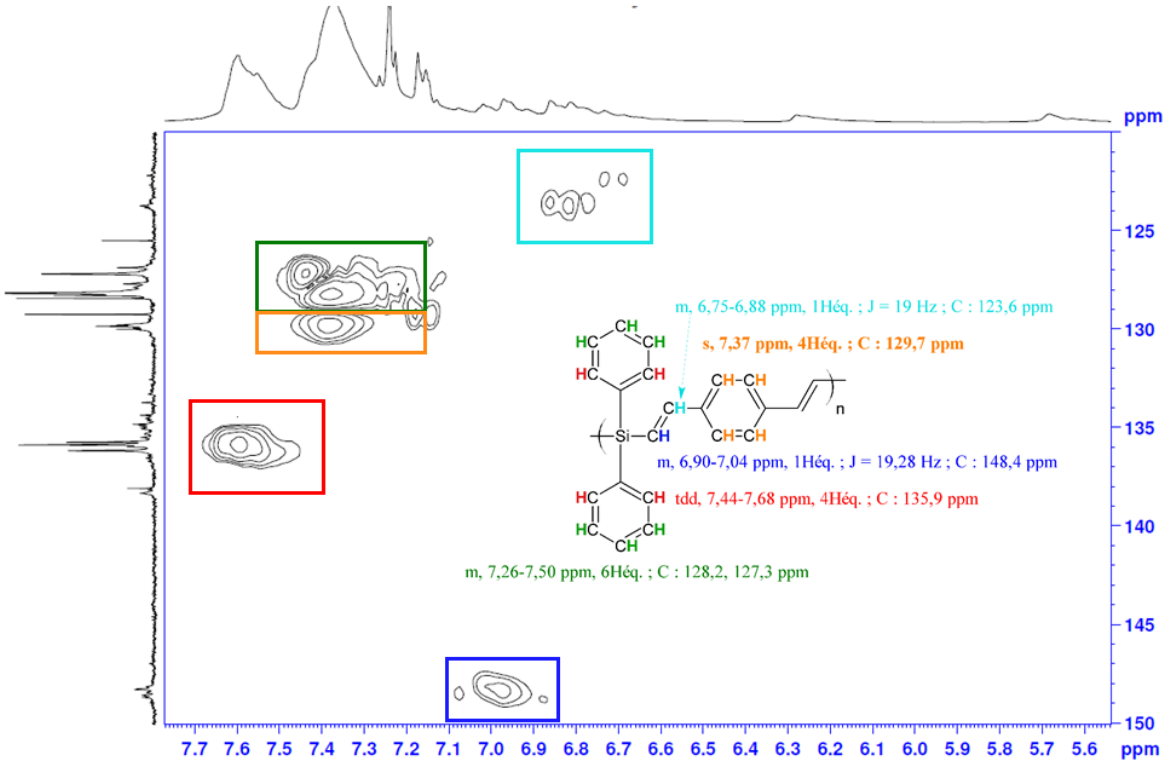



**Figure III.51 : Cartographie 2D-HMQC du polycarbosilane par hydrosilylation, dans $CDCl_3$.**

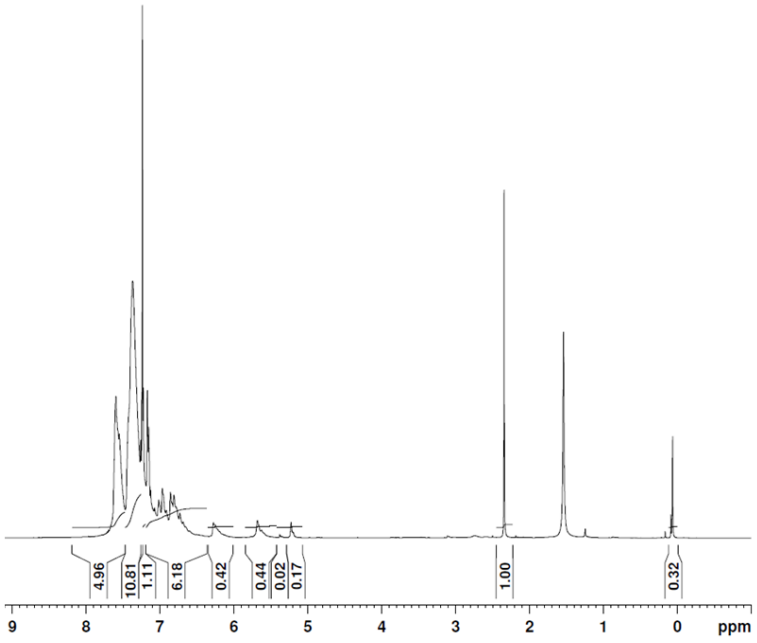



**Figure III.52 : Spectre de RMN $^{1}H$ du polycarbosilane par hydrosilylation.**

Enfin la spectroscopie de RMN à l'état solide du $^{29}Si$ permet d'identifier l'environnement du Si dans la macromolécule (Figure III.53). Il n'y apparaît qu'un seul signal, étalé et centré sur la


BY-NC-ND

valeur de - 18 ppm. Plusieurs contributions peuvent correspondre à ce signal. La première est celle de l'environnement $SiC_4$ du Si avec les phényles et les doubles liaisons qui lui sont liés, conforme au motif du polymère **P5**. La seconde peut indiquer la présence d'un environnement tel que l'atome de Si est entouré par trois atomes de C et un atome H. Cela renforce l'observation faite sur le spectre IR de la Figure III.50-c, puisqu'il apparaît que des macromolécules seraient terminées par des liaisons Si-H. [SOR90] L'absence d'autres signaux témoigne de la stabilité chimique du produit formé. Aucun signal attribué à l'environnement Si-OH n'est détecté.

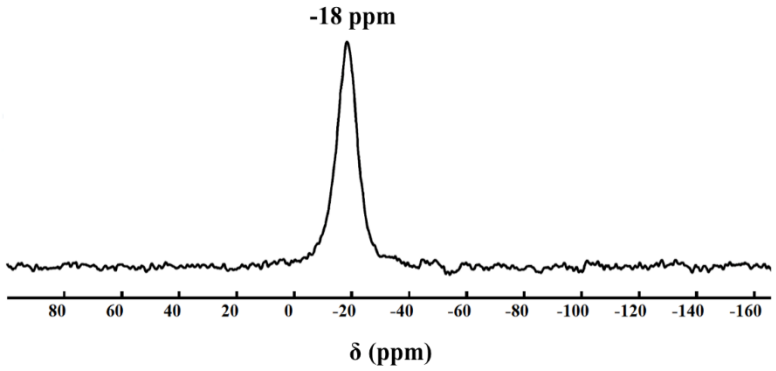



**Figure III.53 : Spectre de RMN $^{29}$Si du polycarbosilane par hydrosilylation.**

Dans l'optique d'optimiser cette synthèse, des mesures de masse molaire du polymère ont été réalisées et ont fait état d'un comportement particulier de ce polymère (Tableau III.10). Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons provenant de synthèses dont le temps de polymérisation a été fixé à 5 h, 12 h ou 24 h. Le tableau III.10 montre que ces polymères sont dans une gamme basse de masses molaires, qui est en adéquation avec des données décrites dans la littérature pour des polycarbosilanes élaborés par hydrosilylation ($M_w$ = 12500 g/mol). [TSU95]

Pour des temps de synthèse identiques (analyses **A** et **B**) on observe que la masse molaire moyenne en masse des échantillons n'est pas constante. De plus, si le temps de polymérisation est augmenté comme dans le cas des analyses **A**-**B** (5 h), **C** (12 h) et **D** (24h), il n'y a pas d'évolution cohérente concernant l'augmentation de $M_w$. Par conséquent, ces résultats laissent supposer que l'étape de précipitation, lors de la purification, peut entrainer une division du polymère en chaines macromoléculaires de longueurs variables. Ce phénomène expliquerait la disparité des résultats.

En comparant maintenant les analyses et en se basant sur les valeurs de polydispersité, il apparaît que les échantillons des analyses **A** et **C**, qui présentent les plus grandes polydispersités, sont ceux ayant les plus grandes masses molaires $M_w$. Par conséquent, après


BY-NC-ND

précipitation, ces échantillons se sont trouvés composés de populations supplémentaires de grandes macromolécules, par rapport à la composition des échantillons **B** et **D**.

| *Indexation de l'analyse* | *Temps de polymérisation* | *Masse molaire moyenne en masse $M_w$ (g/mol)* | *Polydispersité* |
|---|---|---|---|
| **A** | **5 h** | 8800 | 1,92 |
| **B** | **5 h** | 3100 | 1,72 |
| **C** | **12 h** | 12200 | 1,92 |
| **D** | **24 h** | 5800 | 1,70 |

**Tableau III.10 : Résultat des mesures de masse molaire.**

De plus, l'hypothèse que la réaction d'hydrosilylation étudiée soit une polymérisation « vivante » peut expliquer l'hétérogénéité de ces résultats pour des mêmes temps de réactions. En effet, les analyses de la structure du polymère ont mis en évidence la présence de fonctions réactives en bout de chaines macromoléculaires. Par conséquent, il est possible que des mécanismes de recombinaisons entre macromolécules interviennent, entrainant une augmentation de la masse molaire moyenne aléatoire. Ce phénomène est probable en dépit de l'absence du catalyseur et d'activation thermique, mais en tenant compte de la forte concentration du polymère après sa purification.

La composition chimique de ce polymère a été contrôlée par analyse élémentaire (Service commun analyse – CNRS). Le tableau III.11 récapitule les résultats expérimentaux qui sont confrontés à la composition théorique, calculée sur la base d'un motif du polymère (Figure III.49). Il apparaît une bonne concordance entre ces données. La teneur en silicium est proche de celle souhaitée dans le polymère.

| *Element* | *%massique théorique* | *%massique expérimental* |
|---|---|---|
| **C** | 84,5 | 81,9 |
| **Si** | 9,8 | 9,7 |
| **H** | 5,7 | 5,9 |

**Tableau III.11 : Composition chimique du polymère P5.**

### III.2.3. Suivi « *In Situ* » des évolutions chimiques

De façon à comprendre la cinétique de réaction, des essais de synthèse du polymère ont été réalisés dans le dispositif d'analyse IR couplé au rhéomètre. Ainsi, un suivi IR de la polymérisation a été effectué en parallèle d'un suivi qualitatif réalisé par chromatographie sur


BY-NC-ND

couche mince. L'échantillon a été préparé selon le mode opératoire développé précédemment, en respectant la proportion de catalyseur de 0,01 équivalent molaire par rapport aux deux monomères. La quantité totale de solvant est de 1 mL afin que les signaux propres au toluène sur les spectres IR ne masquent pas les signaux des monomères et du polymère.

Les spectres présentés en Figure III.54 sont centrés sur la gamme de nombre d'onde entre 830 et 1100 $cm^{-1}$. Les bandes présentes dans cet intervalle permettent de prouver à la fois l'obtention du polycarbosilane et la disparition des réactifs. On peut y identifier une bande caractéristique de la vibration Si-H (balancement à 937 $cm^{-1}$) du diphénylsilane, et une bande caractéristique du 1,4-diéthynylbenzène (déformation à 840 $cm^{-1}$ des C-H). La diminution de l'intensité transmise par ces deux liaisons au cours du temps atteste de la consommation des deux réactifs. L'apparition d'une nouvelle bande de vibration à 987 $cm^{-1}$ attribuée à la déformation des liaisons Si-CH=CH confirme la synthèse du polymère à partir d'un temps légèrement inférieur à 3 minutes d'activation à 75°C. Concernant les vibrations des liaisons C-H, l'absence de variations d'intensité s'explique par la présence des cycles benzéniques et phényliques aussi bien dans la structure des monomères que dans le motif du polymère. Ainsi, lorsque le mélange est concentré, la réaction de polymérisation intervient dès les premières minutes d'activation à 75 °C.


BY-NC-ND

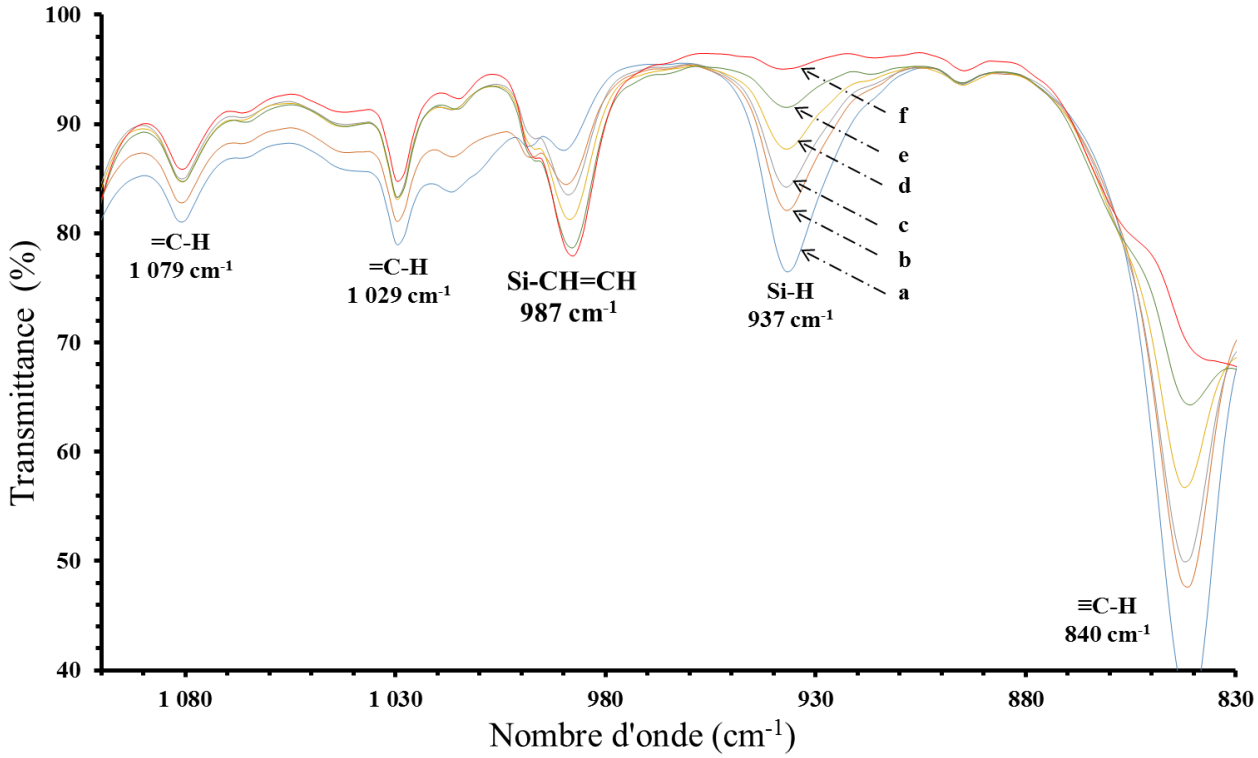



**Figure III.54 : Spectres IR au cours des premiers instants de l'hydrosilylation. a : 2'55", b : 5'16", c : 6'31", d : 7'44", e : 9' et f : 10'14".**

Enfin une étude du comportement rhéologique de polymères dissous dans le toluène a été réalisée. Il est nécessaire de prévoir le comportement rhéologique du précurseur en vue de son utilisation dans le cadre de la synthèse de poudres par spray pyrolyse. Les références traitant de la nébulisation ou l'atomisation de précurseurs liquides indiquent qu'il est préférable que la génération d'aérosol soit possible dès lors que la viscosité du précurseur est de l'ordre du mPa.s. [RAM13], [RAJ01], [AVV06] La Figure III.55 révèle le comportement non-newtonien des précurseurs dissous dans le toluène pour des concentrations allant de 20 g/L à 500 g/L. Dans chacun des cas, la tendance générale est celle d'un précurseur rhéo-fluidifiant, qui atteint un palier de viscosité inférieur à 2,5 mPa.s pour la gamme de contrainte de cisaillement située entre 10 et 200 $s^{-1}$.


BY-NC-ND

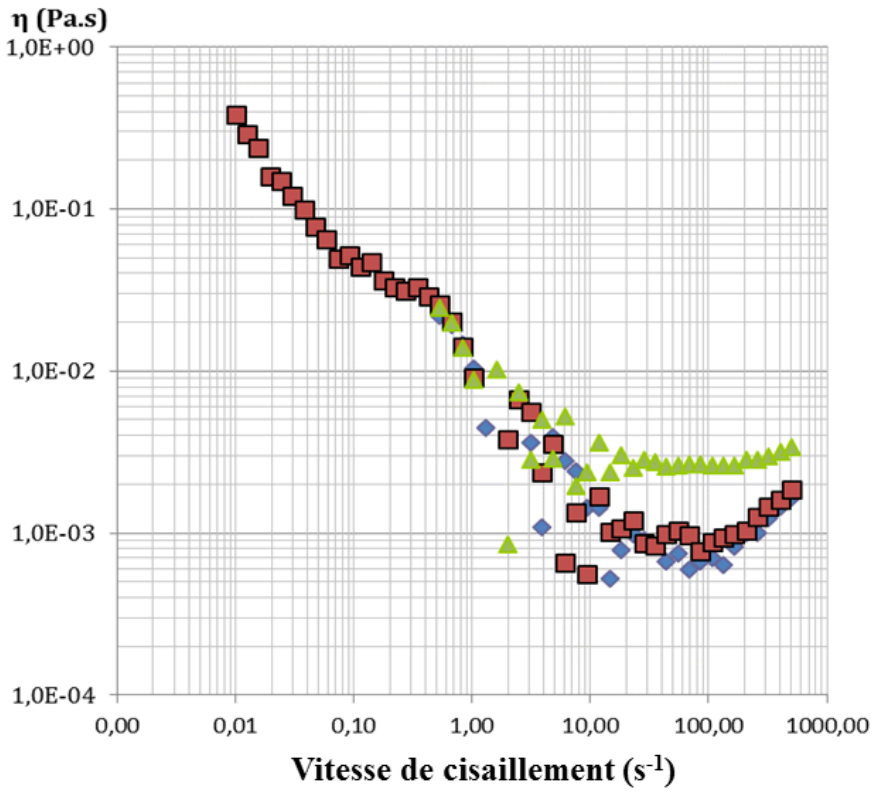



**Figure III.55 : Evolution de la viscosité de la solution de toluène et P5 en fonction du taux de cisaillement et de la teneur en polycarbosilane (♦ : 20 g/L ; ■ 100 g/L ; ▲ : 500 g/L).**

Cependant, il est difficile d'estimer les contraintes appliquées par un dispositif de nébulisation, et le comportement d'un précurseur dans un générateur d'aérosol ne peut pas être clairement prédit. Les paramètres tels que la viscosité, la température, et la tension de surface du milieu contribuent en effet à la génération de l'aérosol.

### III.2.4. Incorporation de l'élément Zr, copolymérisation de type Hydrosilylation et Hydrozirconation (P6)

L'incorporation de l'élément Zr est envisageable dans la structure du polymère en vue d'élaborer des céramiques multiéléments dans le système Si/Zr/C. En outre, l'utilisation d'un réactif porteur de fonctions Zr-H est préconisée afin de réaliser une hydrozirconation comme le laissait présager les travaux de Schwartz. [SCH76] Cette hydrozirconation serait menée simultanément avec la réaction d'hydrosilylation. Cette nouvelle copolymérisation permettrait d'accéder au polymère multiélément.

Le zirconocène retenu est le dihydrure de bis(cyclopentadienyl)zirconium ($ZrCp_2H_2$). Il présente l'avantage d'être difonctionnel au même titre que le diphénylsilane, ainsi la réalisation d'architecture polymérique linéaire est envisagée.


BY-NC-ND

L'inconvénient majeur de cette synthèse est la faible solubilité dans les solvants organiques communs du monomère vecteur de Zr. Il est nécessaire de placer ce réactif dans le toluène pendant 24 heures à 110°C. On obtient ainsi une solution rouge orangée. La synthèse de la Figure III.56 est alors mise en œuvre.

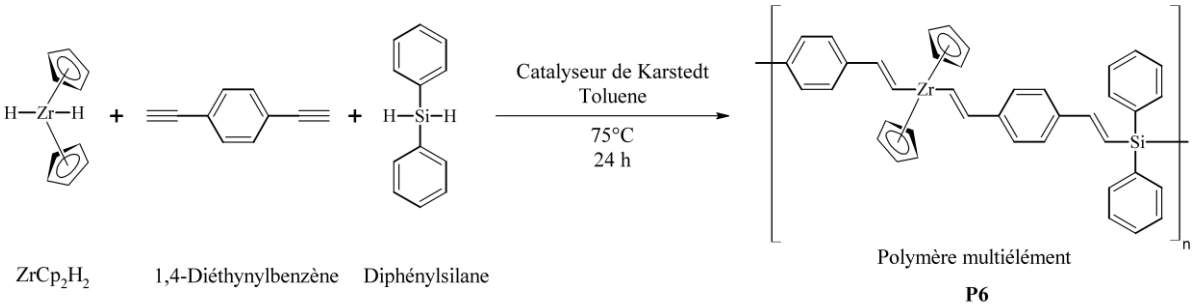



**Figure III.56 : Synthèse et proposition d'un motif du polymère multiélément P6.**

Le diphénylsilane (1 équivalent molaire) est ajouté à la solution de $ZrCp_2H_2$ préalablement préparée afin d'obtenir une solution des deux réactifs de la copolymérisation. Séparément, le DEB (2 éq.) est dissout dans du toluène, et le catalyseur de Karstedt y est incorporé (0,01 équivalent molaire). Ce mélange est introduit goutte à goutte à la solution de DPS et $ZrCp_2H_2$. La température d'activation est alors progressivement augmentée à 40 °C, 55°C et 75°C, chaque palier intermédiaire étant maintenu 10 minutes afin de contrôler la rampe de chauffe. Après 24 heures de synthèse à 75 °C sous agitation magnétique, le mélange est une solution orange. L'extraction du polymère se fait par précipitation dans l'éthanol, le ballon étant alors placé dans un cristallisoir rempli d'eau froide. En vue de faciliter la purification du polymère, l'éthanol est introduit en excès, afin de former un mélange azéotrope avec le toluène et faciliter l'évaporation des solvants. Après évaporation rotative, le polycarbosilane obtenu est une poudre solide marron et le rendement brut de la synthèse est de 87%. Cette synthèse est réalisée en vue d'obtenir une céramique composite finale de composition ZrC 50%m. – SiC 50%m.

Ce polymère est peu soluble dans les solvants organiques tels que le toluène, l'acétone, le DMF ou le THF. L'analyse de sa structure a été réalisée par spectroscopie de RMN du carbone et du silicium, à l'état solide. En outre, le spectre de l'analyse $^{13}C$ (Figure III.57) révèle l'apparition d'un nouveau pic à 116 ppm, attribués aux cyclopentadiènes liés au Zr. [CAI13] Cette observation laisse présager l'incorporation du zirconium au sein de la structure polymérique. Les signaux identiques à ceux observés lors de la synthèse du polycarbosilane seul (Figure III.51) sont retrouvés à 148 ppm, 136 ppm et 128 ppm.


BY-NC-ND

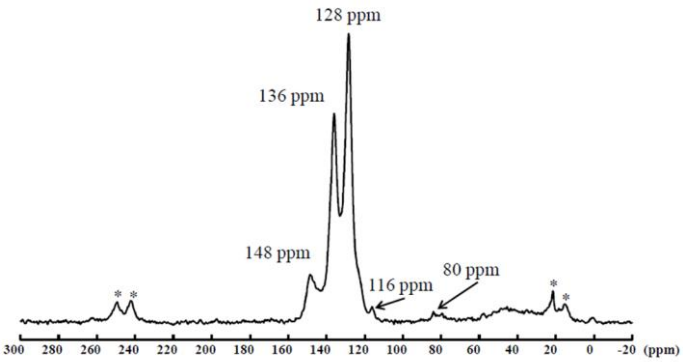



**Figure III.57 : Spectre de RMN du $^{13}C$ du polymère multiélément P6.**

Le spectre en $^{29}Si$ permet d'identifier l'environnement du Si dans la macromolécule (Figure III.58). Il n'y apparaît qu'un seul signal centré à -18 ppm.

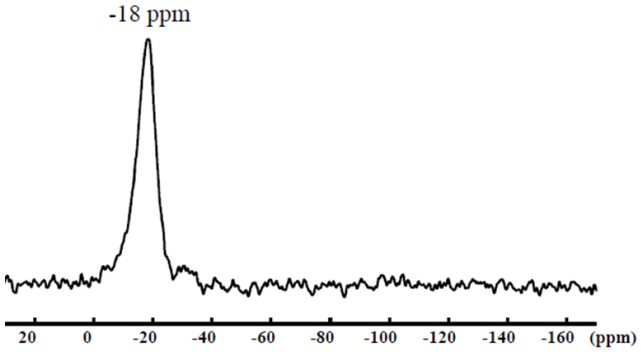



**Figure III.58 : Spectre de RMN du $^{29}Si$ du polymère multiélément P6. * : bandes de rotation.**

La composition chimique du précurseur multiélément P6 a pu être vérifiée par analyse élémentaire (Service commun analyse – CNRS). Comme précédemment, la composition chimique théorique a été calculée sur la base d'un motif du polymère, pour lequel on compte un atome de zirconium et un atome de silicium (Tableau III.12). Les résultats font état d'une bonne concordance entre les données théoriques et celles de l'analyse. Par conséquent cela semble indiquer la bonne incorporation du zirconium au sein de la structure du polymère.

| ***Element*** | ***%massique théorique*** | ***%massique expérimental*** |
|---|---|---|
| **C** | 75,5 | 77,9 |
| **Zr** | 14,4 | 12,1 |
| **H** | 5,7 | 6,2 |
| **Si** | 4,4 | 3,3 |

**Tableau III.12 : Composition chimique du polymère P6.**


BY-NC-ND

## Conclusion

L'élaboration de précurseurs organométalliques dans les systèmes Si/C et Si/C/Zr est aussi bien envisageable par la voie de chimie click que par des synthèses d'hydrosilylation – hydrozirconation. Le schéma bilan de la Figure III.59 fait état des voies de synthèses décrites dans ce chapitre, et les structures des polymères **P1** à **P6** sont représentées sur la Figure III.60. Tout d'abord, la voie de synthèse N°I, basée sur une réaction de chimie click, a permis de préparer deux polymères, l'un linéaire (**P1**) avec un rendement brut de synthèse de 84 %m., l'autre hyperbranché (**P2**) avec un rendement brut de synthèse de 92 %m. Par conséquent, la suite de l'étude s'est focalisée sur le polymère branché en vue d'y incorporer avec succès le Zr *via* l'utilisation d'un monomère commercial, $ZrCp_2Cl_2$. La synthèse de **P3**, obtenu avec un rendement brut de synthèse de 66 %m., a été caractérisée par des analyses de spectroscopies IR et de RMN. Ces analyses ont révélé des interactions Zr-N et l'incorporation du zirconium au cours de la polymérisation.

Cependant ces polymères présentent une faible solubilité dans les solvants organiques. Or l'utilisation de ces précurseurs dans divers procédés de mise en forme, comme la spray pyrolyse laser, nécessite d'en contrôler le comportement rhéologique. Dans cette optique, une étude couplant des analyses IR et des mesures rhéologiques a démontré qu'il était possible de contrôler l'avancement de la réaction et la viscosité du polymère **P4**, lorsque cette synthèse était activée thermiquement et non plus avec le catalyseur de Cu(I). Néanmoins, d'un point de vu expérimental l'utilisation de la réaction de chimie click nécessite de prendre des précautions. L'utilisation de catalyseur aussi bien que l'activation thermique de la polycycloaddition entraine une importante exothermicité du système. Ce comportement associé aux difficultés rencontrées pour contrôler la composition et la viscosité des polymères nous ont poussés à envisager une autre voie de synthèse.

L'hydrosilylation (voie de synthèse N°II) a été retenue, et un précurseur linéaire **P5** a pu être obtenu en utilisant un catalyseur de Karstedt. Le rendement de cette synthèse est de 93%m. A partir de ce polymère, une réaction de copolymérisation a été envisagée en introduisant le $ZrCp_2H_2$. Les données de spectroscopies de RMN ont permis de vérifier l'incorporation du Zr dans la structure du polymère **P6**. De plus, la bonne solubilité du polymère **P5**, obtenu par cette voie de synthèse N°II, permet d'envisager diverses voies de mise en forme, telle que l'utilisation de ces précurseurs pour la synthèse de poudres fines par spray pyrolyse laser.


BY-NC-ND

La suite de ces travaux de thèse portera sur l'élaboration de composites dans le système Si/Zr/C par pyrolyse en four tubulaire des polymères **P1** à **P6**, et l'interprétation des mécanismes de céramisation permettant le passage du polymère organique au matériau inorganique.


BY-NC-ND

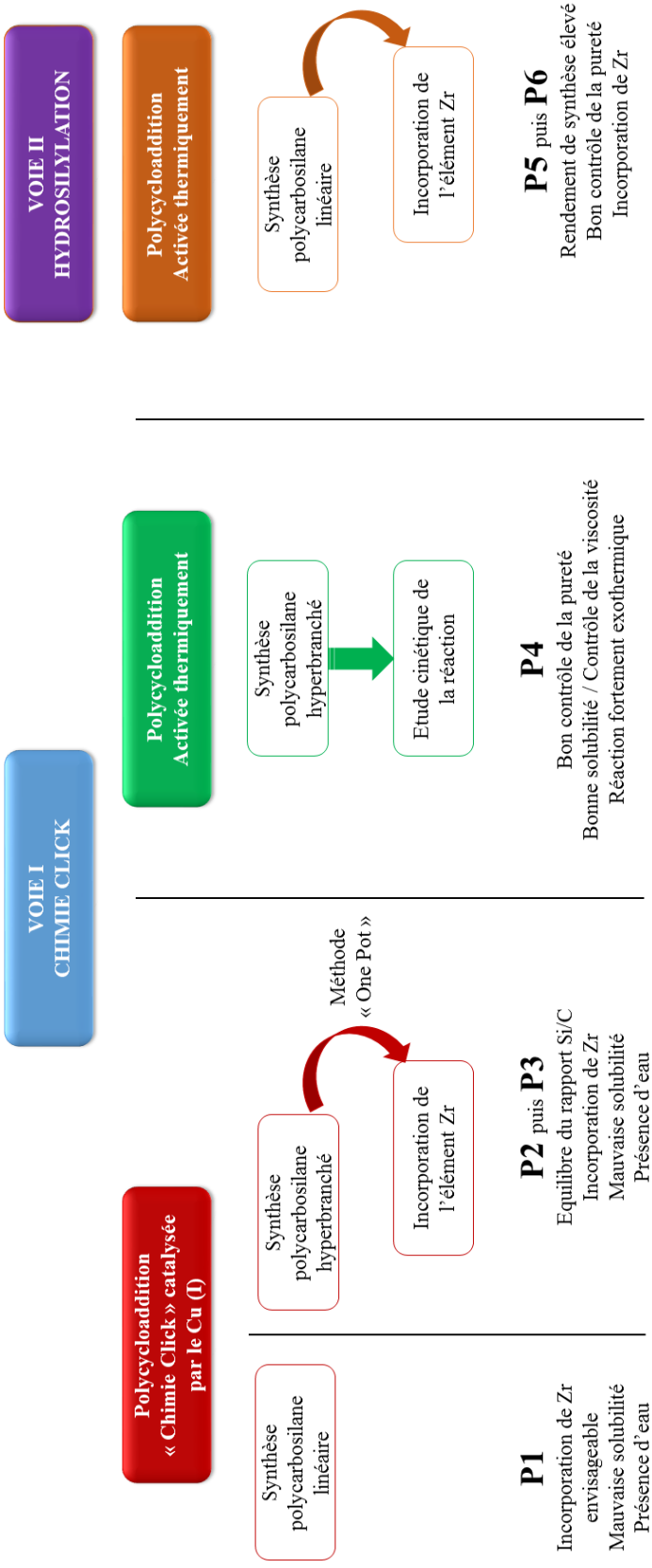
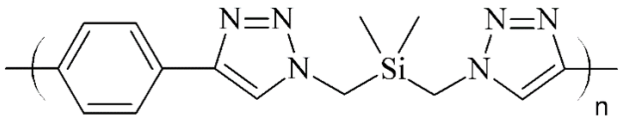



**Figure III.59 : Bilan expérimental.**

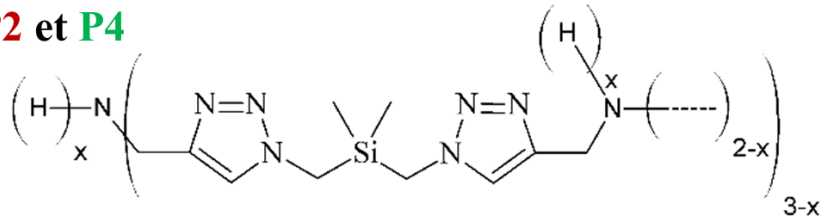

BY-NC-ND

**Voie de synthèse N°I**

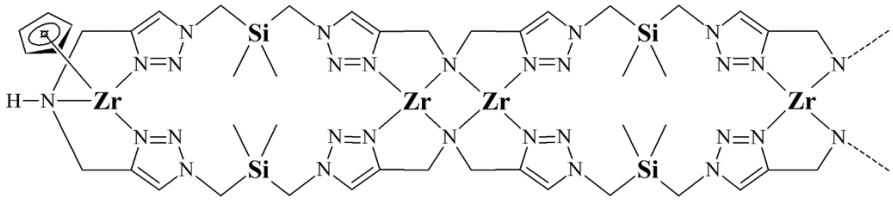
**P1**



**P2 et P4**

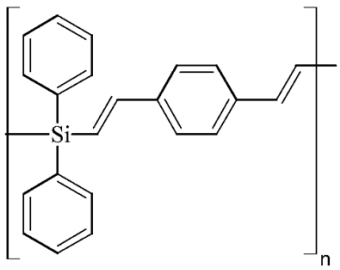


**P3**



**Voie de synthèse N°II**

**P5**



**P6**

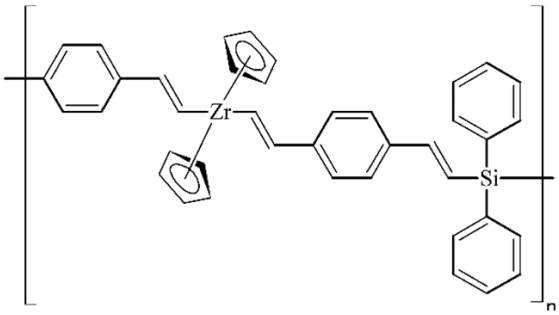


**Figure III.60 : Structure des polymères P1 à P6**



BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Chapitre IV. Elaboration des composites dans le système Si/Zr/C


BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Introduction

Dans la continuité du chapitre III, rapportant les voies de synthèse des polymères, il apparaît indispensable de pouvoir évaluer leur comportement thermique. Les techniques de caractérisation par ATG-ATD-Spectrométrie de Masse permettront, d'une part, de déterminer le rendement céramique des précurseurs, et apporteront, d'autre part, des informations sur les produits de décomposition générés au cours de la pyrolyse. Les échantillons pourront ensuite être pyrolysés dans les conditions adéquates, et l'analyse des résidus de pyrolyse permettra d'identifier la nature des matériaux élaborés. Les analyses par DRX et les observations par microscopie (MEB ou MET) apporteront des informations structurales et microstructurales, tandis que les analyses élémentaires et par XPS rendront compte de la composition chimique des résidus. Cette étape préalable à l'utilisation des polymères dans le procédé de spray pyrolyse, permettra de proposer des mécanismes de céramisation des précurseurs, ainsi que d'identifier et de prévoir les céramiques dérivées des précurseurs polymériques.

Ainsi ce chapitre présentera dans un premier temps l'étude du comportement thermique des polymères élaborés par la voie de synthèse N°I. Dans un second temps, la structuration des autres précurseurs, issus de la voie de synthèse N°II, seront étudiés.

## IV.1. Etude des polymères élaborés par la voie de synthèse N°I

### IV.1.1. Comportement thermique des précurseurs

La voie de synthèse N°I a permis l'élaboration de trois polymères organométalliques selon des réactions de chimie click catalysée par le cuivre (I). Deux polycarbosilanes ont été synthétisés, l'un linéaire (**P1**), l'autre hyperbranché (**P2**), tandis que la troisième synthèse a permis l'incorporation du Zr à la structure du polycarbosilane hyperbranché (**P3**). Un quatrième précurseur (**P4**), de type polycarbosilane hyperbranché, a été obtenu en reproduisant la synthèse de **P2**, sans catalyseur mais activée thermiquement. Les analyses ATG-DSC des trois polymères ont été effectuées dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer l'influence de la structure et de la composition du polymère sur le comportement thermique et le rendement céramique. Les essais ont été réalisés sous un flux d'argon pour limiter les risques de réaction avec l'oxygène présent dans l'air. Cela permet également le balayage des produits gazeux générés par la décomposition du précurseur. La montée en température suit une rampe de 10 °C.min$^{-1}$ sans palier jusqu'à la température de 1400 °C. Pour améliorer la définition des courbes.

Afin d'interpréter le mécanisme de céramisation des précurseurs, il est important de rappeler les énergies des différentes liaisons présentes dans les précurseurs. Ces valeurs


BY-NC-ND

d'énergie de liaison à 298 K, illustrent la stabilité des liaisons C=C et N=N, en comparaison des liaisons de type C-N et Si-C qui sont susceptibles d'être moins stables au cours du traitement thermique.

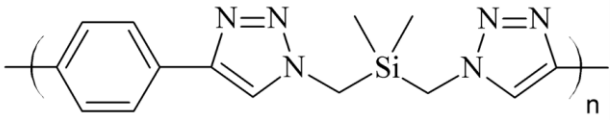
| Liaison | Energie de liaison (kJ/mol) |
|---|---|
| **N-N** | -159 |
| **Si-C** | -289 |
| **C-N** | -293 |
| **C-C** | -347 |
| **N=N** | -418 |
| **C=C** | -615 |

**Tableau IV.1 : Energies de liaisons présentes dans les précurseurs P1 à P6. [LUO07]**

### IV.1.1.1 Les polycarbosilanes P1 et P2

La Figure IV.2 représente les courbes d'analyses thermogravimétriques des deux polycarbosilanes (**P1** et **P2**), dont les motifs sont rappelés sur la Figure IV.1. Les courbes sont tracées jusqu'à 1000 °C puisqu'aucune évolution n'est observée au delà de cette température. L'allure générale des thermogrammes semble indiquer un comportement quasi-similaire pour ces deux échantillons. Cinq domaines de températures sont mis en évidence sur les thermogrammes des polymères **P1** et **P2**. La perte de masse totale est la plus importante dans le cas de l'échantillon **P1**, le précurseur d'architecture linéaire.

P1 :




P2 :

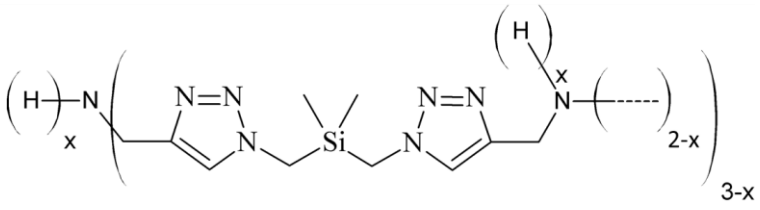



**Figure IV.1 : Motifs des polycarbosilanes P1 et P2.**


BY-NC-ND

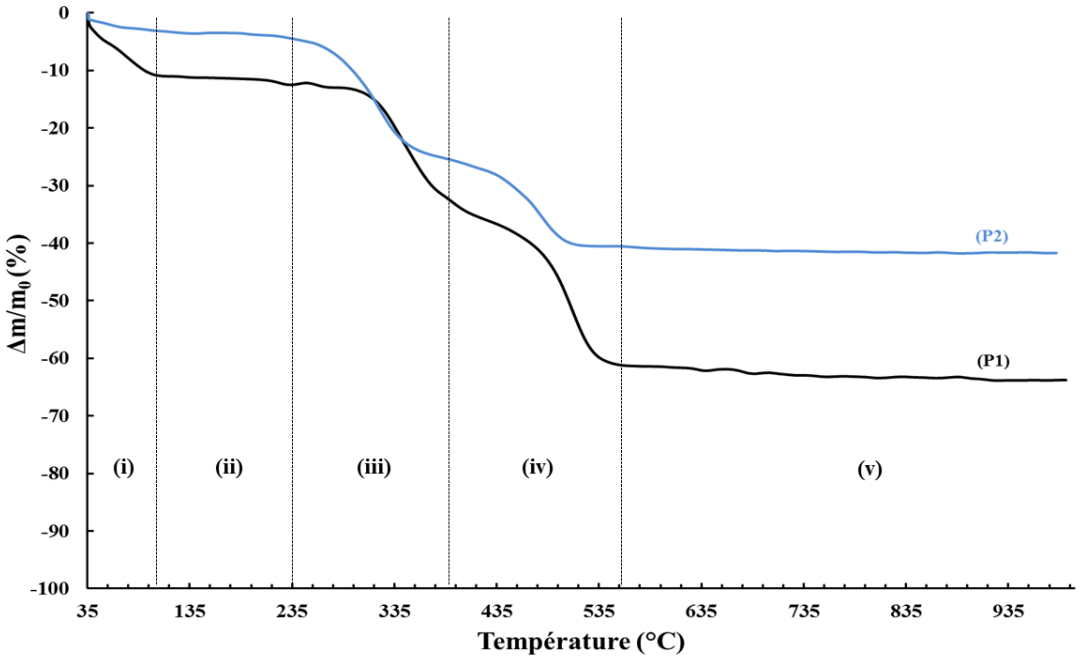



**Figure IV.2 : Thermogrammes des polymères P1 et P2.**

La zone (i), pour des températures inférieures à 100 °C révèle dans le cas de **P1** une perte de masse de 11 % qui peut s'expliquer par l'évaporation d'eau résiduelle physisorbée ou piégée dans le polymère, et qui avait été observée lors des analyses par spectroscopie IR et spectroscopie de RMN des polymères. Cette perte de masse est moins importante (≈ 3 %) pour l'échantillon **P2**. Ce dégagement d'eau traduit, une fois encore, les difficultés rencontrées pour purifier complètement ces précurseurs.

La zone (ii) correspond à une gamme de températures comprise entre 100 et 300 °C pour laquelle les échantillons sont stables thermiquement.

Au-delà de 300 °C, il lui succède la zone (iii), qui correspond à l'étape 1-Figure IV.5. Sur ce domaine de température, la perte de masse observée pour chacun des échantillons est de l'ordre de 22 %. Bien que des essais couplés à un analyseur par spectrométrie de masse n'aient pas pu être réalisés, ces phénomènes peuvent être interprétés à l'aide de données bibliographiques. Dans ce domaine de température, les pertes de masse peuvent être attribuées à l'évaporation de résidus de monomères, la volatilisation d'oligomères et le début de la dégradation des polymères. Pour chacun des polymères, il est envisageable que les liaisons C-N soient rompues en premier, suivies de la rupture des liaisons transversales Si-C. En effet, au-delà de 300 °C, les liaisons Si-$CH_3$ sont rompues et les groupes $CH_3$, volatilisés, peuvent se fragmenter et se recombiner sous la forme de méthane. [MOC93], [QIA07], [LI08], [WEN14] Il faut remarquer que dans le cas du polymère **P2,** le début de la perte de masse intervient 55


BY-NC-ND

°C avant celle constatée pour l'échantillon **P1**. Ce décalage peut être lié à la structure des macromolécules qui influence la stabilité du polymère. Dans le cas de **P1**, le motif représenté sur la Figure IV.1 est très conjugué, la présence du cycle aromatique peut ainsi retarder la décomposition du polymère. Sur ce domaine de température, il est possible d'envisager que les polymères soient fragmentés en deux segments, l'un riche en C et N, l'autre composé de Si et C, comme représenté à l'étape 2 – Figure IV.5.

Une perte de masse supplémentaire est relevée sur le domaine (iii) entre 380 et 555 °C. Elle est de l'ordre de 30 % pour l'échantillon **P1** et d'environ 16 % pour l'échantillon **P2**. Ces pertes de masse peuvent être attribuées à la dissociation du cycle aromatique (pour **P1**) et des liens triazoles (pour **P1** et **P2**). Ce comportement pourrait être à l'origine de dégagement de $N_{2(g)}$, qui n'entraine pas de réaction avec le matériau en cours de structuration en raison du balayage d'argon dans l'enceinte de pyrolyse. A ce stade, il est probable qu'une phase de carbone amorphe commence à se former.

Enfin, au cours de la zone (v), les échantillons ne perdent pas de masse, ce qui indique leur stabilité thermique au-delà de 555 °C. Toutefois, les phénomènes de structuration peuvent s'opérer sans perte de masse (étape 3 – Figure IV.5). [BOU91], [COL10] Le rendement céramique du polymère linéaire **P1** est de 36,2 %, tandis que le précurseur **P2** présente un rendement céramique de 58,3 %. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature, puisque les précurseurs hyperbranchés sont généralement associés à de meilleurs rendements céramiques que les polymères linéaires. [LI08].

Les courbes DSC des deux polymères présentent la même allure générale (Figures IV.2 et IV.3). Un évènement exothermique majeur apparaît sur chacune des courbes, coïncidant avec la perte de masse principale relevée en ATG. Ce signal exothermique est repéré à 511 °C pour le polymère **P1**, et à 489 °C pour **P2**. Ce phénomène marque la transition organique – inorganique. Du fait de son réseau polymérique très réticulé le polymère **P2** tend à se structurer à plus basse température que le polymère **P1**. [LI08-bis] Cette étape consisterait en la formation de SiC amorphe, puis à plus haute température le SiC cristallise (étape 4 – Figure IV.5). Le phénomène de cristallisation n'est pas observé sur les analyses DSC, c'est pourquoi il faudrait apporter davantage d'énergie aux précurseurs pour espérer obtenir des matériaux cristallisés. L'élaboration de matériaux à partir de ces polymères sera effectuée par pyrolyse dans un four tubulaire horizontal, dont les conditions limites d'utilisation sont de 1400 °C avec un palier isotherme de 1 heure.


BY-NC-ND

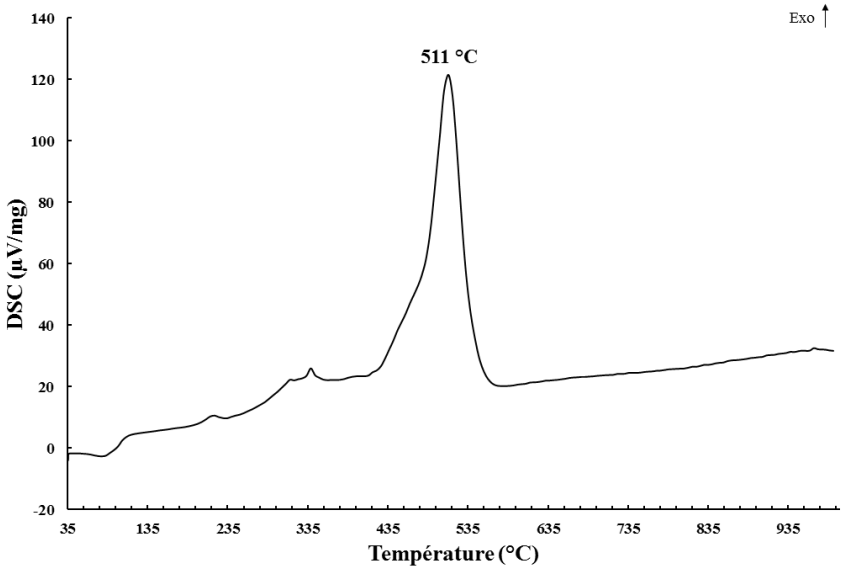



**Figure IV.3 : Courbe DSC du polycarbosilane linéaire (P1).**

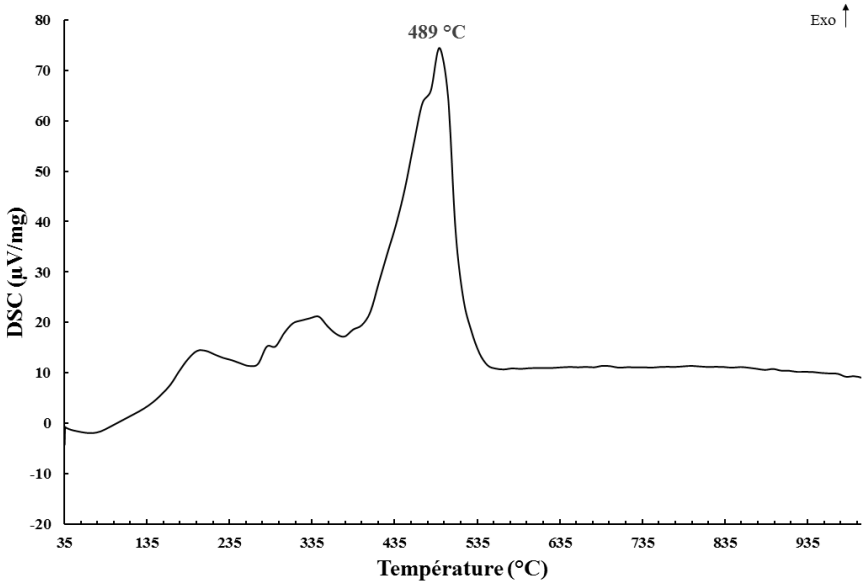



**Figure IV.4 : Coubre DSC du polycarbosilane hyperbranché (P2).**

Une architecture hyperbranchée permet donc d'augmenter significativement le rendement céramique du polymère (+22 points). Cette observation confirme le choix du précurseur branché **P2** pour introduire le Zr. L'influence de l'ajout de cet hétéroélément sur le comportement thermique du matériau peut également être étudiée par les techniques d'analyse thermique ATG-DSC.


BY-NC-ND

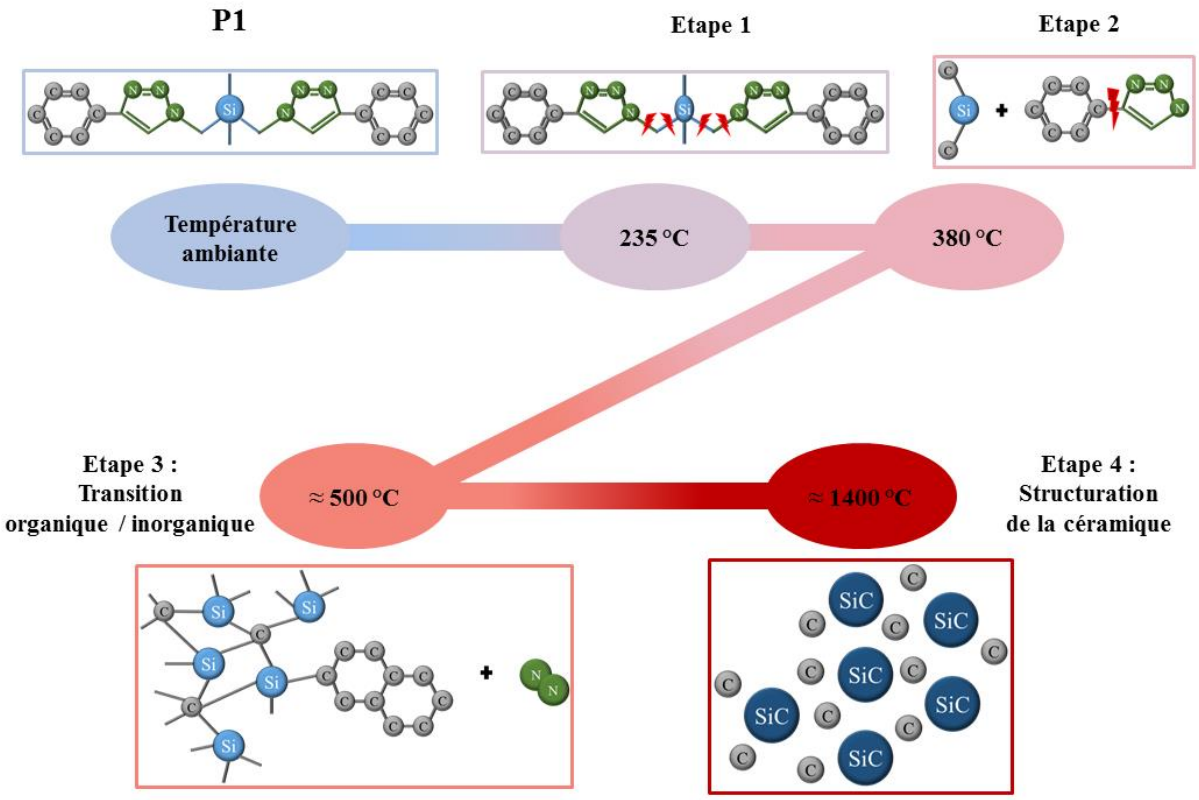



**Figure IV.5 : Schéma du mécanisme de céramisation d'un polycarbosilane, exemple de P1.**

### IV.1.1.2 Le polymère multiélément P3

L'étude du polymère **P3** passe par l'observation du comportement thermique du monomère $ZrCp_2Cl_2$ qui est le réactif vecteur de l'élément Zr. Le thermogramme de ce composé est tracé Figure IV.6 et indique que $ZrCp_2Cl_2$ se volatilise à partir de 235 °C. Le résidu qui subsiste (6%) est de la zircone issue d'une réaction d'oxydation entre le monomère et le creuset en alumine. Pour un même essai réalisé dans l'enceinte de pyrolyse avec un creuset en carbone vitreux, le monomère se décompose en intégralité.


BY-NC-ND

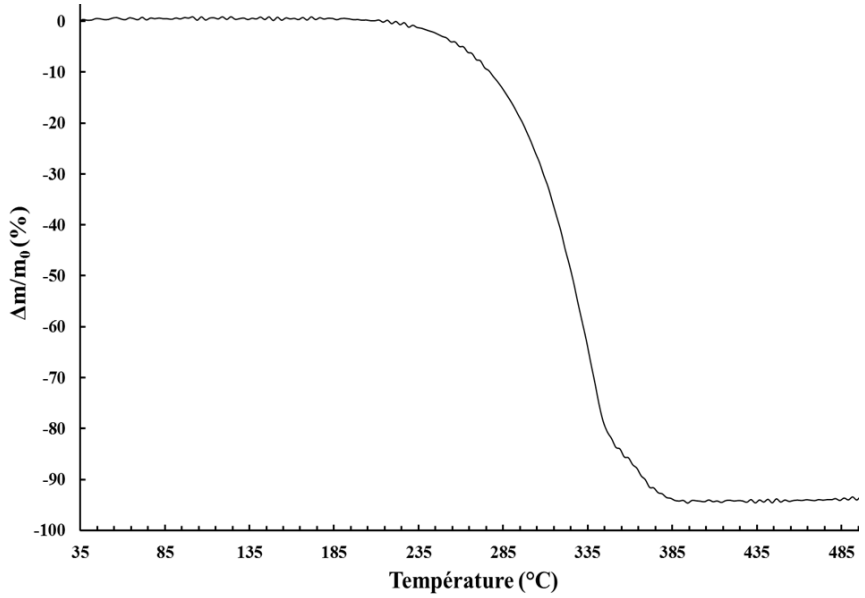
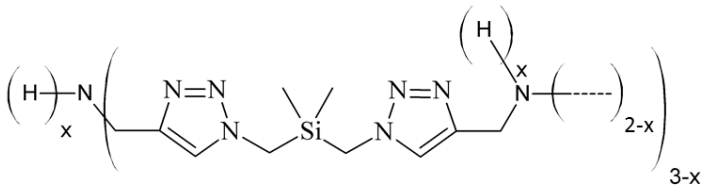



**Figure IV.6 : Courbe d'ATG de $ZrCp_2Cl_2$.**

Les courbes d'ATG et de DSC du polymère multiélément **P3** sont superposées au thermogramme de **P2** en Figure IV.8. Les polymères **P2** et **P3** sont les plus proches si l'on se réfère à leurs structures décrites par la Figure IV.7. Pour l'échantillon **P3** la perte de masse est continue et l'analyse par DSC permet de distinguer un phénomène exothermique majeur. Le comportement thermique de **P3** est donc différent de celui de **P2**, les pertes de masse du polycarbosilane **P2** s'effectuant par paliers, alors que la perte de masse de P3 est continue.

P2 :




P3 :

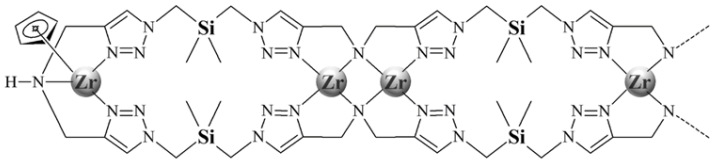



**Figure IV.7 : Structures des précurseurs P2 et P3.**


BY-NC-ND

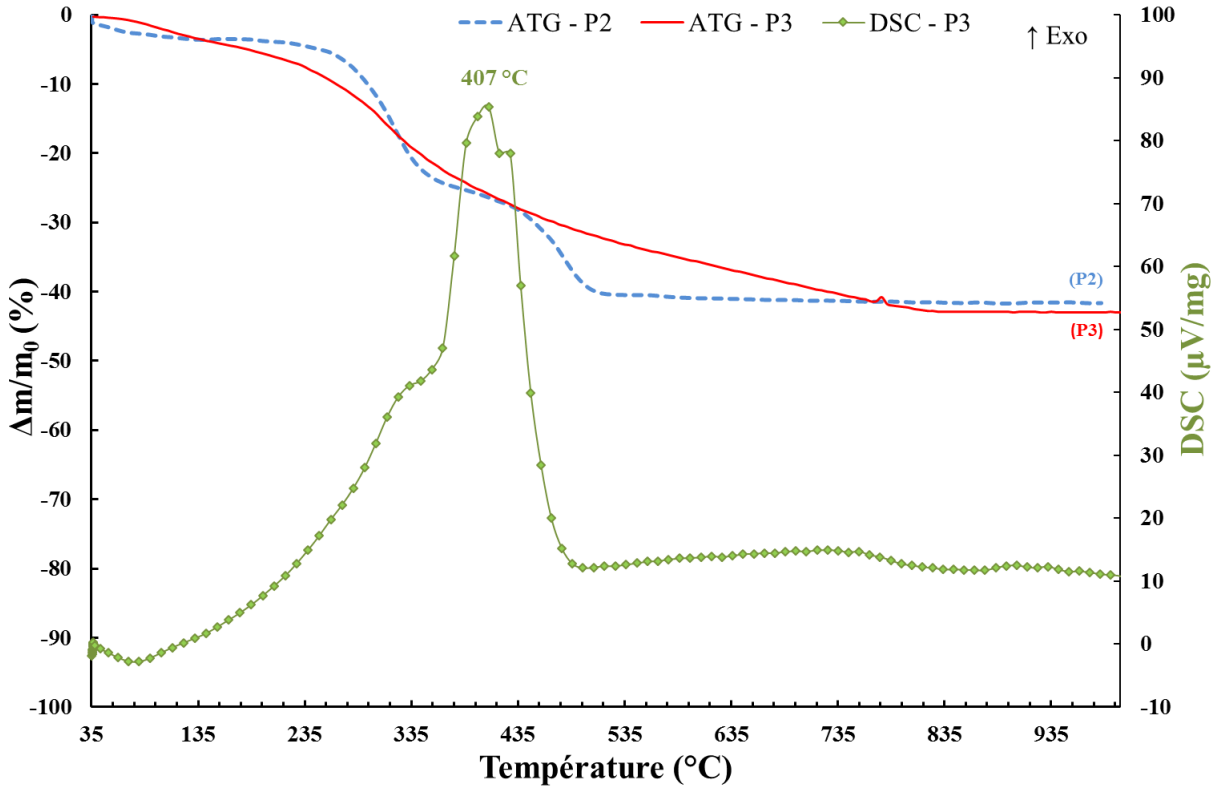



**Figure IV.8 : Thermogrammes de P2 et P3 et courbe de DSC du polymère P3.**

En premier lieu, les résidus de solvant (eau et THF) sont évaporés aux basses températures. Puis le signal sur la courbe de DSC, entre 235 et 335 °C, peut être associé à la volatilisation d'oligomères et de résidus de $ZrCp_2Cl_2$ dont la décomposition est observée sur cet intervalle de température comme l'indique la courbe ATG de ce composé en Figure IV.6. Il se produit également le début de la décomposition du polymère. Globalement, le début des pertes de masse s'opère à plus basse température que ce qui est observé pour la décomposition de **P2.** Ce comportement différent peut être lié à la présence du Zr dans la structure du précurseur. Par sa position, il peut affaiblir les liaisons C-N. Par conséquent, la décomposition débute à plus basse température. La volatilisation des groupes transversaux du polymère a lieu dans le même temps, par la rupture des liaisons Si-C, comme dans le cas des polymères **P1** et **P2** (étape 1 – Figure IV.9). Il est également envisageable que les interactions Zr-N soient affaiblies sous l'effet de la température. La transition organique – inorganique semble également décalée vers les plus basses températures pour le polymère **P3**. En effet le pic exothermique détecté par l'analyse DSC, pouvant correspondre au passage du polymère vers un matériau amorphe, est situé vers 407 °C pour **P3**, contre 489 °C pour **P2** (étape 3 – Figure IV.9). Le réseau polymérique créé par complexation semble donc faciliter la structuration du matériau.


BY-NC-ND

Au-delà de 800 °C, le matériau est stable thermiquement, il n'y a plus de variations de masse, ni de signaux détectés en DSC. La structuration de l'échantillon en une céramique cristalline s'effectue soit en élevant la température de pyrolyse pour favoriser la structuration du matériau d'un point de vue thermodynamique, soit en prolongeant le traitement thermique afin d'impacter la cinétique de la structuration (étape 4 – Figure IV.9). Le rendement céramique du polymère multiélément **P3** est de l'ordre de 54 %. Cette valeur est proche de celle observée pour **P2** (58,3 %). L'incorporation du Zr dans la structure du polymère affecte faiblement le rendement céramique. D'une manière générale, il apparaît que les précurseurs hyperbranchés **P2** et **P3** ont un meilleur rendement céramique. Si l'on se reporte aux courbes d'analyses DSC, il est possible d'en conclure que plus l'architecture du précurseur est hyperbranchée, plus la transition vers un matériau amorphe est rapide. Par conséquent, il est envisageable de moduler la composition et le comportement thermique des précurseurs selon les monomères sélectionnés.

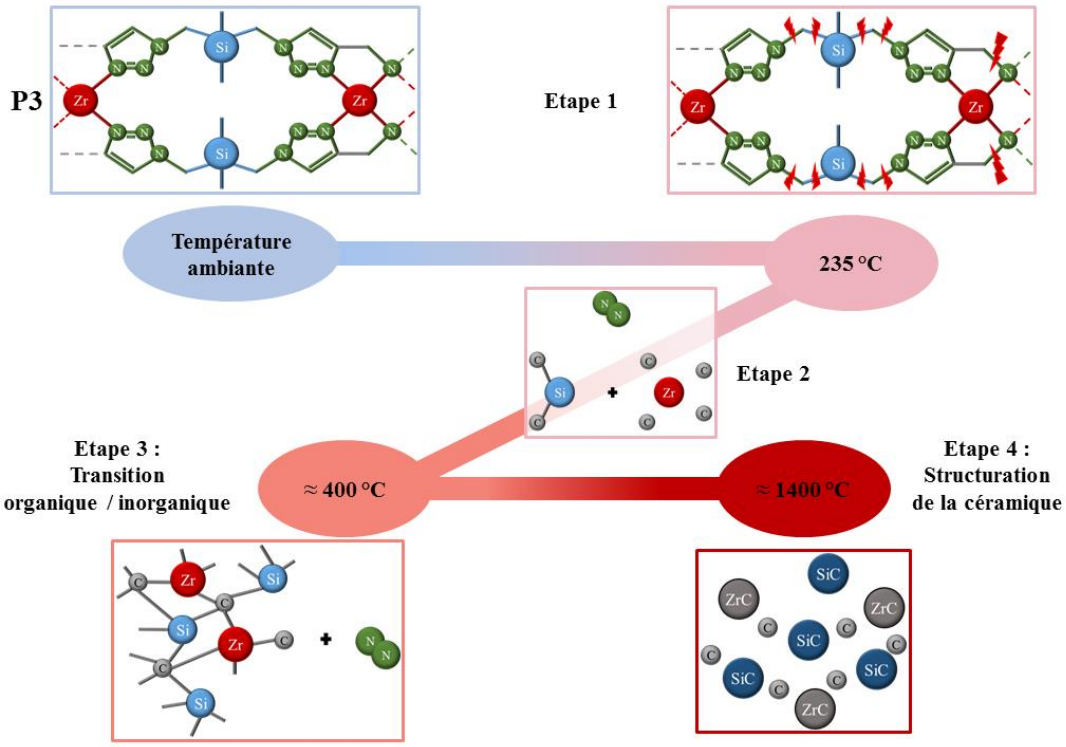



**Figure IV.9 : Schéma du mécanisme de céramisation du polymère multiélément P3.**

### IV.1.2. Pyrolyse

Afin de permettre la cristallisation des matériaux, et dans la limite des conditions expérimentales imposées par le four de pyrolyse, le traitement thermique des précurseurs **P1**, **P2** et **P3** prévoit une pyrolyse à 1400 °C sous balayage d'argon et avec un palier isotherme d'une heure (Figure IV.10). Les résidus de pyrolyse seront notés **Cx** où **C** signifie


BY-NC-ND

« Céramique » et **x** sera le chiffre de la notation du polymère dont il est le résidu de pyrolyse. Par exemple, **C1** sera le résidu de la pyrolyse de **P1**.

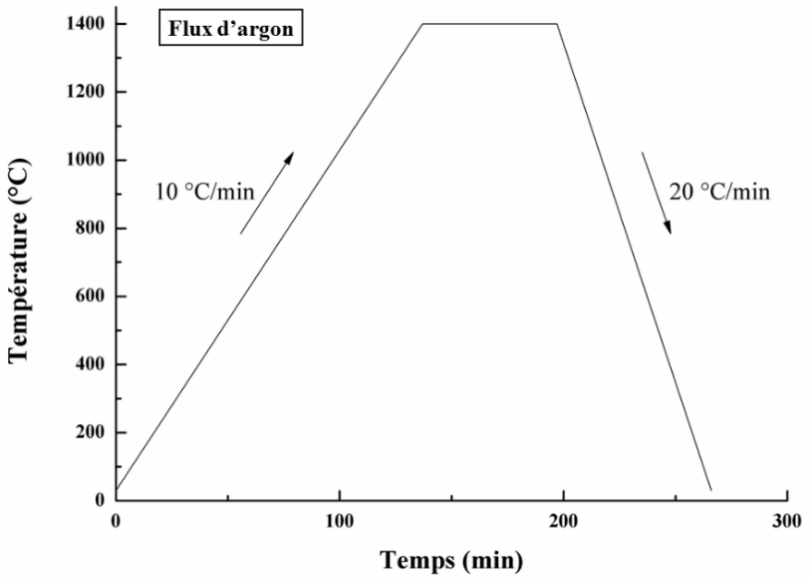



**Figure IV.10 : Cycle de pyrolyse des polymères organométalliques.**

### IV.1.3. Analyse structurale des résidus de pyrolyse

Le diffractomètre disponible pour les analyses par DRX ne dispose pas de monochromateur (avant ou arrière) c'est pourquoi les diagrammes peuvent être entachés de signaux provenant des rayonnements $K\alpha_2$ et $K_\beta$ du cuivre, ainsi que le rayonnement $L\alpha_1$ du tungstène. Ces signaux n'ont pas été indexés lorsqu'ils sont détectés (pour les signaux $K_\beta$ du cuivre et $L\alpha_1$ du tungstène) pour ne pas surcharger les diagrammes. Ils peuvent également expliquer l'élargissement des pics aux grands angles (pour les signaux $K\alpha_1 + K\alpha_2$).

#### IV.1.3.1 Analyse des résidus de pyrolyse C1 et C2

La figure IV.11 présente le diagramme DRX de la poudre **C1**. Les phases en présence ont été indexées à l'aide des fiches JCPDS.


BY-NC-ND

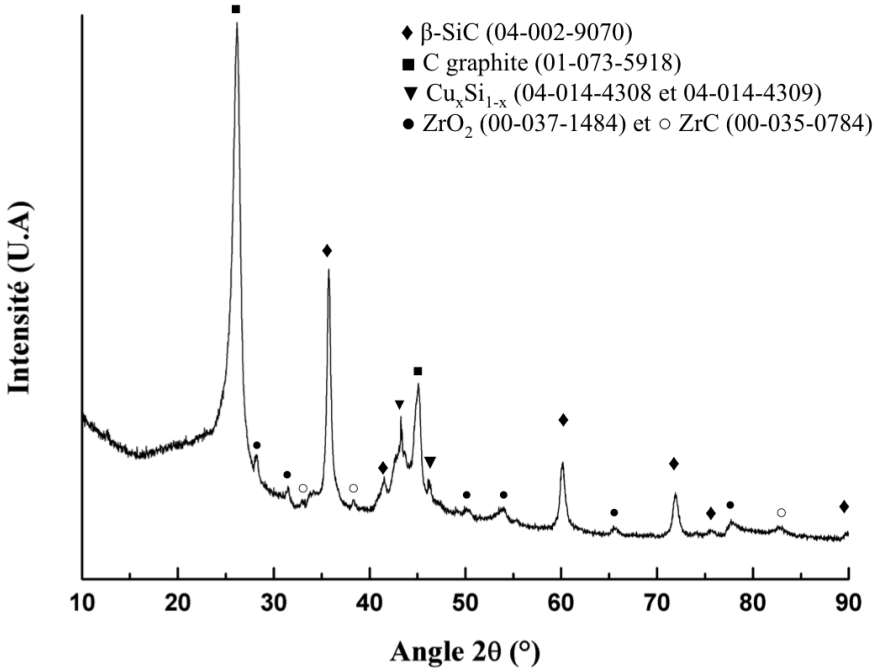



**Figure IV.11 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C1**

Le diagramme DRX révèle la formation de carbone libre, qui apparaît sous forme graphite, lors de la décomposition thermique du polymère **P1**. On note aussi la présence d'impuretés puisqu'il subsiste dans la poudre des alliages de type $Cu_xSi_{1-x,}$ qui témoignent des difficultés rencontrées pour purifier le précurseur lors des synthèses. Le précurseur doit complexer dans sa structure des résidus de CuBr, qui réagissent à haute température lors de la pyrolyse, et génèrent ces phases parasites. Par ailleurs, des composés à base de Zr sont retrouvés dans la poudre ($ZrO_2$ et ZrC). Ce dernier problème est lié au matériel utilisé lors des pyrolyses. Les creusets et l'enceinte du four sont pollués entrainant la présence de ces phases dans la poudre.

De plus, il faut noter que la phase β-SiC est observée. La cristallisation de cette phase à 1400 °C est cohérente avec la littérature comme il l'a été évoqué dans la partie bibliographique au chapitre I. [SOR90], [NAR95] L'analyse par spectroscopie de RMN du $^{29}Si$, en phase solide, n'a pas pu être réalisée pour cet échantillon. La granulométrie de la poudre empêche en effet la rotation du rotor contenant l'échantillon dans la sonde de mesure.

La poudre **C2** est aussi analysée par DRX. Le diagramme (Figure IV.12) témoigne une fois encore de la prédominance des phases SiC et C dans la poudre pyrolysée à 1400 °C. Dans ce cas, le carbure de silicium est également de type β-SiC.


BY-NC-ND

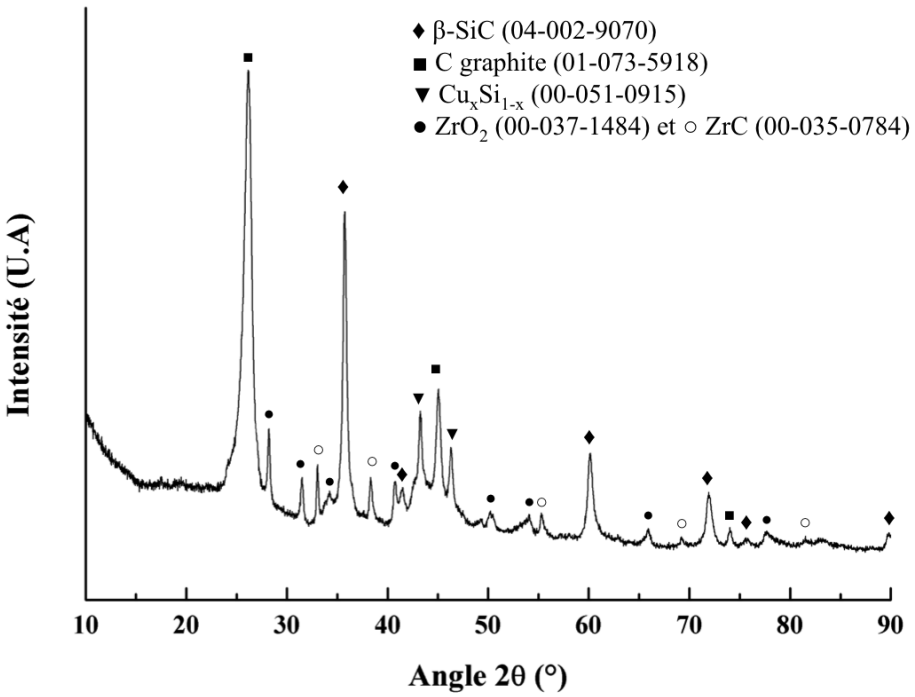



**Figure IV.12 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C2**

Comme dans l'échantillon précédent **C1**, des impuretés sont présentes dans **C2.** En effet, les alliages de $Cu_xSi_{1-x}$ sont décelés, et des impuretés à base de Zr ($ZrO_2$ et ZrC) sont également détectées. Du carbone libre apparaît aussi sous la forme d'une phase de carbone graphite, provenant de la décomposition des segments du polymère riche en carbone (Figure IV.5 – étape 2 à 3).

D'une manière générale il est donc constaté que les polycarbosilanes permettent d'aboutir à la phase SiC attendue, et généralement constatée pour cette température de pyrolyse. La phase hexagonale n'est en effet généralement obtenue qu'au-delà de 2000 °C. [MAR97] Concernant la poudre **C2**, le spectre de l'analyse des environnements du $^{29}Si$ par spectroscopie de RMN à l'état solide est tracé sur la Figure IV.13. Il apparaît un seul signal, au déplacement chimique de -18 ppm qui est caractéristique de la phase β-SiC. [HAR87]

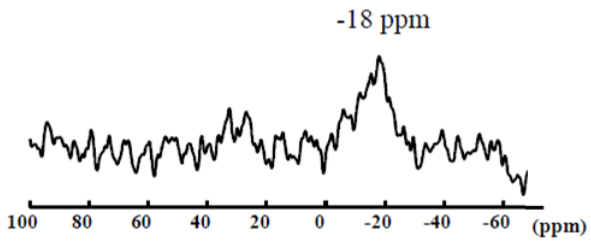



**Figure IV.13 : Spectre de RMN du $^{29}Si$, en phase solide, de C2.**


BY-NC-ND

Par ailleurs, la présence de carbone libre est confirmée par les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les deux résidus de pyrolyse **C1** et **C2** (Tableau IV.2).

| | *Composition théorique (%m.)* | *Composition C1 (%m.)* | *Composition C2 (%m.)* |
|---|---|---|---|
| ***Si*** | 70 | 53,0 ± 0,6 | 48,0 ± 0,5 |
| ***C*** | 30 | 35,0 ± 0,2 | 39,0 ± 0,2 |
| ***N*** | 0 | 2,7 ± 0,1 | 1,7 ± 0,1 |
| ***O*** | 0 | 1,5 ± 0,1 | 3,0 ± 0,1 |
| ***Total*** | 100 | 92,2 | 91,7 |

**Tableau IV.2 : Bilan des analyses élémentaires de C1 et C2.**

A partir du Tableau IV.2, il apparaît que les deux échantillons **C1** et **C2** présentent des impuretés. Bien que la composition totale ne soit pas élucidée, il faut noter un excès de carbone dû à la présence de carbone non lié dans chacune des poudres. Par une règle de proportionnalité, et en supposant que tout le silicium est lié à du carbone, la teneur en carbone libre est de 12,3 %m. dans **C1**, et de 18,4 %m. dans **C2**.

De plus, les deux poudres **C1** et **C2** sont contaminées à l'azote et à l'oxygène. La présence de l'azote s'explique par le procédé PDC mis en œuvre à partir de réactions de chimie click. Alors que cet élément était recherché pour générer les liens triazoles qui offrent une excellente stabilité chimique aux polymères et facilitent les conditions de synthèses, il subsiste minoritairement dans les poudres finales. Toutefois l'absence de phases nitrurées sur les diagrammes de DRX s'explique par l'absence de liaisons Si-N dans le motif du polymère, et étaye l'hypothèse selon laquelle les liens triazoles se décomposent majoritairement en $N_{2(g)}$, ne réagissant pas avec le matériau au cours de l'étape de l'étape structuration.

Enfin, les analyses par DRX ont également indiqué la présence de zircone dans les résidus, dont l'origine est liée à l'utilisation du four de pyrolyse, source de pollution. En plus d'expliquer une partie des écarts entre la composition théorique et celle trouvée expérimentalement, cette contamination peut être la source de l'oxygène mesuré. Enfin, le cuivre est également une impureté probable. Dans le chapitre III, il a été envisagé de le remplacer par l'activation thermique des synthèses de polymères, en lieu et place du catalyseur. Par conséquent, seul l'azote persisterait, les autres sources d'impuretés pouvant être évitées.


BY-NC-ND

### IV.1.3.2 Analyse du résidu de pyrolyse C3

Les indexations des phases présentes dans la poudre céramique **C3** obtenue après pyrolyse du précurseur multiélément **P3** ont été réalisées à l'aide des fiches JCPDS. On note sur le diagramme DRX du résidu de pyrolyse **C3**, en Figure IV.14, la présence de deux phases majoritaires ZrC et SiC. Comme précédemment quelques résidus à base de cuivre, des composés $Cu_xSi_{1-x}$, altèrent la composition de la poudre. Il a été observé que le complexe $ZrCp_2Cl_2$ se volatilisait au-delà de 235 °C et qu'il n'en résultait donc pas de phase ZrC après traitement thermique. Par conséquent la présence du zirconium sous forme de ZrC dans la poudre composite est une preuve supplémentaire de l'incorporation de cet hétéroélément au sein de la structure polymérique. Il a fallu que les interactions proposées au chapitre III s'opèrent pour permettre la cristallisation de la phase ZrC plutôt que d'entrainer la volatilisation du zirconocène. De plus, le mécanisme de décomposition proposé dans le paragraphe IV.1.1.2 s'accorde avec cette observation. En effet, la rupture des interactions Zr-N sous l'effet de la température, et l'élimination de la majorité de l'azote sous forme de dégagement de $N_2$ peut expliquer qu'aucune phase ZrN ne se soit formée. De plus, la rupture des interactions Zr-N peut entrainer la présence de Zr élémentaire dans le mélange en cours de structuration. D'un point de vue thermodynamique et sur la base de données dans les conditions standards, la liaison Zr-C (-1519 kJ/mol) tend à être plus stable que la liaison Zr-N (-1443 kJ/mol) dans les structures cristallines de ZrC et ZrN respectivement. Ces données peuvent expliquer que le matériau puisse se structurer préférentiellement selon la phase carbure ZrC. [PIE96] Il est donc envisageable que le carbone libre, observé dans l'échantillon **C2** puisse réagir avec ce zirconium. De plus, la synthèse de ZrC, par la réaction entre Zr et C élémentaires, à 1600 °C, a déjà été décrite dans la littérature. [CRU99] Ce raisonnement peut expliquer la disparition du graphite sur le diagramme DRX tracé à la figure IV.14. Concernant la phase SiC cristallisée, le polytype formé est β-SiC.

L'analyse par spectroscopie de RMN du $^{29}Si$ de **C3** n'a pas pu être réalisée du fait de la trop grosse granulométrie de la poudre après broyage, qui empêche le rotor de tourner dans la sonde d'analyse.


BY-NC-ND

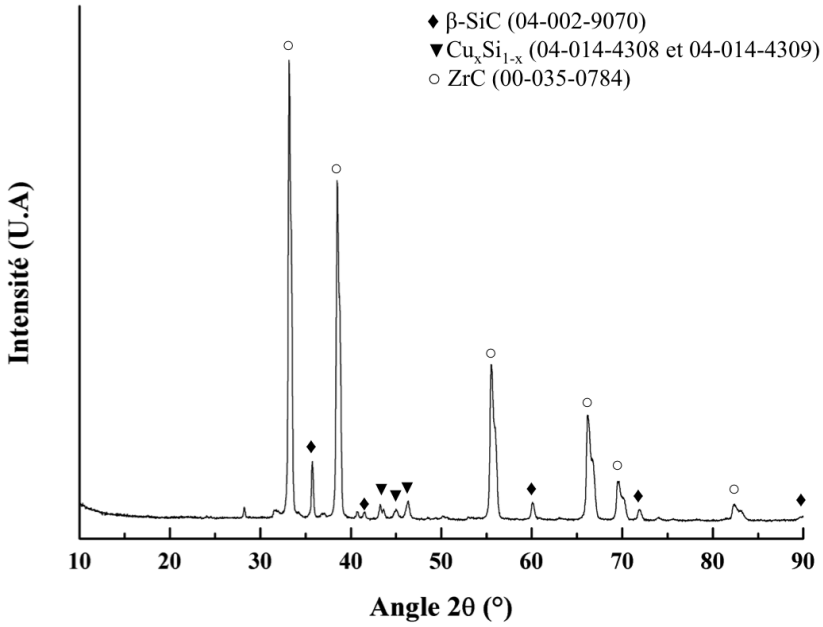



**Figure IV.14 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C3**

Le résidu de pyrolyse **C3** se présente sous la forme d'un agrégat de particules. Après un broyage manuel dans un mortier en agate, un échantillon a été observé en microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'apporter une information sur la répartition des phases SiC et ZrC au sein du composite.

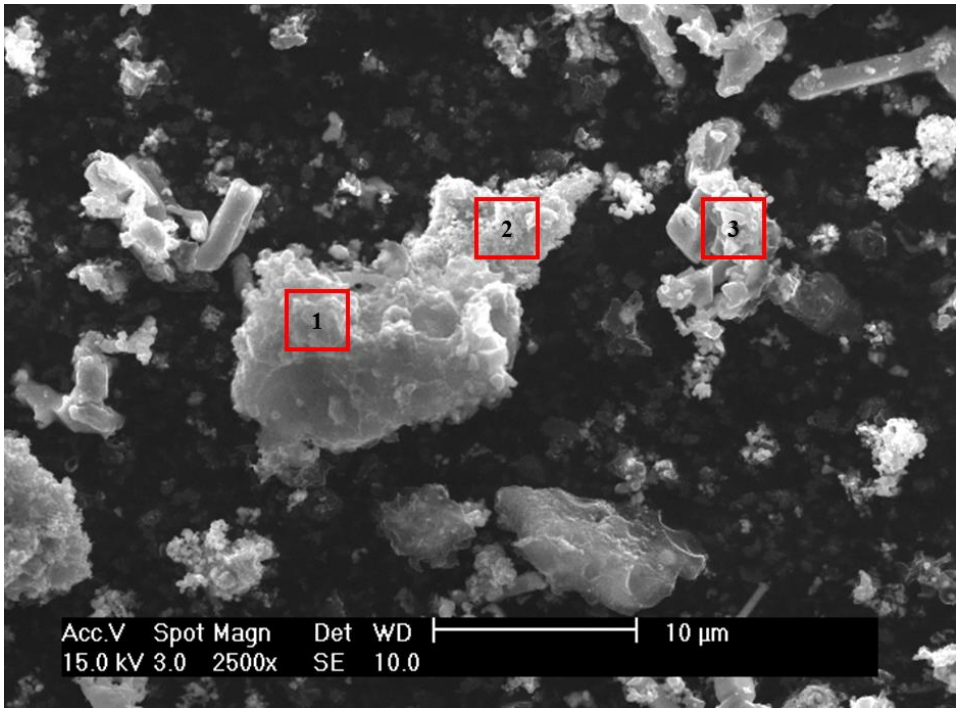



**Figure IV.15 : Image MEB (détecteur d'électrons secondaires) de la poudre C3 et identification des 3 zones ayant servi pour l'analyse chimique EDS.**


BY-NC-ND

En premier lieu, l'échantillon observé avec le détecteur d'électrons secondaires (Figure IV.15) est composé d'agrégats de tailles importantes indiquant un début de coalescence granulaire dans la poudre lors du traitement thermique de pyrolyse à 1400 °C. L'hétérogénéité en taille des agrégats est en revanche une conséquence du broyage manuel. Des analyses chimiques ont été réalisées par analyse dispersive en énergie (analyse EDS), en différentes zones de l'échantillon (1, 2 et 3 Figure IV.16). Il apparaît que la poudre est très homogène d'un point de vue de sa composition, les éléments Si, Zr et C sont identifiés dans chacune des régions analysées. Des traces de Cu sont observées dans chacune des zones, corroborant les informations issues de l'analyse par DRX. Enfin, de l'oxygène est détecté, son origine pouvant être liée à l'humidité physisorbée à la surface de l'échantillon stocké à l'air libre. L'oxygène peut aussi provenir d'une phase oxyde ($ZrO_2$ ou $SiO_2$) amorphe ou cristallisée qui représenterait une proportion inférieure à 0,5 %m. de l'échantillon, la limite de détection d'une phase cristallisée par DRX.


BY-NC-ND

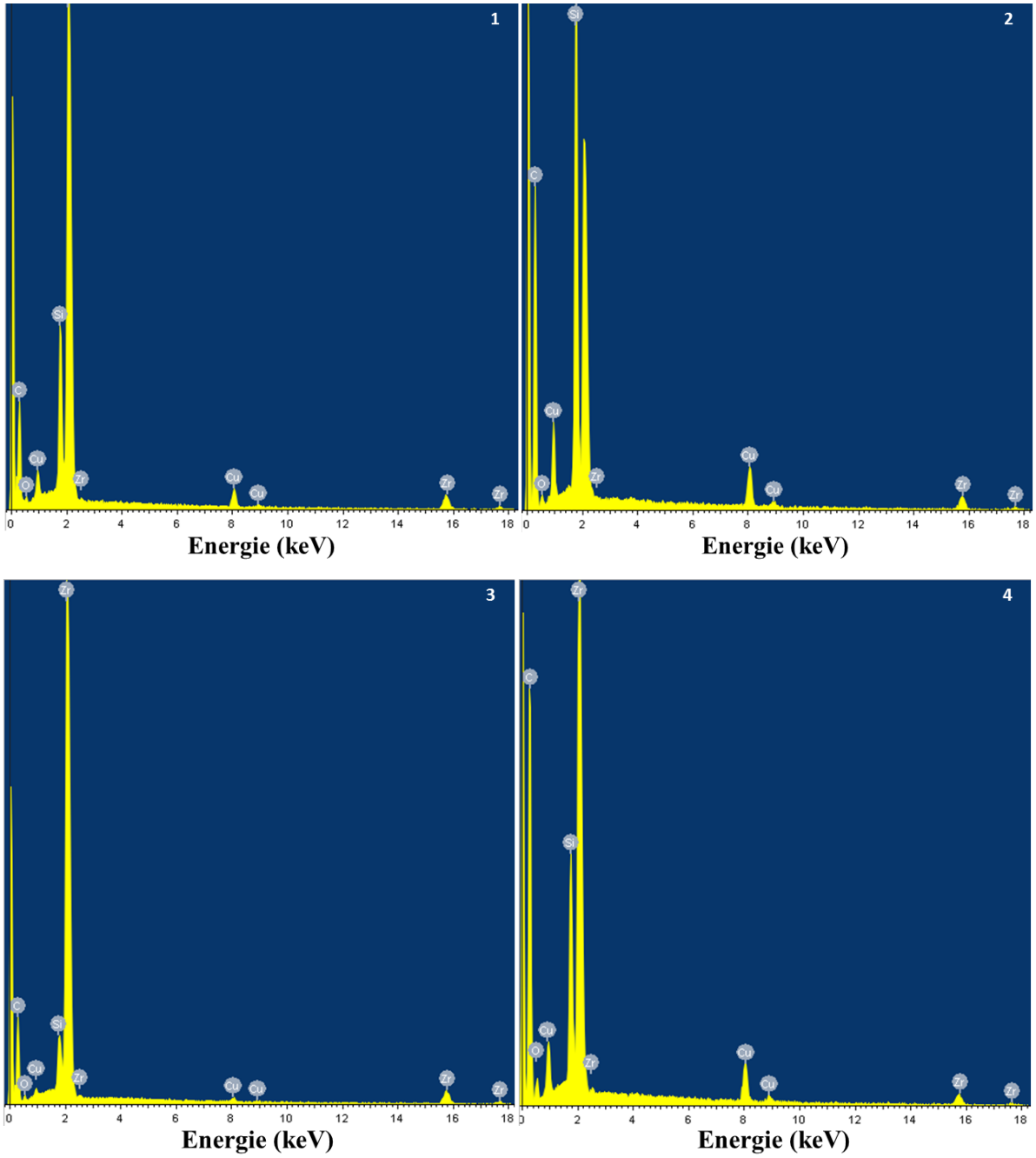



**Figure IV.16 : Spectres d'analyse EDS de la poudre C3 des zones 1, 2, 3 et 4 (Figures IV.15 et IV.17).**


BY-NC-ND

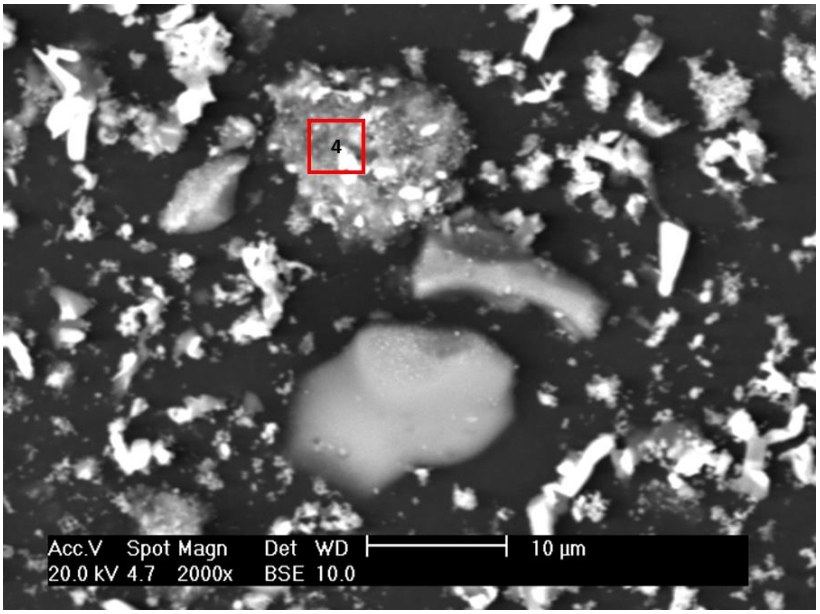



**Figure IV.17 : Image MEB (détecteur BSE) de la poudre C3.**

L'observation faite grâce au détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE = BackScattered Electrons) ne révèle pas de contraste particulier (Figure IV.17) et l'analyse EDS de la zone 4 révèle une fois encore la présence de tous les éléments du matériau composite Si, Zr et C. Ces deux résultats démontrent la bonne homogénéité de l'échantillon concernant la répartition des phases ZrC et SiC.

Ces données sont complétées par l'analyse élémentaire de la poudre **C3** (Service commun analyse - CNRS) dont les résultats sont regroupés dans le tableau IV.3. La composition théorique proposée est celle d'un composite ZrC 50%m. - SiC 50%m., composition visée lors de la synthèse du précurseur **P3**.

| | ***Composition théorique (%m.)*** | ***Composition C3 (%m.)*** |
|---|---|---|
| ***Zr*** | 63,6 | 60,0± 0,1 |
| ***Si*** | 19,6 | 13,0 ± 0,1 |
| ***C*** | 16,8 | 18,0 ± 0,1 |
| ***N*** | 0 | 1,6 ± 0,1 |
| ***O*** | 0 | 1,8 ± 0,1 |
| ***Total*** | 100 | 94,4 |

**Tableau IV.3 : Bilan de l'analyse élémentaire de C3.**


BY-NC-ND

Comme dans le cas des échantillons **C1** et **C2** l'analyse élémentaire n'est pas complète. L'écart à 100 % peut s'expliquer par la présence du Cu, résultant de son utilisation comme catalyseur et identifié par DRX sous la forme de composé $Cu_xSi_{1-x}$. De l'azote est à nouveau décelé, en faible proportion, son origine étant principalement due liens triazoles générés lors des synthèses organiques, comme dans le cas des échantillons **C1** et **C2**. [BOU13]

De plus, par une règle de proportionnalité et en faisant l'hypothèse que tous les atomes de Si et de Zr sont liés au carbone, il est alors possible d'exprimer la teneur de carbone lié dans la poudre. Elle est de 14,7 %, tandis que le carbone libre représente environ 3,3 %. Cela corrobore l'observation faite en DRX qui mettait en évidence la disparation de la phase graphite dans cet échantillon. Enfin, l'écart avec la composition théorique laisse présager que la teneur en SiC dans le composite est inférieure à celle visée**.**

### IV.1.4. Comportement thermique de P4

Afin de s'affranchir du cuivre comme catalyseur, élément contaminant les poudres céramiques élaborées jusqu'à ce stade de l'étude, le précurseur **P4** a été obtenu selon une réaction de chimie click identique à celle de **P2** mais sans catalyseur. Le comportement thermique de ce polymère n'a été que brièvement étudié en raison de la dangerosité de sa synthèse. Seule une pyrolyse, suivant les conditions de la Figure IV.10, a été réalisée et la poudre **C4** obtenue a été analysée par DRX (Figure IV.18). Il est à noter que le rendement céramique de ce précurseur est du même ordre de grandeur que celui de **P2**. L'absence de catalyseur qui entraine la perte de la régiosélectivité du lien triazole n'influence donc pas le comportement thermique du précurseur.


BY-NC-ND

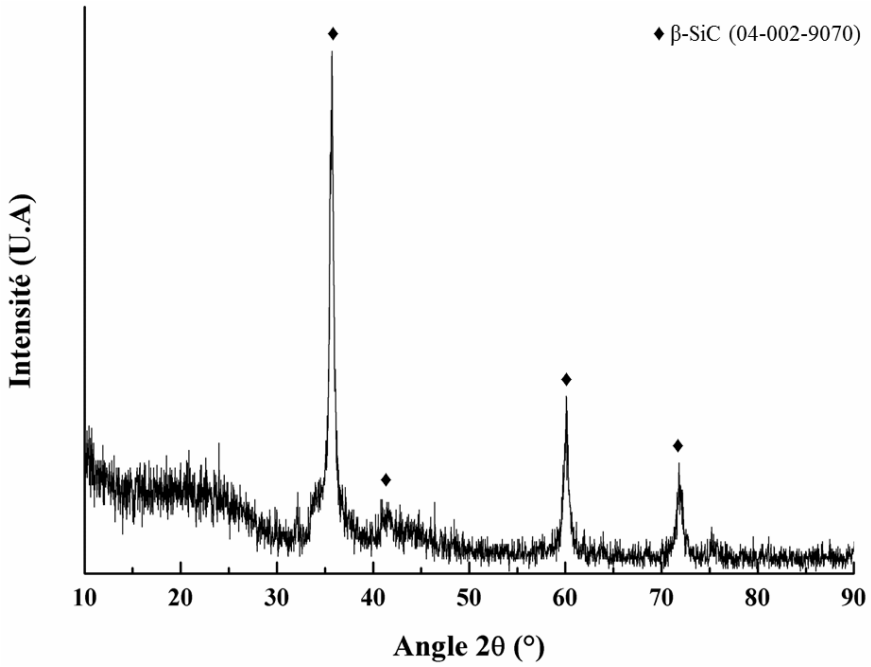



**Figure IV.18 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse C4.**

La phase majoritaire détectée par l'analyse DRX est la phase β-SiC. Le carbone graphite observé pour le polymère **P2** disparaît dans cet échantillon, cependant l'allure du diagramme aux faibles angles laisse supposer la présence de carbone libre amorphe. Par conséquent, il semble que sans catalyseur la structuration du précurseur soit retardée, puisque les phases sont moins cristallisées à 1400 °C que dans le cas de l'échantillon **C2**. Ce résultat indique que le précurseur doit être moins réticulé que **P2**, et requiert davantage d'énergie pour se structurer.
L'élaboration de précurseur de SiC sans l'utilisation de catalyseur est donc prometteuse parce qu'elle permet d'atteindre un matériau présentant moins d'impuretés. Enfin, l'instabilité du précurseur n'a pas permis d'optimiser cette synthèse en vue d'améliorer le rendement céramique et poursuivre l'étude visant, à terme, l'incorporation de l'élément Zr. L'arrêt des synthèses organiques explique également que peu de caractérisations aient pu être réalisées sur les poudres **C4**.

## IV.2. Etude des polymères élaborés par la voie de synthèse N°II

En raison des problèmes relatifs à la synthèse des précurseurs obtenus par la voie de synthèse N°I et des difficultés à contrôler la composition chimique (présence de $C_{graphite}$ et de cuivre) la voie de synthèse II a été proposée au chapitre III. Basée sur une réaction d'hydrosilylation, elle a permis l'élaboration de deux précurseurs organométalliques. Le premier est un polycarbosilane d'architecture linéaire noté **P5**, auquel l'élément Zr a été incorporé *via* une réaction de copolymérisation entre les monomères de **P5** et le vecteur de


BY-NC-ND

l'élément Zr ($ZrCp_2H_2$). Le polymère linéaire multiélément résultant de cette copolymérisation a été noté **P6**. Cette partie de l'étude a donc pour objectif dans un premier temps de décrire le comportement thermique du précurseur **P5**, et de caractériser la céramique formée après traitement thermique. Puis dans un second temps, l'influence du Zr sur la structuration du composite sera discutée.

### IV.2.1. Comportement thermique des précurseurs

#### IV.2.1.1 Le polycarbosilane P5

Le comportement thermique du précurseur **P5** a pu être décrit, dans un premier temps, par une analyse couplant les données collectées de l'analyse thermogravimétrique, de l'analyse thermique différentielle et de la détection des composés volatilisés au cours de la montée en température par spectrométrie de masse. La Figure IV.20 représente le thermogramme de **P5** superposé à la 1ère dérivée de la courbe ATD ainsi que le thermogramme de **P1**. **P5** est comparé à **P1** puisque ces deux polycarbosilanes sont d'architecture linéaire comme le rappelle la Figure IV.19.

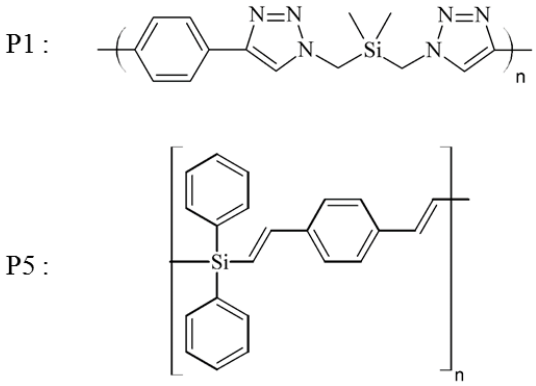



**Figure IV.19 : Structures des polycarbosilanes P1 et P5.**


BY-NC-ND

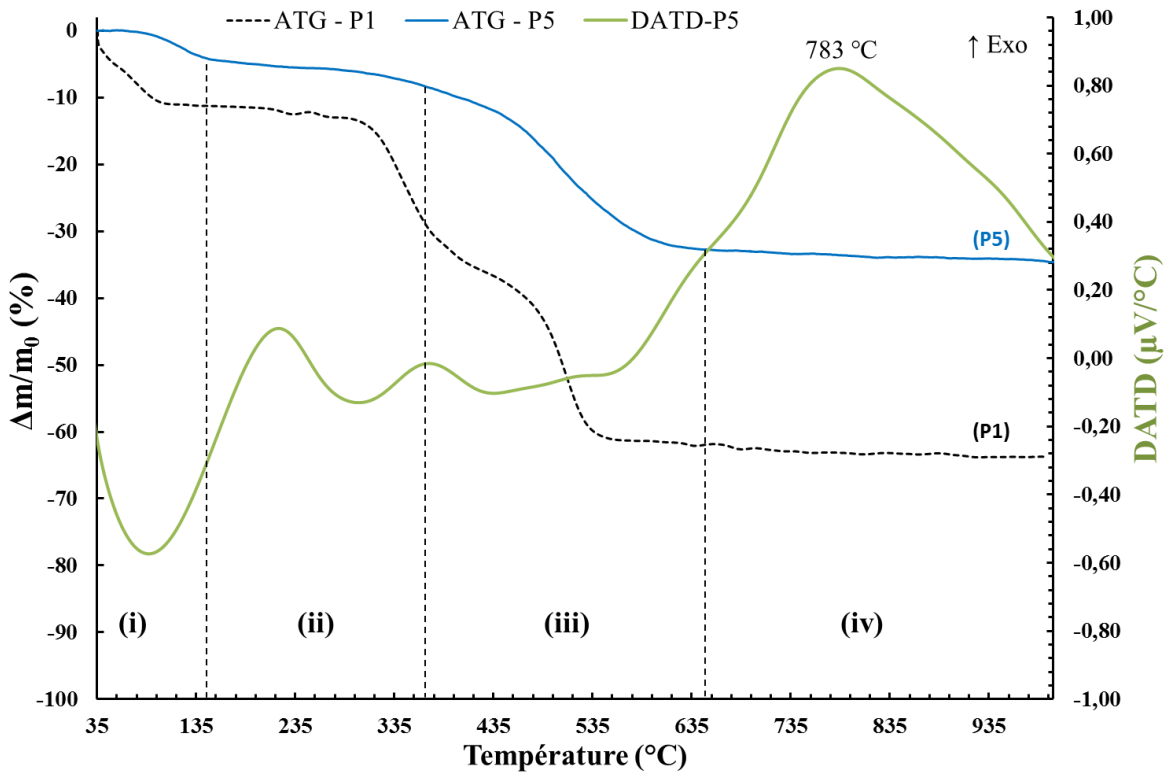



**Figure IV.20 : Courbes ATG et 1ère dérivée de l'ATD du polymère P5.**

On note une allure générale des thermogrammes différente entre les deux précurseurs. La perte de masse traduisant la décomposition du précurseur intervient en une seule étape continue et à plus haute température dans le cas de **P5**, de 360 à 640 °C, que dans le cas de **P1**, de 300 à 550 °C, domaine dans lequel se succèdent deux pertes de masses. Ce décalage peut s'expliquer par la structure des polymères. En effet, l'absence de liaisons C-N dans le motif de **P5**, identifiées comme étant les liaisons les plus faibles du précurseur **P1** (Tableau IV.1), diminue la cinétique de décomposition du polymère.

L'étude dans le détail du comportement thermique de **P5** met en évidence quatre domaines successifs sur la courbe d'ATG. En premier lieu, il y a une perte de masse pour les faibles températures (zone i), associée à un évènement endothermique à 113 °C qui coïncide avec la température d'ébullition du toluène. Les produits détectés par le spectromètre de masse (Figure IV.21) correspondent aux fragments ionisés du toluène à m/z = 91 ($C_7H_7^+$) et 65 ($C_5H_5^+$) confirmant qu'il s'agit bien de la volatilisation du solvant. Ce résultat indique que malgré le traitement de purification par évaporation rotative, du solvant reste physisorbé et piégé dans le polymère. Ensuite, sur l'intervalle de température (ii) entre 150 °C et 360 °C il n'y a pas de perte de masse.


BY-NC-ND

La perte de masse la plus importante s'opère sur le domaine (iii) entre 360 et 640 °C. Elle est de l'ordre de 25 %. L'analyse par spectrométrie de masse en Figure IV.22 et Figure IV.23 indique qu'il s'agit de départs des cycles aromatiques présents dans la structure du polymère. Cet événement constitue l'étape 1 de la Figure IV.24 Les fragments ionisés de rapports m/z = 91 ($C_7H_7^+$), 77 ($C_6H_5^+$) et 51 ($C_4H_3^+$) sont détectés. De plus, la Figure IV.23 indique que du méthane, sous forme de cation $CH_3^+$ est détecté, il est issu de la recombinaison de fragments organiques volatilisés (étape 2 – Figure IV.24).

Au-delà de 640 °C, aucune perte de masse n'est relevée, en revanche, la courbe DATD (Figure IV.20) permet d'observer un large domaine exothermique centré vers 780 °C, qui pourrait correspondre au début de la structuration du polymère en une céramique à base de SiC. Cette transition d'un polymère organique vers une céramique inorganique s'opère à plus haute température que pour **P1** (étape 3- Figure IV.24). Un phénomène exothermique détecté à 1300 °C peut indiquer le début de la cristallisation de la céramique. Toutefois, il faudra envisager d'exposer la poudre à un palier isotherme à haute température, au moins 1400 °C, afin de favoriser cette structuration (étape 4 – Figure IV.24). Le signal endothermique détecté à 1390 °C pourrait être attribué à un début de réaction solide-solide entre le creuset en alumine et la poudre céramique. Le rendement céramique de **P5** est finalement de 62%. Il s'agit du meilleur rendement céramique observé sur l'ensemble des précurseurs.

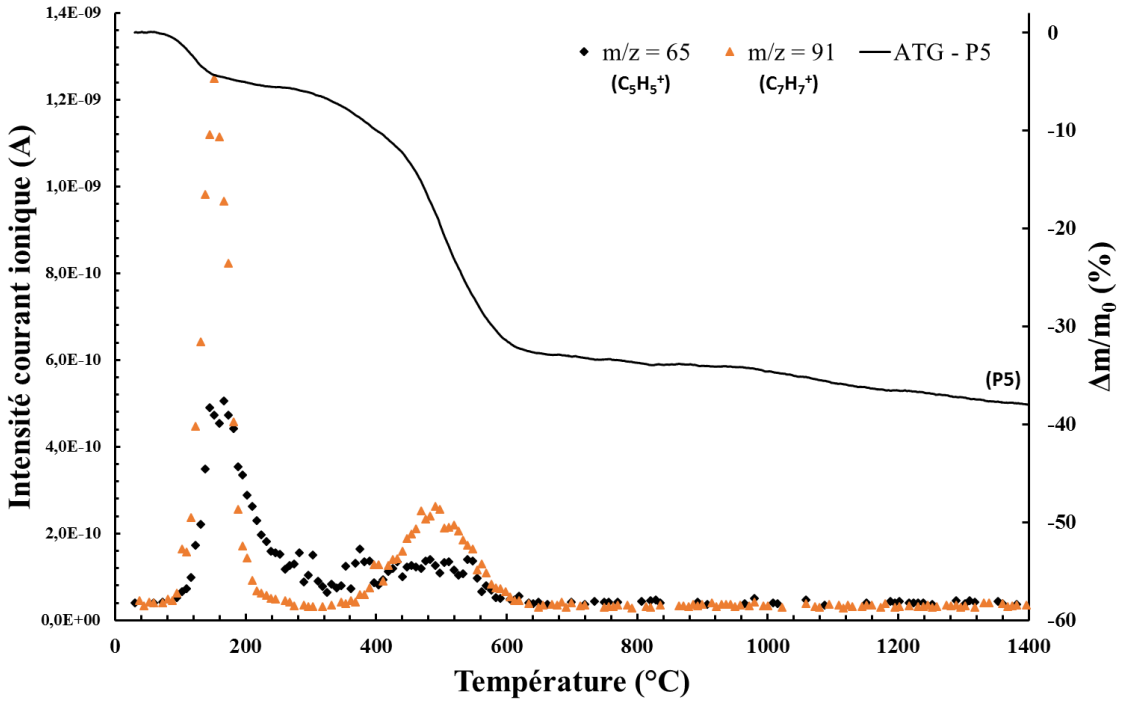



**Figure IV.21 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du toluène (♦ M/z = 65 et ▲M/z = 91).**


BY-NC-ND

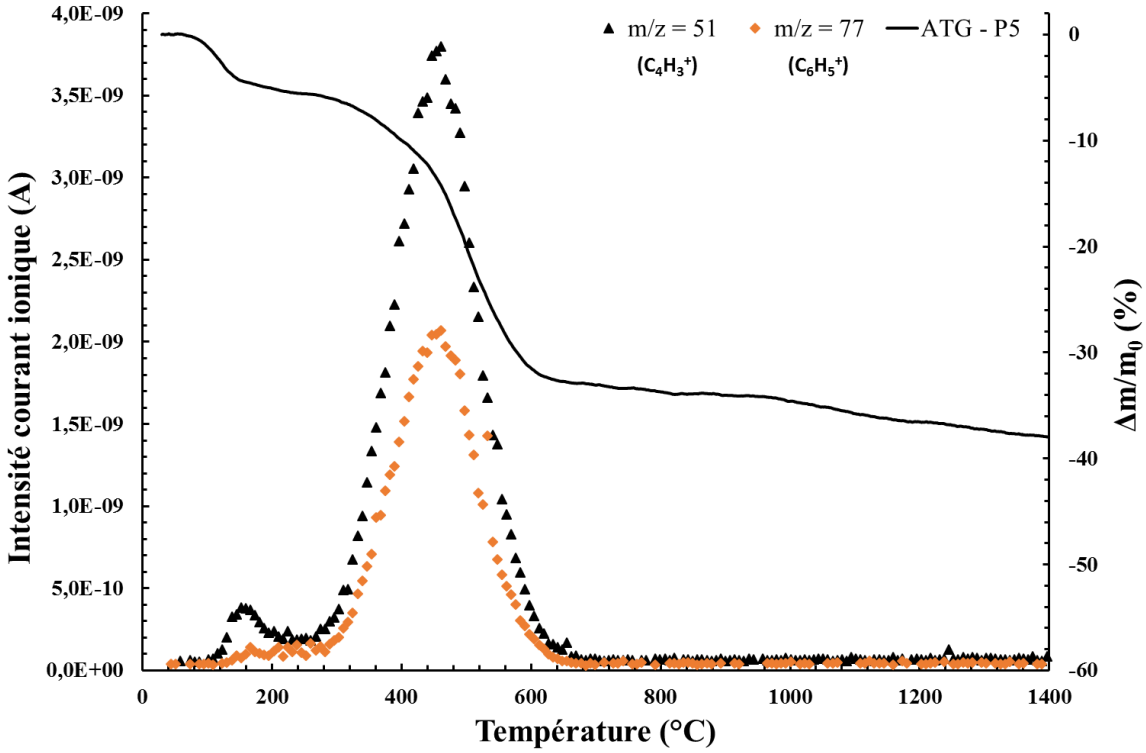



**Figure IV.22 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection des cycles aromatiques (▲M/z = 77 et ♦ M/z = 51).**

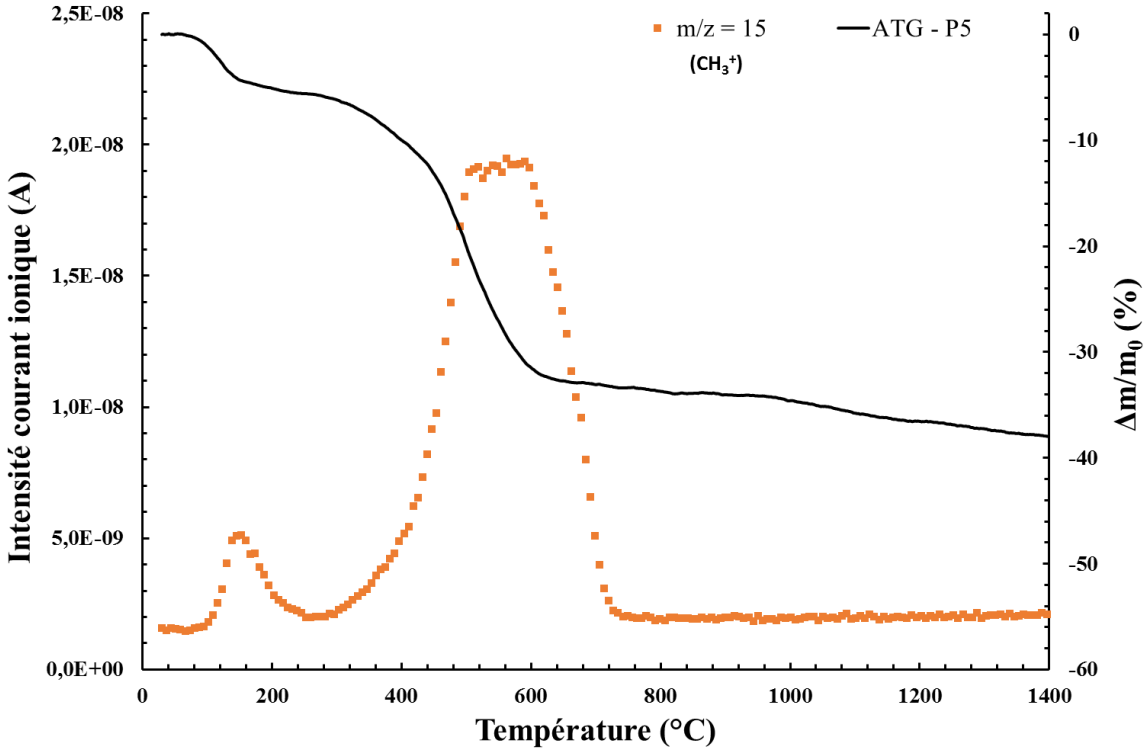



**Figure IV.23 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du méthane (■ M/z = 15).**


BY-NC-ND

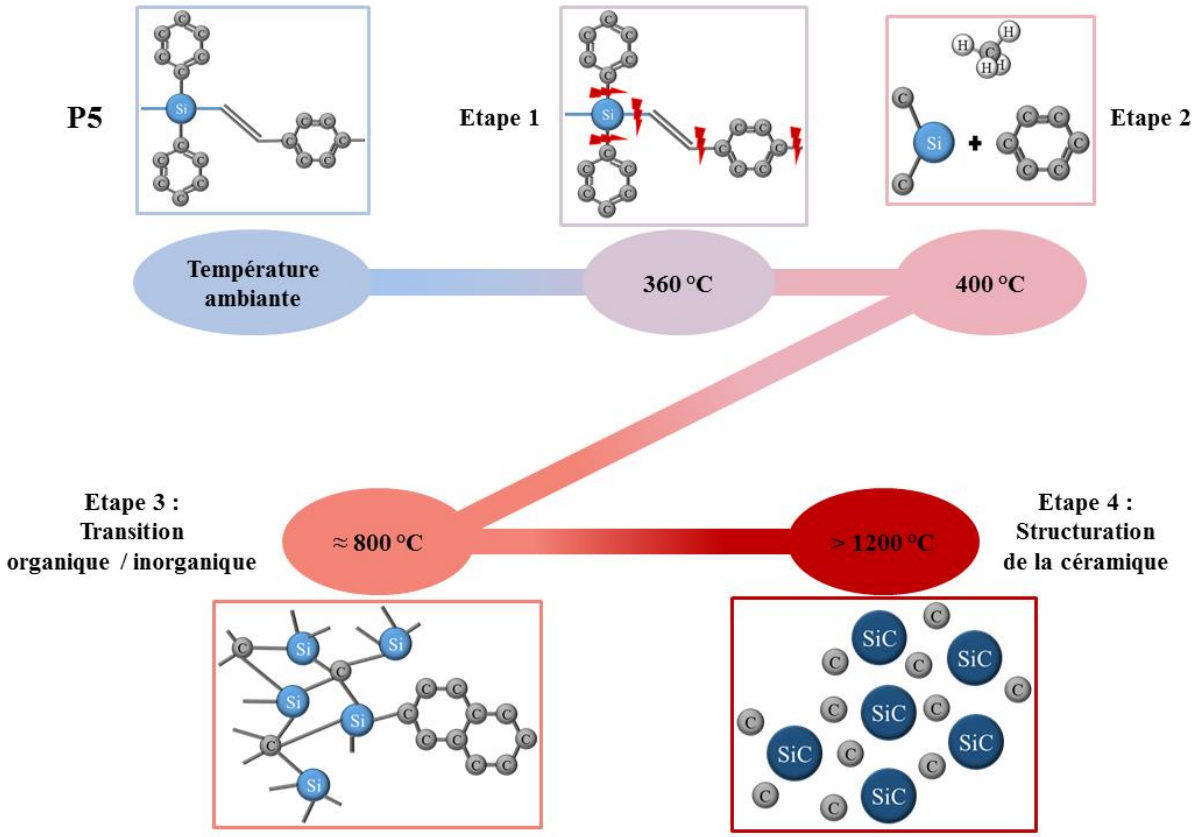



**Figure IV.24 : Schéma du mécanisme de céramisation du polycarbosilane P5.**

### IV.2.1.2 Le polymère multiélément P6

Des analyses ATG et ATD du polymère multiélément **P6** ont été effectuées afin d'interpréter l'influence du Zr sur le comportement thermique du précurseur multiélément. Le thermogramme et la courbe DTAD de **P6** sont représentés sur la Figure IV.25, superposés avec le thermogramme de **P5**. En premier lieu on peut noter un comportement très proche pour les deux précurseurs : hormis la perte de masse à basse température, sur le domaine (i), les deux courbes se superposent. Ce résultat est cohérent dans la mesure où les deux précurseurs ont des structures proches (Figure IV.26). Le rendement céramique final du précurseur multiélément **P6** est identique à celui de **P5** et vaut 62% après traitement thermique à 1400 °C.


BY-NC-ND

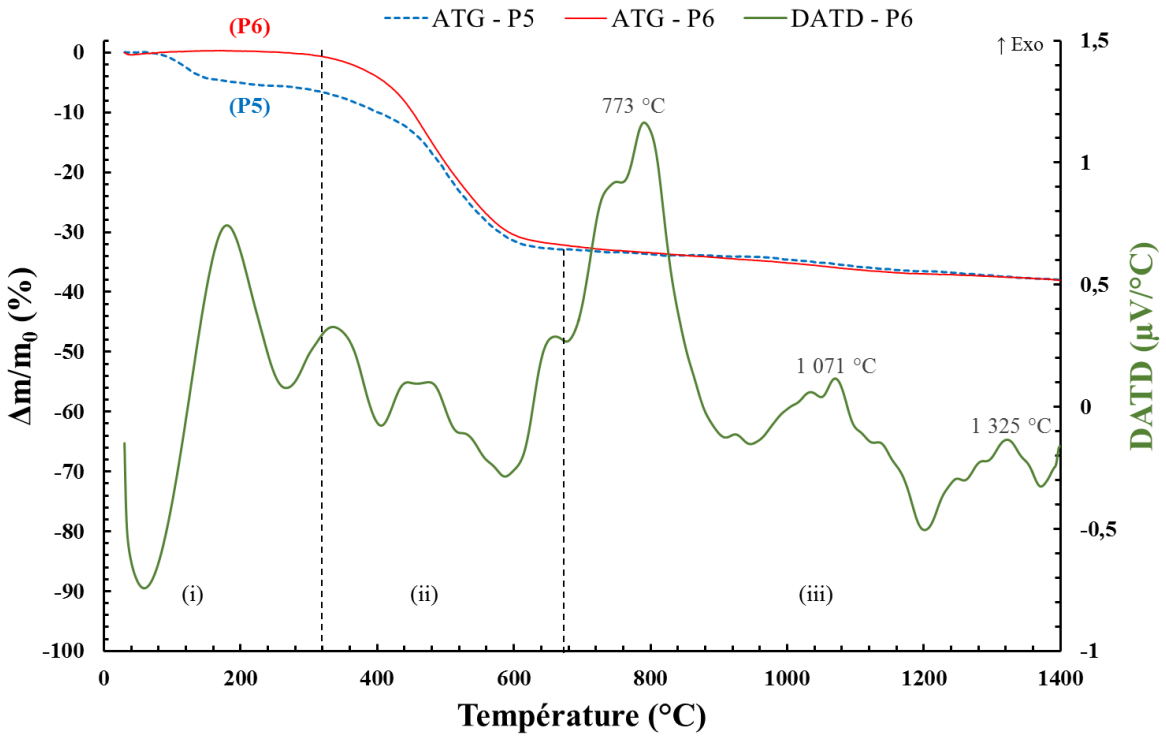



**Figure IV.25 : Thermogrammes de P5 (en pointillés) et P6 (en trait plein), et 1ère dérivée de l'ATD du polymère P6.**

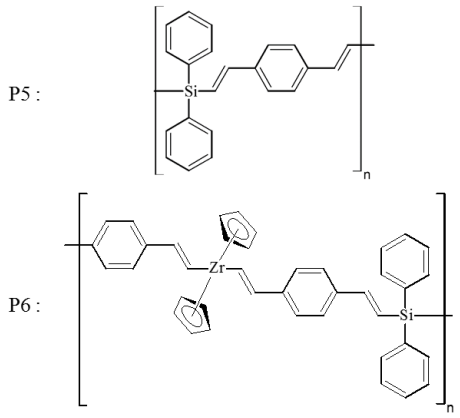



**Figure IV.26 : Structures des précurseurs P5 et P6.**

Afin d'interpréter au mieux le comportement thermique de **P6**, l'analyse du monomère vecteur de Zr seul, le $ZrCp_2Cl_2$, a été réalisée. Le thermogramme sur la figure IV.27 révèle une perte de masse continue de 100 °C à 1200 °C. Ce comportement dénote avec celui du polymère multiélément qui est stable à la fois de l'ambiante à 320°C, et au-delà 650 °C. Par conséquent, la copolymérisation présentée au chapitre III doit effectivement s'opérer afin de permettre l'incorporation du zirconium dans le polymère et assurer la stabilité thermique du matériau au-delà de 650 °C.


BY-NC-ND

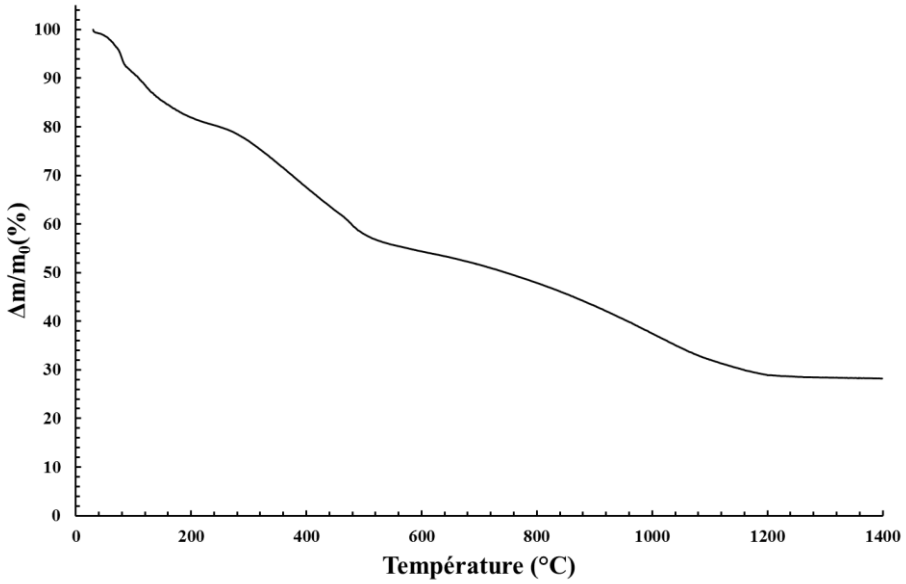



**Figure IV.27 : Courbe ATG du $ZrCp_2H_2$.**

Le thermogramme de **P6** comprend trois étapes majeures. Premièrement, il n'apparaît pas de perte de masse aux faibles températures comme dans le cas de l'échantillon **P5**. En Figure IV.29, on note la volatilisation du toluène, détecté par le spectromètre de masse sous la forme d'ions $C_7H_7^+$ (m/z = 91) et de fragments ioniques $C_5H_5^+$ (m/z = 65) à partir de 200 °C. Le signal est de faible amplitude conformément à la très faible variation de masse observée sur la courbe ATG.

Dans un second temps, la perte de masse principale intervient à partir de 320 °C. Cet évènement peut être lié à la volatilisation des cycles aromatiques qui constituent une partie de la structure du polymère (étape 1 – Figure IV.31). Les fragments ionisés des phényles sont en effet détectés sur la même plage de température par spectrométrie de masse (Figure IV.28 et IV.29), notamment les rapports m/z = 91 ($C_7H_7^+$), m/z = 77 ($C_6H_5^+$), m/z = 65 ($C_5H_5^+$), et m/z = 51 ($C_4H_3^+$). De plus, des fragments organiques composés de C et H, doivent se dissocier et se recombiner expliquant la détection du cation $CH_3^+$ caractéristique du méthane sur l'intervalle de température compris entre 400 et 800 °C (Figure IV.30) (étape 2 – Figure IV.31). A ce stade le précurseur amorce sa transition vers une céramique inorganique puisqu'au-delà de 650 °C, le signal exothermique de la courbe DATD traduit le début de la structuration du polymère en un matériau amorphe (étape 3- Figure IV.31).

Vers 1100 °C, un léger signal exothermique pourrait annoncer la cristallisation d'une phase, tandis que les signaux endothermiques à 1200 °C et 1390 °C révèlent sans doute des interactions solide-solide entre le composite et le creuset en alumine. Toutefois, aucune trace de CO ou de $CO_2$ n'a été détectée par le spectromètre de masse. Par conséquent, il s'agit


BY-NC-ND

certainement de phénomènes d'oxydation de faible intensité, et cela explique qu'il n'y ait pas de variation de masse sur la courbe ATG.

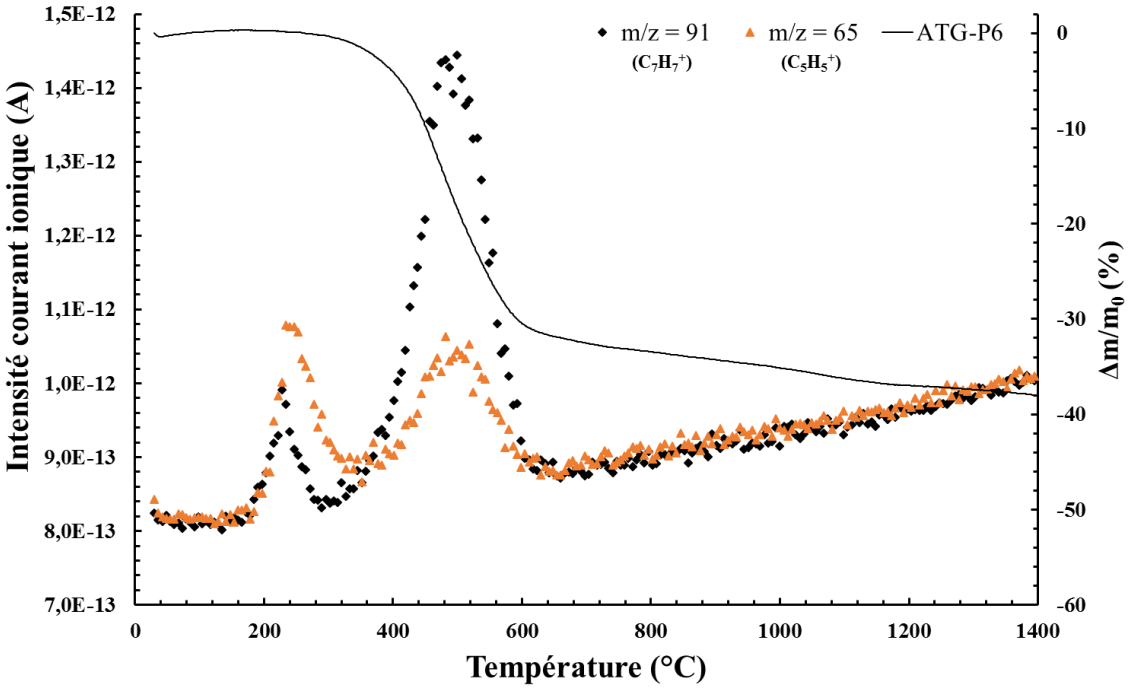
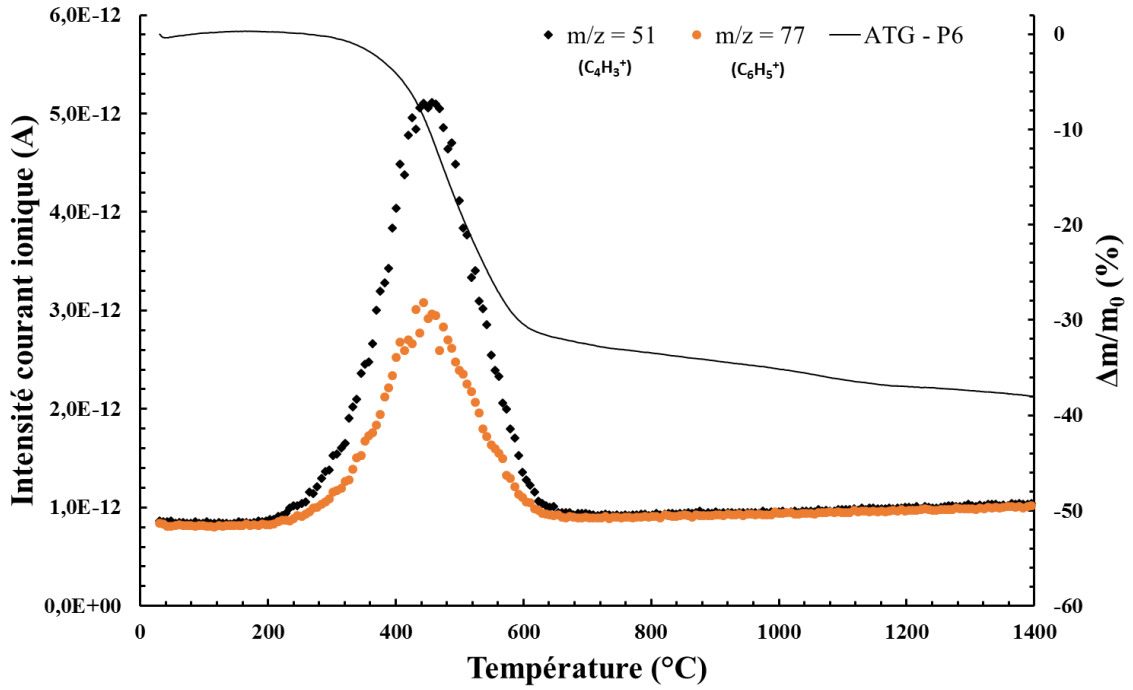



**Figure IV.28 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection du toluène (▲m/z = 91 et ♦ m/z = 65).**





BY-NC-ND

**Figure IV.29 : Courbes d'analyse de spectrométrie de masse, détection des cycles aromatiques (▲ m/z = 77 et ♦ m/z = 51).**

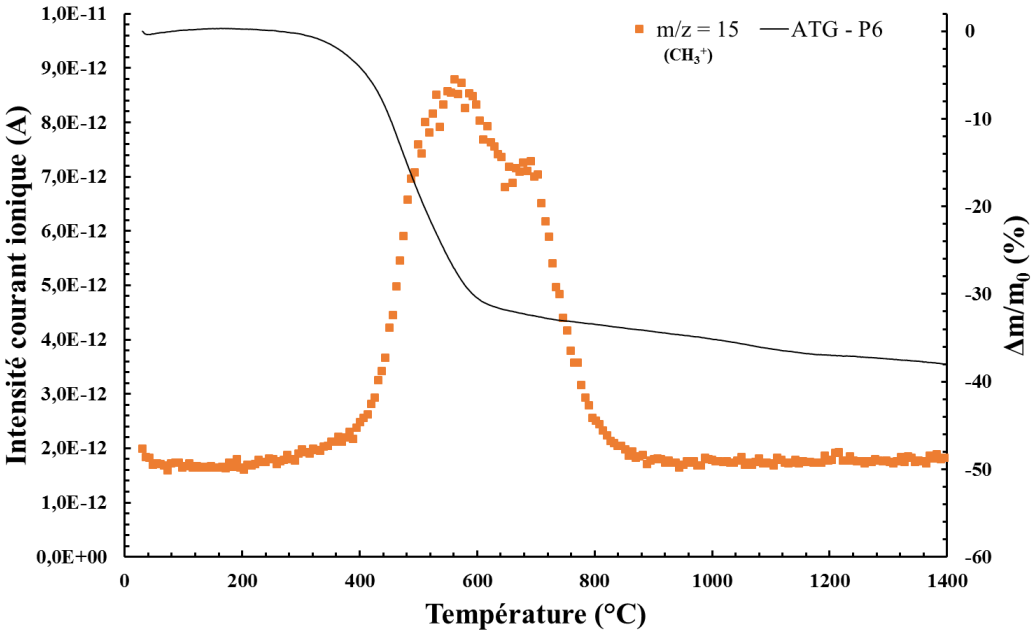



**Figure IV.30 : Courbe d'analyse de spectrométrie de masse, détection du méthane (■ m/z = 15).**

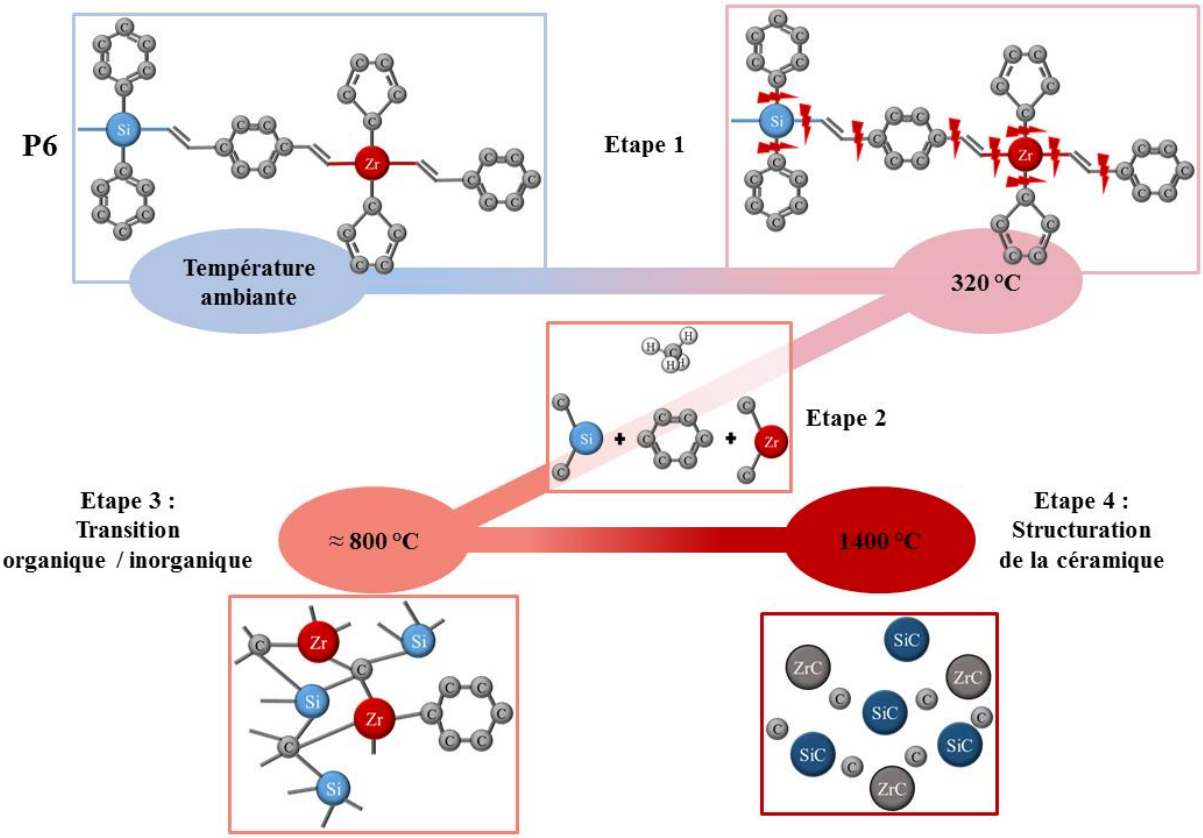



**Figure IV.31: Schéma du mécanisme de céramisation du polycarbosilane P6.**



BY-NC-ND

### IV.2.2. Pyrolyse :

Comme lors des pyrolyses des précurseurs élaborés par la voie I, la température de pyrolyse des précurseurs **P5** et **P6** est limitée par l'utilisation du four tubulaire horizontal. Les conditions maximales de pyrolyse sont de 1400 °C sous balayage d'argon et avec un palier isotherme d'une heure. Afin de pouvoir interpréter au mieux le mécanisme de conversion du polymère en une céramique, les échantillons seront traités thermiquement à différentes températures. Comme pour le cycle thermique présenté en Figure IV.10, la vitesse de montée en température est de 10 °C.min$^{-1}$, un palier isotherme à haute température est maintenu pendant une heure et la vitesse de refroidissement est fixée à 20 °C.min$^{-1}$. Le cas échéant, les poudres pyrolysées à 1400 °C peuvent subir un traitement thermique de recuit à plus haute température (jusqu'à 1800 °C) dans un four V.A.S sous flux d'argon, afin d'observer d'éventuelles évolutions structurales.

### IV.2.3. Analyse des résidus de pyrolyse

#### IV.2.3.1 Le résidu de pyrolyse de P5

Les poudres obtenues après pyrolyse sont très noires rendant impossible leur analyse par spectroscopie IR, du fait de l'absorption de l'intégralité du rayonnement IR. Les phases générées par la décomposition de **P5** ont pu être identifiées par DRX. Les diagrammes DRX de **C5**, sur la Figure IV.32, révèlent la formation d'une structure amorphe lors des pyrolyses à 800 et 1000 °C. En revanche, un réarrangement structural semble être favorisé lorsque la température de décomposition du précurseur augmente. A partir de 1200 °C, apparaissent à la fois le signal centré sur 26 ° caractéristique de la phase graphite, et les signaux du β-SiC à 35,6 °, 60 ° et 71,8 °. Cette température de 1200 °C coïncide bien avec la fin du domaine exothermique relevé sur la courbe d'analyse thermique en Figure IV.20. A 1400 °C la cristallisation n'est pas complète, les pics de diffraction sont élargis et diffus, c'est pourquoi des recuits ont été réalisés à 1600 et 1800 °C. Il est ainsi possible d'identifier la cristallisation du β-SiC.


BY-NC-ND

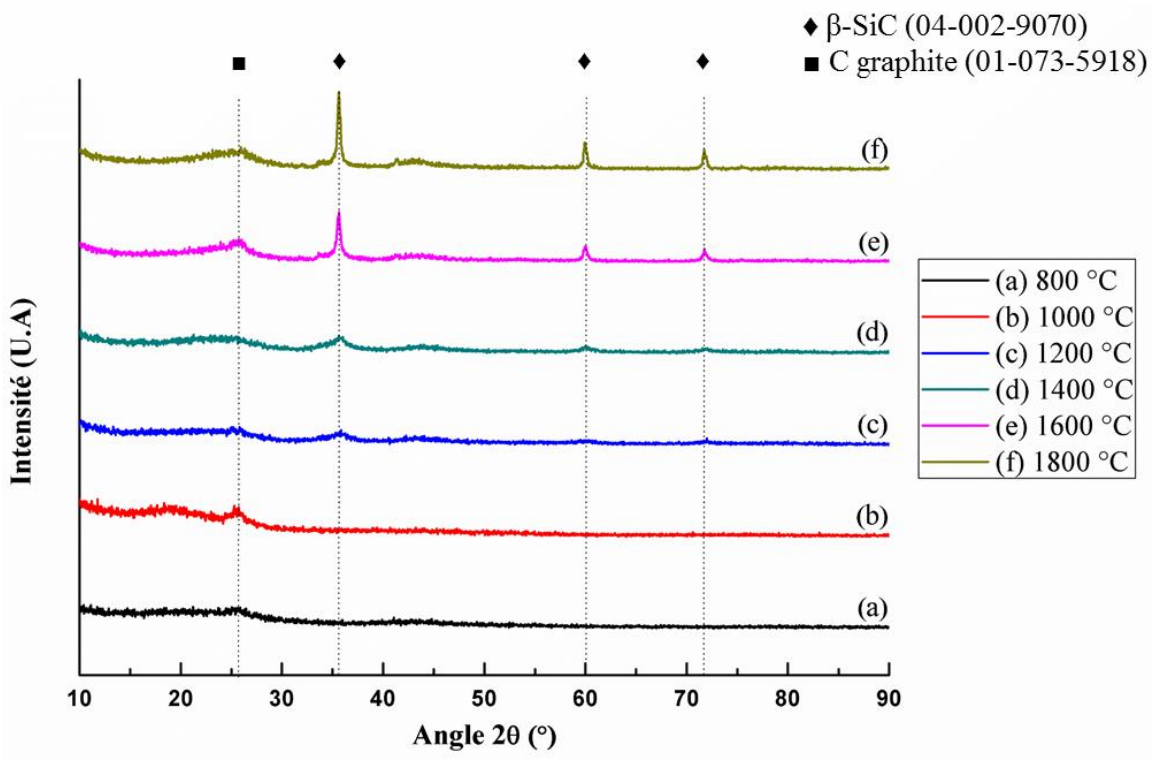



**Figure IV.32 : Diagrammes DRX des poudres élaborées à 800, 1000, 1200, 1400, 1600 et 1800 °C.**

De plus l'analyse de la poudre **C5** par spectroscopie de RMN du $^{29}Si$ est présentée Figure IV.33. Le spectre ne comporte qu'un signal au déplacement chimique de -18 ppm. Selon les données décrites par Hartman et *al.* ce résultat est caractéristique d'un environnement de $SiC_4$, typique du β-SiC. [HAR87]

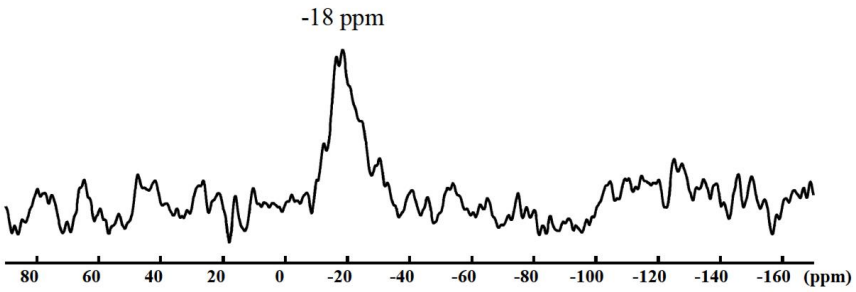



**Figure IV.33 : Spectre de RMN du 29Si de C5.**

Par ailleurs, l'épaulement du pic principal de β-SiC (à 35,6°) observée sur la poudre traitée thermiquement à 1600 °C et 1800 °C peut avoir deux origines. Soit il s'agit de défauts structuraux, tels que des macles dans les cristallites de SiC, ou bien il s'agit de la diffraction de cristallites de types α-SiC. [LEC08], [COL05] Afin d'identifier l'origine de cet épaulement, des analyses microstructurales par microscopie électronique en transmission et diffraction des électrons ont été effectuées sur les échantillons.


BY-NC-ND

La poudre **C5** est la mieux cristallisée pour les échantillons traités à 1600 °C et 1800 °C. L'échantillon pyrolysé à 1600 °C a été utilisé pour réaliser les observations au microscope électronique en transmission (MET) afin d'observer une poudre cristallisée, tout en évitant un effet de croissance granulaire qui peut être générée par une plus haute température de pyrolyse. L'image de la Figure IV.34 montre que les particules de SiC (les grains striés) issues de la décomposition du précurseur **P5,** sont dispersées dans une matrice de carbone turbostratique.

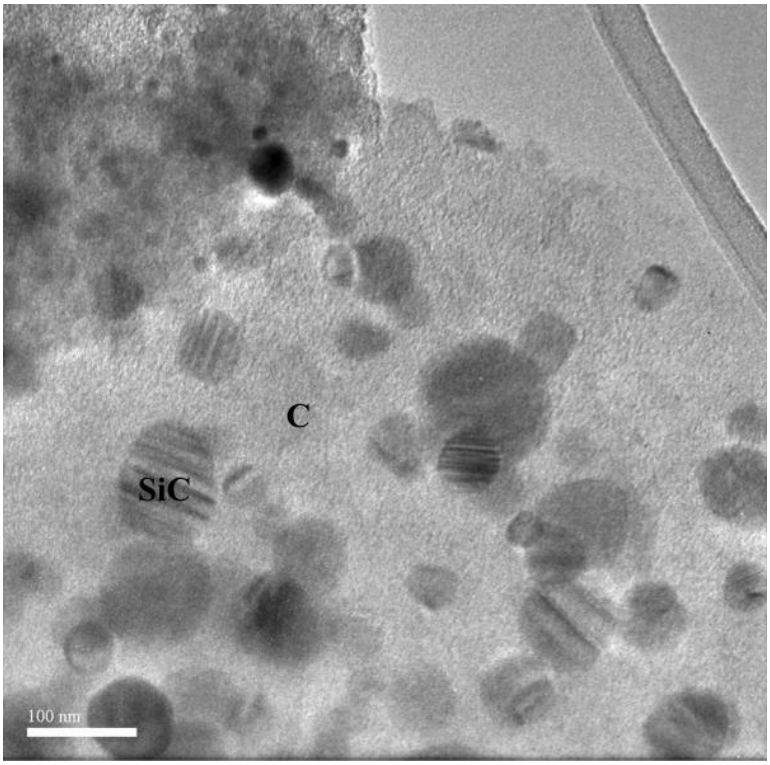



**Figure IV.34 : Image MET de la poudre C5, pyrolysée à 1400 °C et recuite à 1600 °C.**

La répartition en taille, des particules de SiC, est très hétérogène, et à partir des clichés réalisés, les grains semblent être sphériques et de diamètres compris entre 20 et 250 nm. La présence du carbone amorphe qui génère des agrégats empêche la mesure de la taille des particules par granulométrie laser, ainsi que la mesure de la surface spécifique développée par les grains de SiC.

L'image haute-résolution de particules isolées en Figure IV.35 a permis de réaliser une analyse structurale par diffraction d'électrons en sélection d'aire (SAED) (Figure IV.36) dont le principe général a été donné au Chapitre II. La micrographie révèle la superposition de deux particules d'environ 250 nm. Les stries observées précédemment sont également présentes. Le cliché de diffraction présenté à la Figure IV.35 apporte des éléments de réponse à l'origine des stries qui pourraient être générées par des défauts de structure, ou qui pourrait être liés à la présence de domaines α-SiC au sein de la cristallite. Or, sur ce cliché de diffraction, des taches


BY-NC-ND

dupliquées sont observées. Ce résultat traduit la présence de macles au sein du grain. Ces défauts de structure sont donc à l'origine de l'épaulement à la base du pic principal de la phase β-SiC, à 2θ = 34 ° sur les diagrammes de DRX (Figure IV.32).

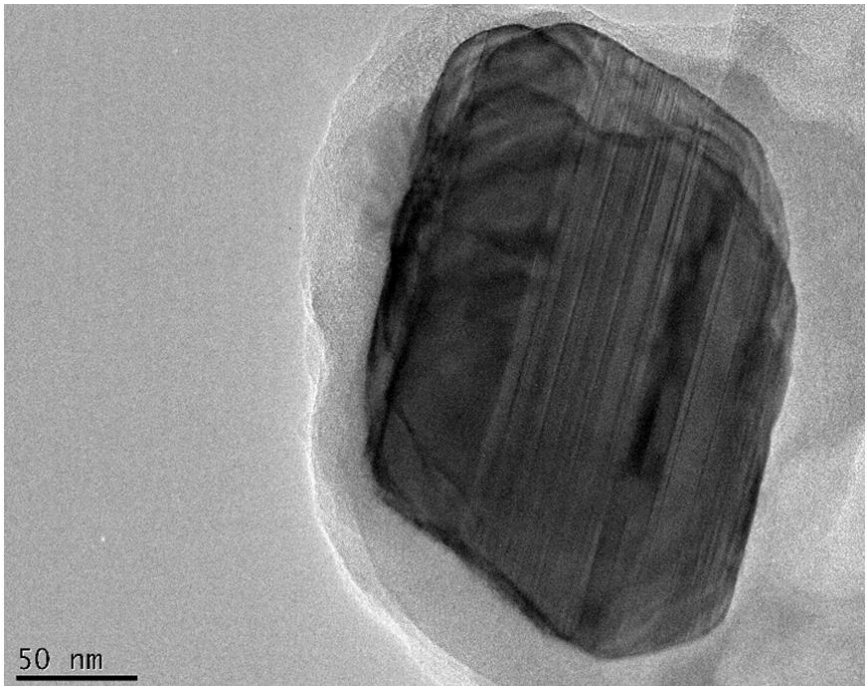



**Figure IV.35 : Micrographie Haute-résolution (HR-TEM) d'une particule isolée de SiC.**

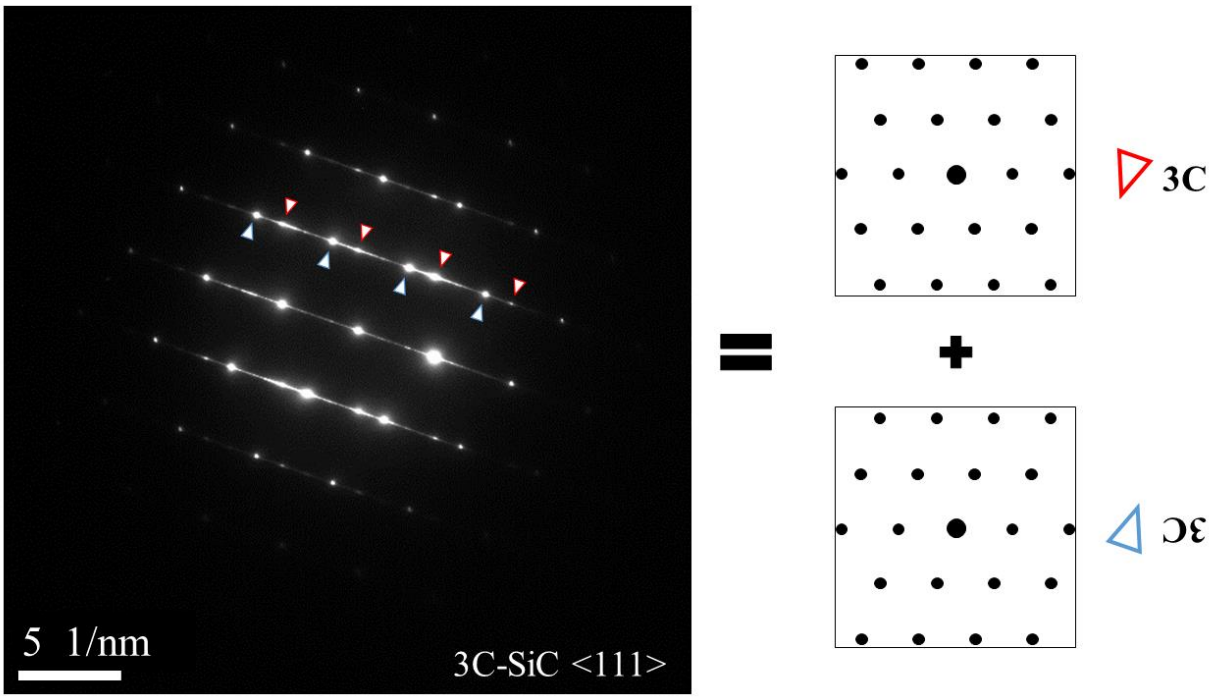



**Figure IV.36 : Diagramme de diffraction (SAED) d'une particule isolée (Fig 4.24).**


BY-NC-ND

La présence de macles dans les cristallites de β-SiC est le résultat d'un défaut de croissance cristalline de SiC. [TOR66] Les macles découlent du double choix d'empilement possible après une première couche atomique (une couche A peut être suivie de la couche B ou de la couche C). Selon les règles d'empilement compact, la troisième couche empilée doit être différente des deux précédentes. Ainsi, les deux séquences …ABCABC… et …ACBACB… sont équiprobables. Lorsqu'il se produit l'inversion de séquence une région maclée est formée.
La modification de la séquence d'empilement, de …ABCABC… en …ABC|BCABCA… est souvent le résultat de la propagation d'une dislocation partielle dont le symbole | représente le plan de glissement de la dislocation. La Figure IV.37 représente schématiquement une région maclée telle que celle observée sur la Figure IV.35.

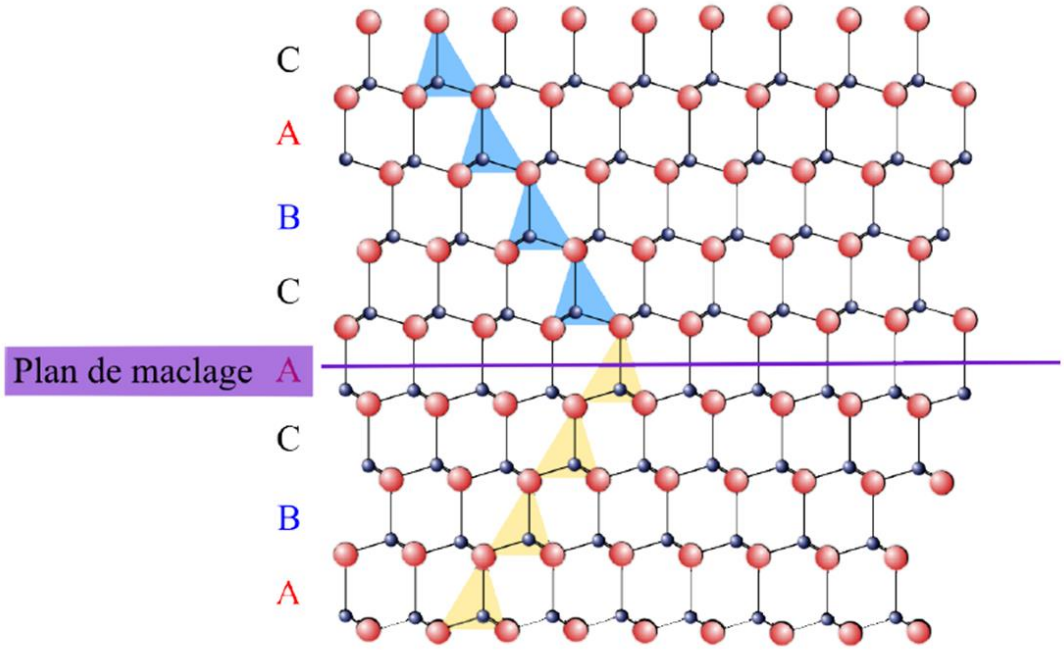



**Figure IV.37 : Schéma d'une région maclée dans un grain de β-SiC [DOM12].**

L'analyse de la surface de la poudre **C5** par XPS est présentée en Figure IV.38. La zone sélectionnée pour l'analyse correspond aux énergies de liaisons allant de 60 à 130 eV. Le spectre révèle la présence du pic du Si 2p pour l'énergie de liaison à 100,8 eV caractéristique de la liaison Si-C du carbure de silicium. [POR89], [BOU91] En revanche aucun des signaux caractéristiques du Pt, présent dans le catalyseur de Karstedt, ne sont visibles. Ce résultat permet de confirmer que le catalyseur, utilisé en très faible proportion lors de la synthèse du précurseur, n'est plus décelable dans la poudre finale.


BY-NC-ND

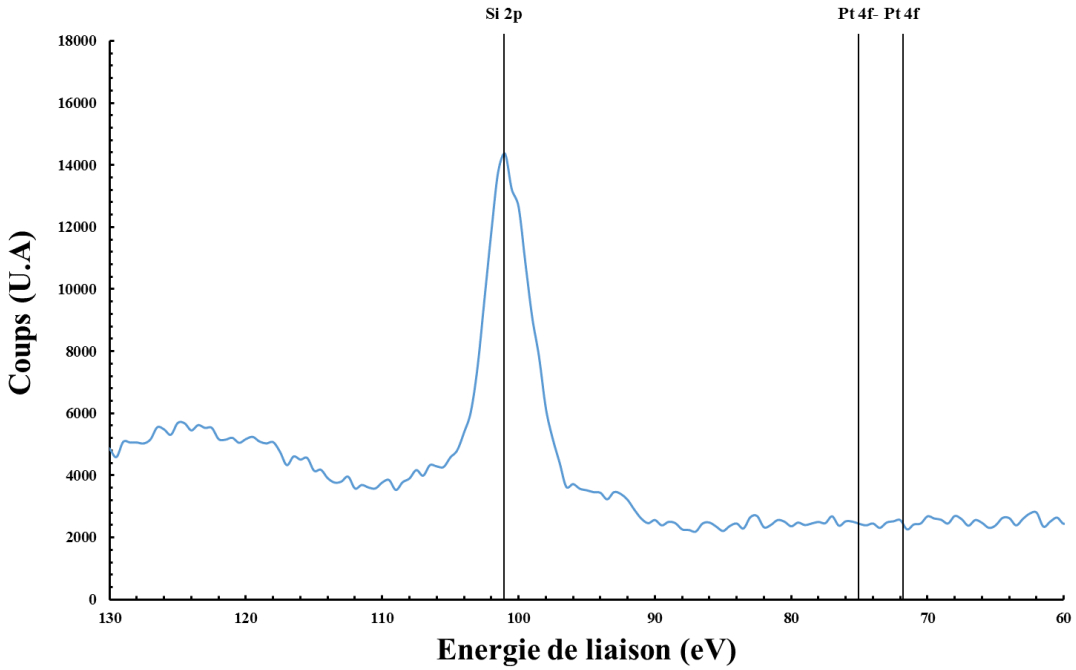



**Figure IV.38 : Spectre XPS du résidu de pyrolyse C5 à 1600 °C.**

L'analyse élémentaire de la poudre **C5** a, par ailleurs, été réalisée afin de contrôler la composition de la céramique finale (Service commun analyse - CNRS), les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

| | ***Composition théorique (%m.)*** | ***Composition C5 (%m.)*** |
|---|---|---|
| ***Si*** | 70 | **23** |
| ***C*** | 30 | **76** |
| ***Total*** | 100 | **99** |

**Tableau IV.4 : Bilan de l'analyse élémentaire de C5.**

Ces données reflètent l'observation faite par microscopie électronique en transmission puisqu'un large excès de carbone est mesuré. Toutefois, il faudra noter l'évolution de cette teneur en carbone dans le résidu de pyrolyse **C6** afin de relever l'influence du Zr sur les mécanismes de structuration du composite et la composition chimique qui en découle.

### IV.2.3.2 Le résidu de pyrolyse de P6

Le précurseur multiélément **P6** a été pyrolysé selon le même protocole que les autres échantillons (Figure IV.10). Le diagramme DRX de la poudre **C6** obtenue après le traitement


BY-NC-ND

thermique à 1400 °C est présenté en Figure IV.39. Le matériau final est composé des phases cristallines ZrC et β-SiC. Il apparaît donc que le matériau est cristallisé dès 1400 °C. Le signal diffus aux faibles angles est caractéristique du carbone amorphe.

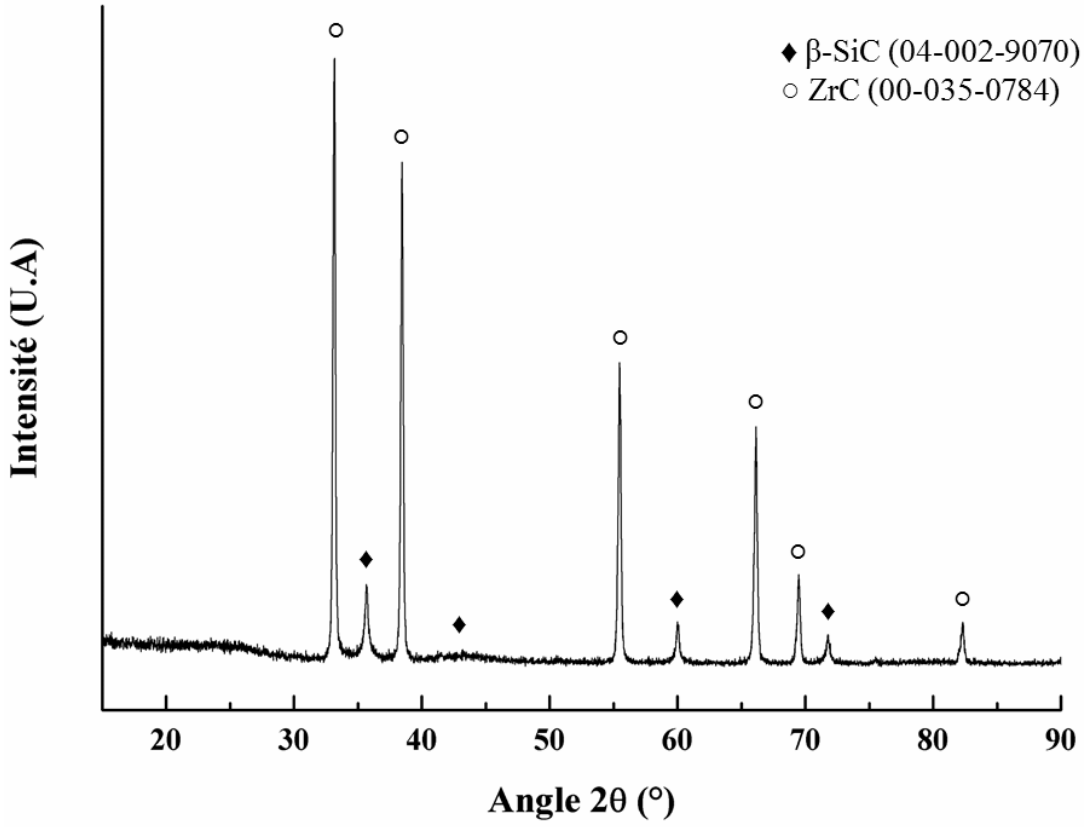



**Figure IV.39 : Diagramme DRX du résidu de pyrolyse de C6.**

Une analyse semi-quantitative de la composition du composite a pu être réalisée par méthode Rietveld (Annexe 2). La composition estimée par la méthode profil complet est ZrC 61 %m. - SiC 39 %m., alors que la composition visée lors de la synthèse de **P6** était de ZrC 50 %m. - SiC 50 %m. Cet écart peut traduire une moins bonne stabilité des segments de précurseur riche en silicium lors du traitement thermique, les quantités de silicium ont donc diminué et limitent la formation de cette phase.

Le composite ZrC-SiC **C6** a été observé par microscopie électronique à balayage. La figure IV.40 représente un agrégat, fracturé lors de l'étape de broyage manuel réalisé pour préparer l'échantillon. Cette observation faite avec le détecteur d'électron rétrodiffusé fait apparaître un contraste entre les zones claires, riche en Zr, et les zones plus sombres, riche en Si.


BY-NC-ND

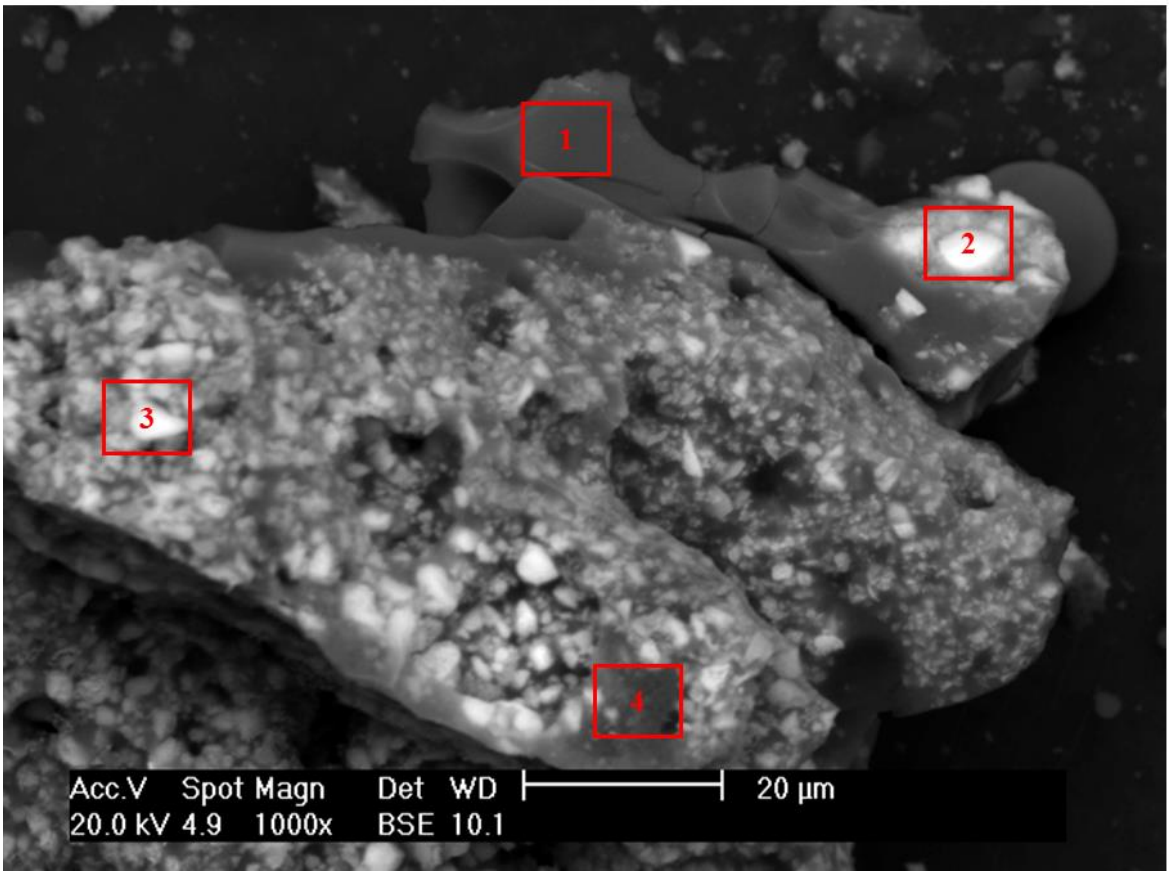



**Figure IV.40 : Image MEB de C6 (détecteur d'électrons rétrodiffusés) et identification des zones d'analyses EDS.**

Les analyses EDS, réalisées en quatre zones de l'échantillon sont représentées par les graphiques en Figures IV.41 Les zones 1 et 4 sont les plus riches en silicium, et confirme le contraste de phase décrit précédemment. Par ailleurs, les zones 2 et 3, sont les domaines où le zirconium est prédominant. Par conséquent, il apparaît que la décomposition thermique du polymère multiélément permet d'élaborer le composite SiC-ZrC, et que ce dernier présente une très bonne homogénéité de répartition des phases céramiques.


BY-NC-ND

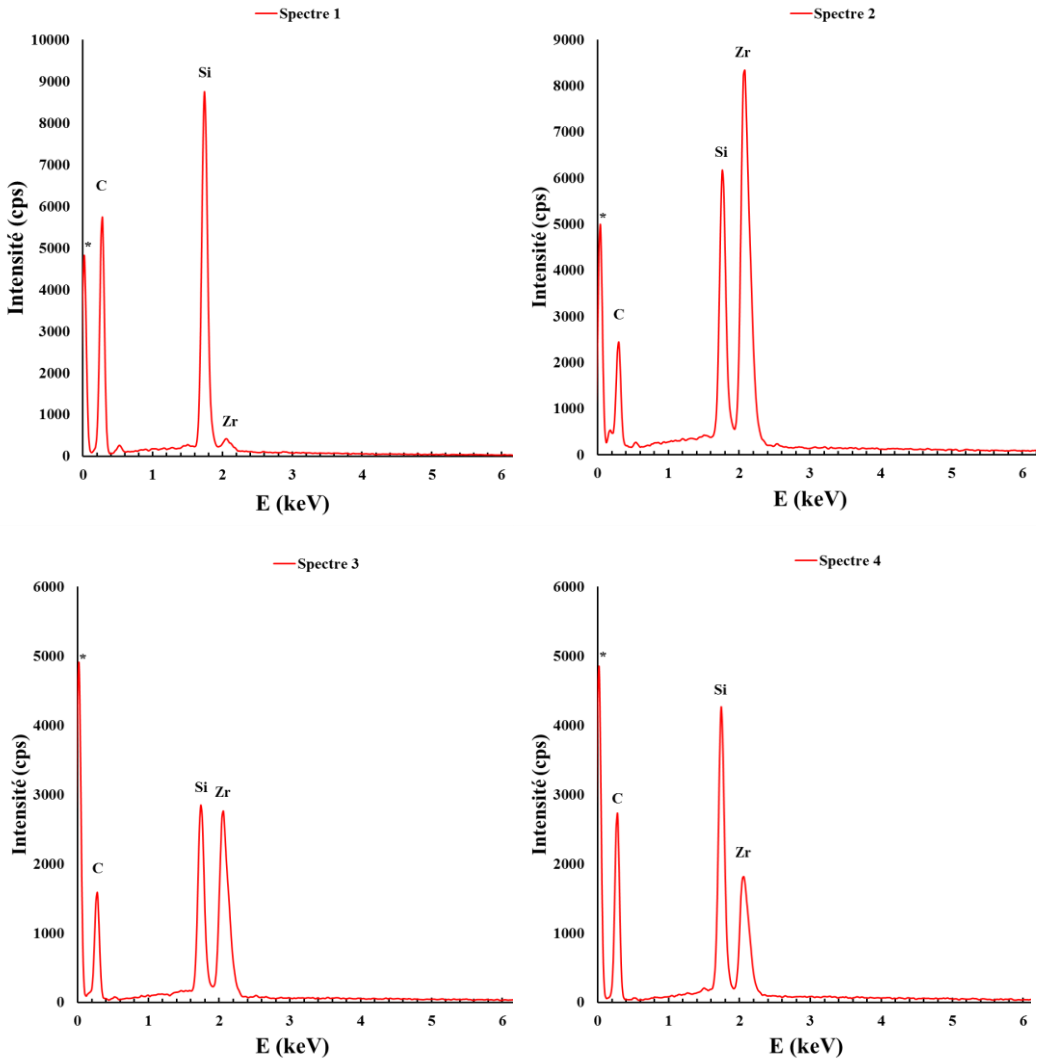



**Figure IV.41 : Spectres d'analyses EDS des zones 1 à 4 (Figure IV.35)- * artefact généré par le détecteur.**

L'hydrosilylation couplée à l'hydrozirconation peut donc être envisagée comme une méthode prometteuse en vue de l'élaboration de céramiques composites selon le procédé PDC. Cette voie de synthèse permet de limiter l'utilisation de solvants, réduit les étapes de purification et la proportion de catalyseur nécessaire. A partir d'un précurseur d'architecture linéaire, il est possible de générer un composite ZrC-SiC dont la composition finale doit pouvoir être modulée par la composition du polymère.


BY-NC-ND

## Conclusions

Les résultats précédents ont montré la possibilité de synthétiser des composites dans les systèmes Si/C et Si/Zr/C à partir des différents précurseurs organométalliques. L'étude du comportement thermique a mis en évidence les relations qui lient la composition et l'architecture des polymères aux matériaux céramiques qui en découlent. Le Tableau IV.5 synthétise les principaux résultats obtenus (Rendement céramique, Température de transition organique/inorganique, composition chimique du matériau pyrolysé…) en fonction de la structure et de la composition du polymère synthétique.

| *Voie de synthèse* | *Polymère* | *Architecture* | *Rendement céramique* | *Température de transition organique/inorganique* | *Composition de la céramique* |
|---|---|---|---|---|---|
| Voie N°I | P1 | Linéaire | 36 %m. | 511 °C | C1 : SiC + $C_{graphite}$ |
| | P2 | Hyperbranchée | 58 %m | 489 °C | C2 : SiC + $C_{graphite}$ |
| | P3 | Hyperbranchée | 54 %m | 407 °C | C3 : SiC + ZrC |
| | P4 | Hyperbranchée | 50 %m | Non déterminée | C4 : SiC |
| Voie N°II | P5 | Linéaire | 62 %m | 783 °C | C5 : SiC + $C_{amorphe}$ |
| | P6 | Linéaire | 62 %m | 773 °C | C6 : SiC + ZrC |

**Tableau IV.5 : 5**

D'une part, l'étude des polymères issus de la voie de synthèse N°I révèle que les polymères hyperbranchés **P2**, **P3** et **P4** ont un meilleur rendement céramique de l'ordre de 54 à 58 %m. soit 22 points de plus que le rendement céramique du polycarbosilane **P1**, d'architecture linéaire. D'autre part, l'hydrosilylation (voie de synthèse N°II) a permis d'élaborer deux précurseurs **P5** et **P6** qui ont les rendements céramiques les plus élevés, de l'ordre de 62 %m.

On peut également noter que les polymères issus de la voie N°I (synthèses par chimie click), qui présentaient une mauvaise solubilité, signe d'une importante ramification du polymère, se structurent à plus basse température que les polymères **P5** et **P6**, issus de la voie N°II (synthèses par hydrosilylation). De plus, l'incorporation du zirconium a influencé le comportement thermique des polymères **P3** et **P6**. Lors de la structuration de ces échantillons contenant du zirconium, une perte de masse continue, ou sans transition, a été détectée par analyse thermogravimétrique, ce qui constitue un comportement différent des autres polymères pour lesquels les pertes de masses s'effectuaient par paliers. Le zirconium entraine donc des modifications de la stabilité des polymères.


BY-NC-ND

La composition chimique des céramiques issues de la pyrolyse de polycarbosilanes (**C1**, **C2** et **C5**) révèle, certes, des impuretés provenant de la synthèse organique (cas de **C1** et **C2**) mais majoritairement la phase β-SiC et du carbone résiduel. Pour les polymères multiéléments Si/Zr/C, le traitement thermique à 1400 °C conduit à des composites SiC/ZrC (**C3** et **C4**).

Ce chapitre a permis d'identifier les mécanismes de céramisation des différents polymères, par conséquent, il est possible de moduler la composition chimique et le comportement thermique des polymères selon les conditions de synthèse. L'un des enjeux restants est de parvenir à mettre en forme ces précurseurs par spray pyrolyse laser. Cette étape permettrait d'obtenir des poudres fines de composition contrôlée en vue d'élaborer des céramiques denses et homogènes après frittage.


BY-NC-ND

BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Chapitre V. Optimisation du procédé de spray pyrolyse laser pour la synthèse de poudres fines dans le système Si/Zr/C


BY-NC-ND

BY-NC-ND

## Introduction

L'étude a permis jusqu'à présent de déterminer les paramètres de synthèse de précurseurs organométalliques et les moyens d'en contrôler à la fois l'architecture et le comportement rhéologique. Le chapitre IV a permis d'identifier les céramiques générées par la décomposition thermique des précurseurs. Il a ainsi été démontré que les deux voies de synthèse autorisent la génération des composites dans le système Si/Zr/C. La stratégie PDC permettrait donc d'atteindre l'homogénéité Si/Zr/C au niveau moléculaire. Cependant la décomposition thermique des précurseurs organométalliques se fait classiquement selon un traitement thermique de pyrolyse qui ne permet pas de contrôler l'homogénéité et la taille des particules céramiques. Une alternative à ce problème est de synthétiser des poudres de meilleure qualité dont on pourrait contrôler la taille par un procédé de spray pyrolyse. Pour cela, des poudres ultrafines pourraient être obtenues par la pyrolyse de gouttelettes de précurseur organométalliques générées par nébulisation.

Dans ce but, plusieurs essais préliminaires de synthèse par spray pyrolyse laser ont été réalisés aboutissant à la décomposition des précurseurs. En raison de la disponibilité limitée du réacteur et de la quantité de polymère disponible (compte tenu de la capacité importante du réservoir ne pouvant fonctionner sur de petits volumes), le nombre d'essais envisageables était réduit. On a donc cherché à aboutir directement à des jeux de paramètres de pyrolyse permettant d'obtenir des poudres à caractériser plutôt que de suivre des évolutions paramétriques logiques des conditions de synthèse. Bien que ces essais préliminaires n'aient pas abouti à l'obtention des poudres composites recherchées, il est cependant possible de définir des conditions favorables à la décomposition des précurseurs à partir des essais réalisés permettant d'orienter les suites de cette étude. Après avoir présenté brièvement les procédés de spray pyrolyse, les spécificités de la pyrolyse laser seront évoquées. Les différents essais menés sur les polymères issus des deux voies de synthèse seront ensuite présentés afin de dégager les grandes directions à suivre pour les futurs développements de cette approche PDC/spray pyrolyse.

### V.1. Rappels bibliographiques : Du précurseur aux poudres

Les premiers travaux sur la spray pyrolyse sont apparus dans les années 1970, et l'essor véritable pour ce procédé de synthèse de poudres débute dans les années 90. Une fois encore l'objectif est d'élaborer des poudres céramiques dont les propriétés chimiques et physiques sont accrues. [JUN10], [MES93]. Les procédés de spray-pyrolyse ont pour point commun de fonctionner en flux, ce qui a pour conséquence de limiter les mécanismes de croissance des


BY-NC-ND

particules à des temps très brefs, de l'ordre de quelques ms. La source d'énergie pour convertir le précurseur en un matériau peut être un four tubulaire, une flamme de combustion, un plasma, ou encore un faisceau laser. La spray pyrolyse Laser, autrement appelée Laser Chemical Vapor Pyrolysis (LaCVP) correspond à ce dernier cas de figure. Ce procédé a été mis au point au MIT en 1981, puis fut introduit en France au CEA de Saclay en 1987 (Figure V.1). [DAN81],[CAU87]

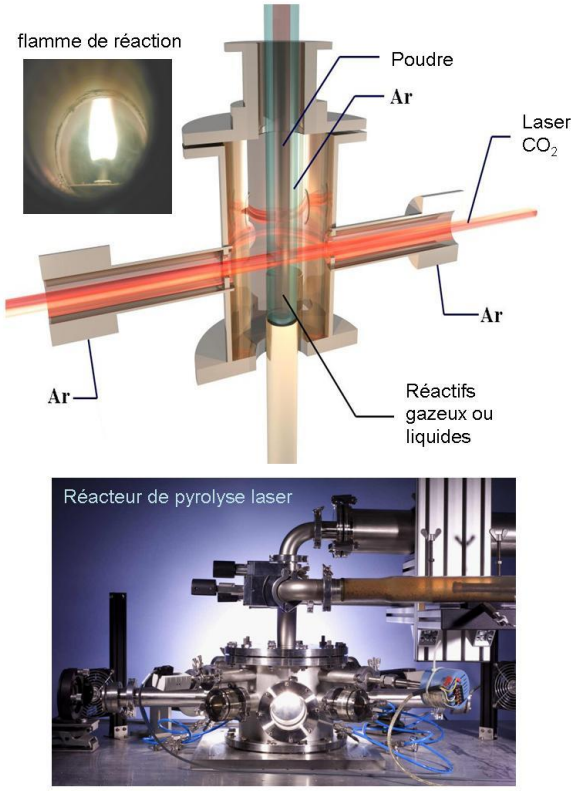



**Figure V.1 : Schéma et photo du montage de spray pyrolyse laser.**

D'une manière globale le procédé de spray pyrolyse laser permet l'élaboration de poudres à partir de précurseurs gazeux ou de liquides évaporés, ou en utilisant la génération d'aérosols de précurseurs en solution ou en suspension. Cette méthode aboutit à l'obtention de matériaux pulvérulents qui peuvent être métalliques, des céramiques oxydes, non-oxydes ou encore de structure particulière telle que des fullerènes de carbone. [CAI09], [CAU87], [HER94] Une large gamme de matériaux élaborés est ainsi couverte, en fonction de la nature du précurseur utilisé. Par ailleurs, les particules formées sont de taille nanométrique et présentent une morphologie régulière (Figure V.2 – Exemple de nanoparticules de $TiO_{2-x}$ - $SiO_2$). [MAS06]


BY-NC-ND

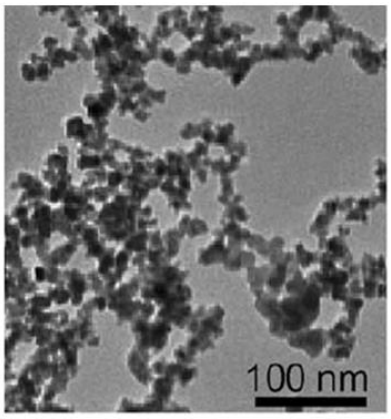



**Figure V.2 : Exemple de nanoparticules de $TiO_{2-x}$ - $SiO_2$ synthétisées par spray pyrolyse laser [MAS06]**

Le principe de fonctionnement du procédé de spray pyrolyse laser a été décrit dans le chapitre II. Ce procédé se distingue des autres procédés en phase vapeur par les très faibles temps de résidence rencontrés, en raison de la taille limitée de la zone de réaction. En effet, la zone d'apport d'énergie dans le système se limite à la tâche laser, qui peut être réduite à quelques µm lorsque le faisceau est focalisé. Ceci permet d'obtenir des tailles de particules primaires inférieures à celles rencontrées dans les autres procédés de spray pyrolyse. Cependant, pour des molécules difficiles à décomposer ou pour des solutions de précurseurs peu concentrées, ce procédé peut de heurter à des rendements très bas, voir à une non-décomposition du précurseur. En outre, comme décrit au chapitre II, ce procédé impose une condition sur les critères d'absorption de l'énergie du laser à la longueur d'onde de 10,6 µm.

Dans cette partie bibliographique portant sur la synthèse de poudres céramiques par spray-pyrolyse laser, seules les études portant sur l'utilisation de précurseurs liquides seront abordées. La littérature est peu fournie en données décrivant la synthèse de poudres de SiC, ZrC ou de poudres composites SiC-ZrC par spray pyrolyse de précurseurs de type PDC. Cependant, une analogie peut être faite en exposant les résultats issus des études sur la synthèse de poudres multiéléments à base de silicium. Rice a en effet décrit l'élaboration de nanopoudres céramiques de SiCN issues de la décomposition par un laser $CO_2$ de vapeurs d'un précurseur organométallique le 1,1,1,3,3,3-Hexaméthyldisilazane (HMDS), générées par nébulisation. [RIC86] Puis, Gonsalves *et al.* ont illustré la pyrolyse laser d'un précurseur liquide de type silazane également [GON92]. Dans ce cas, ils combinent au traitement thermique une étape de génération d'aérosol par atomisation. Cet aérosol est décrit comme étant un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, formé à partir d'un dispositif ultra-sonore. L'originalité de ces travaux consiste en l'adaptation de la technique de génération


BY-NC-ND

d'aérosol, employée dans de nombreux domaines comme la médecine ou l'industrie, à la synthèse de poudres.

Le procédé a ensuite été optimisé, et des études ont porté sur l'utilisation de HMDS liquide, dont la viscosité de 0,69 mPa.s est parfaitement adaptée à la génération d'aérosol, pour synthétiser des nanopoudres SiCN. [CAU94], [HER94] L'aérosol est entraîné dans la zone de réaction à l'aide d'un mélange argon/ammoniac. Ainsi, le rapport C/N de la poudre céramique peut être ajusté en fonction de la teneur en ammoniac. Il apparaît que les poudres présentent une distribution granulométrique resserrée de 15 à 60 nm. Cependant, comme dans le cadre de l'étude de Rice, les poudres sont amorphes. Les temps de résidence au sein de la zone réactionnelle sont très courts (inférieur à 0,1 s), ce qui ne permet pas la structuration des poudres. [RIC86] L'utilisation de la spray pyrolyse laser est donc prometteuse pour la synthèse de poudres de composition chimique, de taille et de morphologie contrôlées. [MÜL03] En revanche l'un des paramètres limitant de ce procédé est l'absorption du rayonnement laser IR à 10,6 µm. En effet, une faible absorption limite la conversion du précurseur organique en un matériau cristallisé. De plus, le précurseur liquide doit satisfaire aux contraintes de viscosité pour être apte à la nébulisation.

Enfin, en 2006, les travaux de Salles *et al.* ont démontré la possibilité de générer des poudres multiéléments à partir de la spray pyrolyse d'un précurseur liquide multiélément [SAL07]. Dans le cadre de cette étude, la décomposition thermique du précurseur a été permise par le passage de l'aérosol de précurseur dans un four tubulaire à 1400 °C. On obtient alors des temps de résidence bien supérieurs à ceux rencontrés en pyrolyse laser. Le précurseur HMDS a été mis à réagir avec du trimethylaluminium permettant la fixation de l'aluminium sur le monomère de silazane. Après nébulisation et décomposition thermique, des nanopoudres sphériques de SiCNAl(O) sont synthétisées. Dans le même esprit, des nanopoudres de SiCNY(O) sont élaborées, suite à la synthèse d'une suspension d'un acétate d'yttrium silylé dans l'HMDS. Ces compositions de poudre étaient recherchées afin de pouvoir répartir de façon homogène l'aluminium et l'yttrium, additifs de frittage, pour améliorer la densification de composites à base de $Si_3N_4$ . Ces travaux démontrent la flexibilité de cette voie de synthèse en vue d'élaborer des poudres de compositions modulées par la nature du précurseur organométallique synthétique. La spray pyrolyse en four pourrait donc constituer une alternative intéressante à la pyrolyse laser en permettant de s'affranchir des problématiques liées à l'absorption de la longueur d'onde laser et aux très faibles temps de résidence.


BY-NC-ND

## V.2. Optimisation des paramètres de synthèse :

### V.2.1. La mise en forme des précurseurs élaborés selon la voie de synthèse N° I

Les premiers essais de synthèse de poudres ont porté sur la décomposition des précurseurs **P2** et **P3**. En fonction des paramètres de synthèse décrits dans le Tableau V.1 il a pu être dégagé les conditions les plus favorables à la décomposition des précurseurs. Les caractéristiques qui ont été modulées sont la puissance du laser, et les débits de gaz porteur et d'absorption. Ces trois paramètres peuvent influencer à la fois la densité de puissance dans la zone de réaction et le temps de passage du précurseur dans cette même zone.

| ***Paramètres de synthèse*** | **P2 - A** | **P2 - B** |
|---|---|---|
| ***Puissance laser (W)*** | 950 | 1870 |
| ***Puissance absorbée (W)*** | 70 | 200 |
| ***Débit gaz porteur (L/min)*** | 2,0 (argon) | 1,0 (argon) |
| ***Débit gaz d'absorption (L/min)*** | 3,1 ($NH_3$) | 3,1 ($NH_3$) |
| ***Durée essai (h)*** | 1 | 1 h 25 |
| ***Production (mg)*** | 170 | 30 |

**Tableau V.1 : Paramètres de synthèse – Voie N°I –P2.**

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur des suspensions de précurseurs de SiC **P2.** L'essai **P2 – A** ayant servi de test, plusieurs enseignements ont pu en être tirés. En premier lieu l'éthanol permet de solubiliser le précurseur, en de faibles concentrations, et il est compatible avec la génération d'aérosol (Figure V.3). Environ 100 mL de suspension ont pu être entrainés lors des essais. Cependant, comme le mélange n'absorbe pas le rayonnement IR du laser à 10,6 µm, de l'ammoniac a dû être introduit dans le système au niveau supérieur du dispositif de génération d'aérosol afin de constituer un sensibilisateur permettant l'absorption du faisceau laser. Il crée ainsi un échauffement de la zone de réaction qui peut favoriser la décomposition du précurseur. [FÖR96] De plus, contrairement à d'autres types de sensibilisateurs comme $C_2H_4$ par exemple, son interaction avec le faisceau laser ne forme pas de poudre tant que l'on n'envoie pas l'aérosol de précurseur, il permet donc de démarrer la synthèse en optimisant la flamme de pyrolyse sans risquer de boucher les filtres de collecte. En


BY-NC-ND

revanche en raison de son caractère fortement réactif, il présente l'inconvénient de pouvoir contaminer le produit de la décomposition du précurseur avec de l'azote.

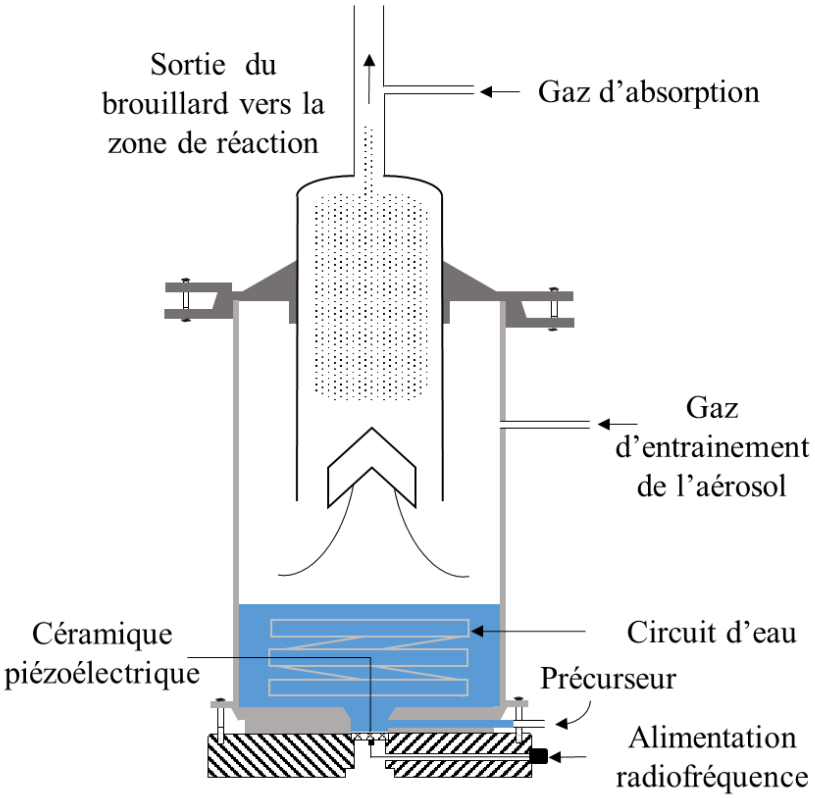



**Figure V.3 : Schéma du dispositif de génération d'aérosol (Pyrosol).**

Après l'essai **P2-A**, le produit récolté (170 mg) n'est constitué que du précurseur polymérique séché par le passage dans le faisceau laser. Afin d'améliorer sa décomposition, l'essai **P2-B** a été réalisé en augmentant la puissance laser à 1870 W, soit 90 % de la puissance totale du laser. Le débit de gaz porteur, l'argon, a été réduit à 1 L/min. Par conséquent, l'aérosol est plus concentré, et la vitesse de passage du précurseur dans la zone de réaction est plus faible permettant d'allonger le temps de séjour des espèces. Cela peut offrir davantage de temps pour que les mécanismes de décomposition du polymère s'opèrent. Il est également constaté que la puissance laser absorbée passe de 70 W pour l'essai **P2-A**, à 200 W pour cet essai indiquant une température de réaction plus élevée. Néanmoins, après 1 h d'expérimentation les barrières de collecte se sont bouchées et le produit récupéré (30 mg) est du précurseur séché après son passage dans le réacteur. Cette quantité inférieure à celle récoltée dans le cas de **P2-A** provient de la diminution du débit de gaz d'entraînement qui a pour conséquence de réduire la quantité de précurseur convoyée jusqu'au réacteur.


BY-NC-ND

A partir des informations tirées de ces premières synthèses, des tests ont été effectués avec le précurseur multiélément **P3 (**Tableau V.2**)**. Il a été retenu de travailler avec une forte puissance laser afin que ce paramètre ne soit pas limitant. Un premier essai **P3-A** a été effectué dans les mêmes conditions que **P2-A**, *i.e.* avec un débit d'argon de 2 l/min, mais avec une puissance laser identique à **P2-B**.

| ***Paramètres de synthèse*** | **P3 - A** | **P3 - B** |
|---|---|---|
| ***Puissance laser (W)*** | 1890 | 1870 |
| ***Puissance absorbée (W)*** | 200 | 220 |
| ***Débit gaz porteur (L/min)*** | 2,0 (Argon) | 1,0 (Argon) |
| ***Débit gaz d'absorption (L/min)*** | 3,1 ($NH_3$) | 3,1 ($NH_3$) |
| ***Durée essai (min)*** | 48 | 47 |
| ***Production (mg)*** | 320 | 130 |

**Tableau V.2 : Paramètres de synthèse – Voie N°I : P3.**

Le produit récupéré est une fois encore le polymère séché qui se dépose sur les barrières de collecte. Le résultat est le même en ayant diminué le débit d'entrainement de l'aérosol pour **P3-B**. Dans les conditions actuelles il n'est pas possible de décomposer les précurseurs. Les polymères se déposent sur les barrières filtrantes de collecte et finissent par les obstruer, obligeant l'arrêt de la synthèse. Le seul phénomène qui semble se produire dans le réacteur de spray-pyrolyse consiste en l'évaporation du solvant. Cette évaporation consomme une grande partie de l'énergie du faisceau laser et refroidit la zone de réaction. Ce phénomène étant combiné aux courts temps de réaction rencontrés en pyrolyse laser, la décomposition des polymères ne peut s'obtenir. Par conséquent, les synthèses **P3-C** et **P3-D** ont été réalisées en préparant une solution du précurseur **P3** dans du THF en lieu et place de l'éthanol (Tableau V.3). En effet ce solvant présente une bonne absorption à 10,6 µm (944 $cm^{-1}$) en raison de la vibration de déformation du cycle aromatique. Il permettra donc d'amplifier l'absorption de l'énergie du rayonnement laser au passage de l'aérosol. Bien que son évaporation continue à refroidir la réaction, cet effet est partiellement compensé par l'absorption supplémentaire qu'il apporte dans le milieu réactionnel.


BY-NC-ND

| *Paramètres de synthèse* | **P3 - C** | **P3 - D** |
|---|---|---|
| ***Puissance laser (W)*** | 1610 | 1870 |
| ***Puissance absorbée (W)*** | 70 | 220 |
| ***Débit gaz porteur (L/min)*** | 1,5 (Argon) | 1,0 (Argon) |
| ***Débit gaz d'absorption (L/min)*** | 0,8 ($C_2H_4$) | |
| ***Durée essai (min)*** | 8 | 47 |
| ***Concentration suspension (g/L)*** | 4,5 | 7,3 |
| ***Production (mg)*** | 0 | 0 |

**Tableau V.3 : Paramètres de synthèse – Voie N° 1 : P3**

Il est possible que dans les conditions de synthèse précédentes (Tableau V.1 et V.2) la zone de réaction soit trop froide, ou que le temps de résidence dans cette zone soit trop court pour permettre de décomposer le polymère, menant à un simple séchage de ce dernier. Il est alors envisagé d'utiliser un gaz d'absorption tel que l'éthylène ($C_2H_4$) afin de renforcer l'absorption de l'énergie du rayonnement laser, ce gaz présentant une absorption plus efficace que $NH_3$. Combinée à l'absorption dans le THF, cela pourrait permettre d'obtenir une température de réaction plus élevée que dans le cas précédent avec $NH_3$. Cependant, le débit volumique d'éthylène utilisé reste faible afin de limiter la teneur en carbone résultant de sa décomposition. [RUD60]. Pour la même raison, la puissance laser est limitée afin d'éviter la formation d'une grande quantité de carbone libre par rapport à la potentielle production de SiC issue du polymère. En conséquence, l'absorption mesurée se retrouve inférieure à celle de **P3-A** et **P3-B**. L'essai **P3-C** a cependant été réalisé dans ces conditions, mais très rapidement les barrières de collecte se sont bouchées, entrainant une hausse brutale de la pression dans le réacteur de synthèse. L'essai a dû être stoppé. En versant du THF sur les barrières de collecte on dissout le dépôt qui les a bouchées et la solution récupérée se teinte de la même couleur que le précurseur **P3** placé dans le pyrosol. Cette fois encore on peut supposer que la température n'était suffisante pour obtenir la décomposition du polymère dans ces conditions de dilution, ce qui a entrainé le simple séchage du polymère provoquant le colmatage des pores des barrières. Ceci était attendu compte tenu de la faible absorption mesurée. Pour l'essai **P3-D**, l'éthylène a donc été retiré,


BY-NC-ND

permettant d'augmenter la puissance laser à 1870 W sans risquer de produire de grandes quantités de carbone libre (conditions identiques à **P3-B** mais sans $NH_3$). Dans ces conditions, l'absorption mesurée grâce au THF est identique à celle enregistrée avec $NH_3$ pour **P3-B**. Aucune poudre n'a été récoltée après 47 minutes d'essai et le piège situé en aval du réacteur s'est rempli de solvant. Un essai complémentaire en ajoutant de l'ammoniac afin d'augmenter encore l'absorption n'a pas pu être réalisé faute de précurseur disponible. Ces essais très préliminaires ne sont donc pas concluants du point de vue de la synthèse des poudres à partir des précurseurs **P2** et **P3**. Néanmoins il est possible d'identifier un verrou technique majeur à partir des paramètres testés. Il est lié à la concentration des précurseurs dans les solutions nébulisées. En effet, l'idéal serait de travailler avec un mélange très concentré, il serait alors possible d'exploiter toute l'énergie du rayonnement laser pour dissocier les molécules organiques. Dans le cas présent, la plupart de l'énergie absorbée ne sert qu'à l'évaporation du solvant. D'autre part, il apparaît que le THF est un solvant compatible avec le procédé de spray pyrolyse puisqu'il absorbe une part du rayonnement IR et se nébulise facilement.

### V.2.2. La mise en forme des précurseurs élaborés selon la voie de synthèse N° II

Il a été constaté que le polycarbosilane élaboré par hydrosilylation présentait une bonne solubilité dans le THF et le toluène, jusqu'à 500 g/L. Il est donc décidé de maintenir les essais dans le THF pour cette série d'expérience. En revanche, le dispositif requiert de travailler avec au moins 200 mL de précurseur dans le pyrosol. Par conséquent, compte tenu de la quantité de polymère disponible, les concentrations en polymère dans l'aérosol sont très réduites (de 35 à 72 g/L). Les conditions opératoires des essais effectués avec le précurseur **P5** sont indiquées dans le Tableau V.4.

Lors de l'essai **P5-A** le gaz absorbant utilisé est l'éthylène. Mais dans ces conditions les barrières de collecte se bouchent très rapidement et une forte hausse de la pression dans le réacteur est constatée. Il est choisi de basculer sur une autre barrière de collecte et d'utiliser de l'ammoniac comme gaz d'absorption **(P5-A')** afin de s'assurer que le colmatage ne provienne pas d'une décomposition partielle de l'éthylène. La barrière de collecte se bouche malgré tout. Après ces essais aucune poudre n'est synthétisée. Les conditions testées ne permettent donc pas de transmettre suffisamment d'énergie au précurseur pour le décomposer, il est simplement séché puis se dépose sur les barrières de collecte et les obstrue.


BY-NC-ND

| *Paramètres de synthèse* | **P5-A** | **P5 – A'** | **P5 - B** | **P5-C** |
|---|---|---|---|---|
| ***Puissance laser (W)*** | 1630 | 1630 | 1610 | 1600 |
| ***Puissance absorbée (W)*** | 40 | 200 | Jusqu'à. 300 | Jusqu'à 370 |
| ***Débit gaz porteur (L/min)*** | 1,1 (Argon) | 1,1 (Argon) | 1,1 (Argon) | 0,5 (Argon) |
| ***Débit gaz d'absorption (L/min)*** | 0,5 ($C_2H_4$) | 1,6 ($NH_3$) | De 0,6 à 3,2 ($NH_3$) | De 0,9 à 3,2 ($NH_3$) |
| ***Durée essai (min)*** | 28 min. | 20 min. | 38 min. | 39 min. |
| ***Concentration suspension (g/L)*** | 35 | 35 | 38 | 72 |
| ***Production (mg)*** | 0 | 0 | 41 | 131 |

**Tableau V.4 : Paramètres de synthèses – Voie N°II : P5**

Pour les deux essais suivants, il est choisi de conserver $NH_3$ comme gaz absorbant. L'éthylène est abandonné car si le débit de $C_2H_4$ est augmenté il y a un risque de générer beaucoup de carbone, et le produit de la décomposition du précurseur **P5** ne serait pas décelable en raison des concentrations utilisées. En revanche, le débit de $NH_3$ a été progressivement augmenté de 0,6 L/min à 3,2 L/min pour améliorer l'absorption de puissance. La comparaison des essais **P5-B** et **P5-C** permet de mettre en lumière les paramètres qui peuvent le plus influencer la décomposition du précurseur. D'une part, un débit réduit de gaz porteur permet d'allonger le temps d'interaction entre l'aérosol et le faisceau laser. D'autre part, la concentration de polymère dans la solution nébulisée est la plus élevée, par conséquent les interactions entre le précurseur et le faisceau laser peuvent être favorisées. Les 131 mg de produit collectés lors de la synthèse **P5-C** présentent une différence majeure par rapport aux produits récoltés précédemment, dans la mesure où ils ne sont pas solubles dans le THF. Cette observation laisse penser qu'il ne s'agit cette fois pas seulement du séchage du polymère. En revanche, l'observation MET couplée à la diffraction des électrons indique qu'il s'agit d'un matériau non-cristallisé présentant une morphologie très mal définie. Il pourrait donc s'agir d'un composé intermédiaire résultant d'un début de structuration du polymère. La très faible quantité de poudre récoltée n'ayant pas permis d'effectuer davantage d'analyses, il n'est pour le moment pas possible d'identifier plus précisément le matériau obtenu. Des synthèses complémentaires partant des conditions de **P5-C** semblent donc intéressantes à mener.


BY-NC-ND

## Conclusion et perspectives

La synthèse de poudres par le procédé de spray pyrolyse laser n'a pas fonctionné, le verrou principal apparu au cours des essais décrits précédemment reste la faible concentration des solutions nébulisées. Les problèmes survenus lors de la synthèse du précurseur **P4** ont empêché l'utilisation de ce précurseur dont il est possible de contrôler la viscosité. Concernant le précurseur **P5** la limite vient du générateur d'aérosol utilisé. Il faudrait pouvoir travailler soit avec des plus faibles volumes de solution que l'on pourrait concentrer fortement (avec toutefois une limite sur la viscosité finale utilisable dans le pyrosol), soit synthétiser de grandes quantités de polymères. Les synthèses actuelles doivent en effet débuter avec un volume de 200 à 300 mL de solution afin de recouvrir le serpentin de refroidissement, pour n'obtenir au final qu'un volume entraîné de 50 mL d'aérosol. Cette contrainte matérielle diminue donc grandement la concentration de précurseur entrainée dans la zone de réaction et le rendement de la synthèse.

Des solutions visant à augmenter le temps de résidence dans la zone de réaction peuvent également être envisagées, comme l'utilisation de buses d'injection de plus grand diamètre ou la défocalisation du laser.

Il est envisagé de pouvoir travailler avec un système d'entrainement de précurseur à buse pneumatique (spray). L'utilisation de solutions plus visqueuses serait envisageable, en travaillant sur de petits volumes. Cela permettrait d'entrainer le polymère multiéléments **P6** dont la solubilité est trop faible pour préparer des solutions compatibles avec le générateur d'aérosol actuel.

L'utilisation d'un dispositif de spray pyrolyse classique (Figure V.4) constitue une solution envisageable pour permettre la décomposition des précurseurs. L'apport d'énergie n'étant plus lié à l'absorption de l'énergie du rayonnement laser, il est possible de s'affranchir de gaz absorbants tels que l'éthylène ou l'ammoniac pouvant altérer la composition des poudres composites. De plus le temps de parcours dans la zone de réaction est plus long qu'en spray pyrolyse laser et peut permettre la structuration du précurseur.


BY-NC-ND

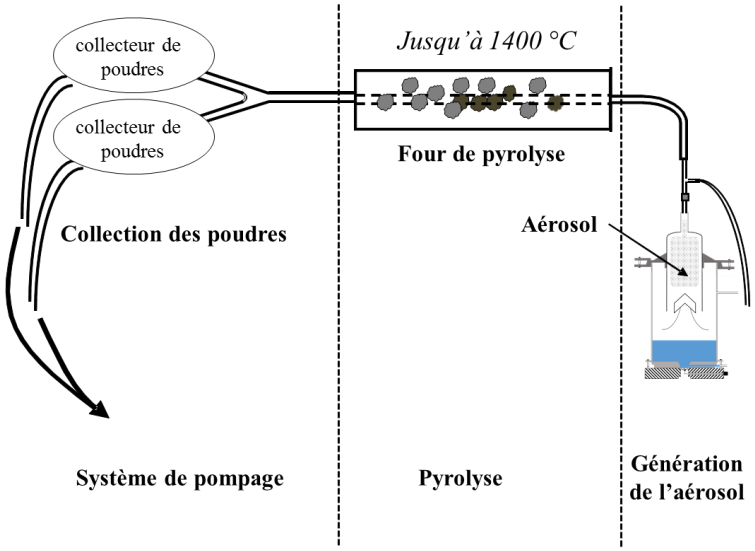



**Figure V.4 : Dispositif de spray pyrolyse en four tubulaire horizontal.**


BY-NC-ND

BY-NC-ND

BY-NC-ND

# Conclusion générale


BY-NC-ND

BY-NC-ND

Ce travail avait pour objectif l'élaboration de précurseurs organométalliques dans le système Si/Zr/C. Ces précurseurs ont pour vocation à être mis en forme puis traités thermiquement afin d'aboutir à des matériaux composites SiC/ZrC denses et de microstructure homogène. Pour cela, plusieurs voies de synthèse des polymères ont été étudiées. Puis une étude en température a permis de proposer des mécanismes de céramisation des précurseurs, avant que des essais préliminaires de mise en forme des poudres dans le système Si/Zr/C par spray pyrolyse laser ne soient réalisés.

L'élaboration des précurseurs a débuté par une première partie consacrée à l'obtention de polymères synthétisés par une réaction de chimie click, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal, catalysée par le cuivre (I) (CuAAC). Dans un premier temps, des polycarbosilanes ont été élaborés. Concernant les monomères retenus, il s'agit d'une part de Bis(Azidométhyl)DiméthylSilane, vecteur de silicium et porteur de deux fonctions azotures. Sa polymérisation avec un hydrocarbure commercial, le 1,4-diéthynylbenzène a permis de synthétiser un polycarbosilane de structure linéaire, tandis qu'une polymérisation en présence de tripropargylamine a abouti à un polymère d'architecture hyperbranchée. Ces précurseurs ont notamment été caractérisés par des techniques de spectroscopie IR et de RMN, révélant la formation du lien triazole. Ce lien était recherché car il est stable vis-à-vis de l'hydrolyse acide ou basique et subsiste dans des conditions oxydantes ou réductrices. De ce fait, il confère une bonne stabilité aux polymères. Il est à noter que le précurseur hyperbranché présente le meilleur rendement de synthèse. Par conséquent, ce polymère hyperbranché a servi à l'incorporation du zirconium. Ainsi, un premier polymère multiélément dans le système Si/Zr/C a été obtenu par une réaction « one pot » entre tous les monomères, dont le dichlorure de bis(cyclopentadiényl)zirconium (IV). Sur la base des analyses par spectroscopies IR et de RMN, deux architectures ont été proposées afin de présenter l'incorporation probable du zirconium dans le réseau polymérique.

Cependant ces polymères ont une faible solubilité dans les solvants organiques. Cette caractéristique peut être un obstacle à leur mise en forme, notamment par spray pyrolyse. Cela nous a conduit à optimiser les synthèses en s'affranchissant de l'utilisation du catalyseur de cuivre (I), mais en activant la réaction thermiquement. Aussi, une étude « *in situ* » de la polymérisation du polycarbosilane hyperbranché a été effectuée à l'aide d'un appareillage couplant un spectromètre IR et un rhéomètre. Des conditions de synthèse optimisées, permettant de limiter l'augmentation de la viscosité du polymère tout en s'assurant de la réussite de la


BY-NC-ND

polymérisation, ont pu être identifiées. Néanmoins, un risque chimique a été révélé au cours de cette étude puisque les réactions de chimie click proposées présentent un risque de détonation. Par sécurité, il a été choisi de s'orienter vers une autre voie de synthèse, l'hydrosilylation.

Ainsi, la deuxième partie de cette étude de la synthèse des précurseurs organométalliques a porté sur la réaction entre du diphénylsilane et le 1,4-diéthynylbenzène, précédemment utilisés. Un polymère d'architecture linéaire a été identifié par les différentes techniques de spectroscopie. Par ailleurs, ce polymère présente une bonne solubilité et des mesures des masses molaires ont révélé que la polymérisation mise en jeu était une polymérisation dite « vivante », *i.e.* qu'il est possible que des recombinaisons interviennent entre macromolécules. Par la suite, une copolymérisation des deux derniers monomères avec un troisième réactif, le dihydrure de bis(cyclopentadiényl)zirconium (IV) a été testée avec succès, permettant d'aboutir à un second polymère multiélément dans le système Si/Zr/C.

Le second axe fort de ces travaux de thèse a consisté en l'étude du comportement thermique de ces différents précurseurs. Des analyses thermiques ont révélé que les précurseurs obtenus par hydrosilylation avaient les meilleurs rendements céramiques, de l'ordre de 62 %m. La comparaison des résultats obtenus pour les polymères synthétisés par la réaction de chimie click permet d'évaluer l'influence de l'architecture des polymères sur leur rendement céramique. Ainsi, ce sont les polymères hyperbranchés qui ont montré les meilleurs rendements céramiques, de l'ordre de 58 %m., soit 22 points de plus que le polymère linéaire. La comparaison des données expérimentales avec la littérature a permis d'identifier les mécanismes de céramisation des polymères. D'un point de vue général, les liaisons les plus faibles telles que les liaisons C-N et Si-C du réseau polymérique, sont susceptibles d'être déstabilisées en premier. Puis à plus haute température les cycles aromatiques présents dans les motifs des polymères peuvent se décomposer, et se recombiner en espèces gazeuses comme du méthane s'il s'agit de phényles, ou en $N_{2(g)}$ pour les liens triazoles. De plus, il s'avère que la présence du zirconium modifie le comportement thermique des précurseurs. D'une part, les polymères multiéléments ont présenté des pertes de masse continues au cours des traitements thermiques, alors que les polycarbosilanes sont caractérisés par des pertes de masse par paliers. D'autre part, il a été observé que la transition inorganique/organique des polymères multiéléments s'opère à plus basse température que celle des polycarbosilanes. Cette observation laisse supposer que le zirconium agit comme un élément structurant, permettant d'accéder à une phase céramique à plus basse température.


BY-NC-ND

Les traitements thermiques à 1400 °C par pyrolyse en four tubulaire ont permis l'élaboration de matériaux caractérisés par diffraction des rayons X, et le cas échéant par microscopie électronique à balayage ou en transmission. Chacun des résidus de pyrolyse est constitué de carbure de silicium, de variété β-SiC. Du carbone libre, sous forme graphite est observé après décomposition thermique des polycarbosilanes. Cependant, cette phase de carbone libre est absente des poudres composites SiC/ZrC. Cette observation laisse supposer que le carbone réagit avec le zirconium présent dans la structure du polymère. Enfin, une analyse semi-quantitative par DRX sur le résidu du polymère obtenu par la voie d'hydrosilylation indique que le composite est constituée de 61 %m. de ZrC, et de 39 %m. de SiC. Il pourra cependant être envisagé de moduler cette composition en modifiant les quantités de monomères lors de la synthèse du polymère.

Enfin, une étude exploratoire sur l'élaboration de poudres fines issues de la voie PDC par spray pyrolyse laser a été menée à l'aide du dispositif présent au CEA de Saclay. Il a été recherché les conditions optimales permettant la décomposition des précurseurs. Si la décomposition des différents polymères n'a pas été réalisée au moyen de ce procédé, ces essais préliminaires ont néanmoins permis de dégager les pistes principales restant à suivre pour aboutir à cet objectif. Il apparait ainsi que l'utilisation du tétrahydrofurane soit à privilégier pour la préparation des solutions de précurseurs. D'une part, il permet une bonne solubilisation des polymères, aboutissant à la génération d'aérosol denses, et d'autre part, ce solvant contribue à l'absorption du faisceau laser. Il contribue ainsi à augmenter la température de réaction, en complément à l'autre gaz sensibilisateur (ammoniac ou éthylène). En vue de structurer le polymère en poudre céramique, cette augmentation de température sera avantageusement complétée d'un allongement des temps de résidence, en travaillant par exemple sur les débits gazeux ou les diamètres d'injecteurs. L'autre verrou restant à lever concerne les faibles concentrations de précurseurs dans les solutions entrainées dans la zone de réaction, l'évaporation du solvant menant à un abaissement trop important de la température du milieu réactionnel.

Les synthèses par chimie click et par hydrosilylation permettent la création de réseaux polymériques dans lequel il est possible d'incorporer l'élément zirconium. Par conséquent, cette voie de synthèse de précurseurs organométalliques est prometteuse afin d'élaborer des


BY-NC-ND

matériaux composites SiC/ZrC. Les essais de traitement thermique par pyrolyse en four tubulaire ont permis d'identifier une bonne homogénéité de la répartition des phases SiC et ZrC à l'échelle atomique. Alors que les précurseurs de type polycarbosilane présentaient une forte proportion de carbone, l'ajout du zirconium dans la structure des polymères semble permettre de diminuer cette phase de carbone libre au profit de la formation de ZrC.

La poursuite de ce travail requiert dans un premier temps de contourner le verrou technologique repéré lors des essais de spray pyrolyse laser concernant la concentration des solutions. L'utilisation d'un nouveau système d'entrainement de précurseur à buse pneumatique (spray) permettrait de travailler avec de plus petits volumes de précurseur plus concentrés. Dans un second temps, il faudra envisager de moduler la composition des composites en modifiant les équivalences entre les monomères organosiliciés et ceux vecteurs du zirconium. Ainsi, l'approche PDC permettra de générer des polymères dont il sera possible de contrôler à la fois le comportement rhéologique et la composition chimique. Ces modifications permettront d'obtenir des précurseurs de matériaux variés, comme des céramiques à gradient de porosité, en fonction des groupements volatiles présents dans l'architecture du polymère. De plus, cette ouverture permet d'envisager l'utilisation d'autres réactifs afin de modifier le rapport Si : Zr : C, et limiter la formation de carbone libre après traitement thermique. Enfin, afin de pouvoir proposer des matériaux composites pour divers champs d'applications, l'incorporation dans les polymères d'éléments métalliques comme le titane et l'hafnium devra être envisagée. Enfin, il faudra consacrer une étude au comportement de ces précurseurs lors d'étapes ultimes de consolidation, afin d'évaluer si des additifs de frittages sont nécessaires pour permettre le frittage de ces céramiques.


BY-NC-ND

# Références bibliographiques


BY-NC-ND

BY-NC-ND

[AVG95] A. I. Avgustinik, O. A. Golikova, L. V. Kudryasheva, et S. S. Ordan'yan, « Regularities in the Variation of the Electrophysical Properties of Solid-Solution Alloys of Some Carbides of Transition Metals of Groups IV and V », *Refractory Carbides*, Springer, p. 261–268, 1995

[AVV06] B. Avvaru, M. N. Patil, P. R. Gogate, et A. B. Pandit, « Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties », *Ultrasonics*, vol. 44, nº 2, p. 146‑158, févr. 2006.

[BAL10] M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, et F. Audubert, « High temperature oxidation of SiC under helium with low oxygen partial pressure », *ECS Transactions*, vol. 25, nº 25, p. 123–131, 2010.

[BAL92] M. Balat, G. Flamant, G. Male, et G. Pichelin, « Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen », *Journal of Material Sciences*, vol. 27, nº 3, p. 697-703, févr. 1992.

[BAL96] M. J. H. Balat, « Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, nº 1, p. 55‑62, 1996.

[BAL99] P. Baldus, M. Jansen, et D. Sporn, « Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications », *Science*, vol. 285, nº 5428, p. 699‑703, juill. 1999.

[BAN06] N. P. Bansal, *Handbook of Ceramic Composites*. Springer Science & Business Media, 2006.

[BAR73] V. M. Baranov, V. I. Knyazev, et O. S. Korostin, « The temperature dependence of the elastic constants of nonstoichiometric zirconium carbides », *Strength of Materials*, vol. 5, nº 9, p. 1074–1077, 1973.

[BAR86] P. Barnier et F. Thévenot, « Synthesis and hot-pressing of single-phase ZrC x O y and two-phase ZrCxOyZrO2 materials », *International journal of high technology ceramics*, vol. 2, nº 4, p. 291–307, 1986.

[BESS10] C. Besset, S. Binauld, M. Ibert, P. Fuertes, J.-P. Pascault, E. Fleury, J. Bernard, et E. Drockenmuller, « Copper-Catalyzed vs Thermal Step Growth Polymerization of Starch-Derived α-Azide−ω-Alkyne Dianhydrohexitol Stereoisomers: To Click or Not To Click? », *Macromolecules*, vol. 43, nº 1, p. 17−19, janv. 2010.

[BIN07] W. H. Binder et R. Sachsenhofer, « 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, nº 1, p. 15−54, janv. 2007.



BY-NC-ND

[BIN08-a] W. H. Binder et R. Sachsenhofer, « 'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update », *Macromolecular Rapid Communications.*, vol. 29, nº 12‑13, p. 952‑981, juill. 2008.

[BIN08-b] S. Binauld, F. Boisson, T. Hamaide, J.-P. Pascault, E. Drockenmuller, et E. Fleury, « Kinetic study of copper(I)-catalyzed click chemistry step-growth polymerization », *Journal of. Polymer Sciences Part A Polymer Chemistry.*, vol. 46, nº 16, p. 5506‑5517, août 2008.

[BOR08] E. Borsella, S. Botti, L. Caneve, L. De Dominicis, et R. Fantoni, « IR multiple-photon excitation of polyatomic molecules: a route towards nanostructures », *Physica Scripta*, vol. 78, nº 5, p. 058112, 2008.

[BOU91] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthioux, et A. Oberlin, « Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material », *Jounal of Material Sciences*, vol. 26, nº 5, p. 1333‑1345, janv. 1991.

[BOU13] F. Bouzat, S. Foucaud, Y. Leconte, A. Maître, et R. Lucas, « From click to ceramic: An efficient way to generate multielement Si/Zr/C clicked-polymer-derived ceramics (cPDC) », *Materials Letters*, vol. 106, p. 337‑340, 2013.

[BOU15] F. Bouzat, G. Darsy, S. Foucaud, R. Lucas, « Group (4) metal containing polymers : an overview », *Polymer Reviews*, 2015

[BRO66] H. L. Brown, P. E. Armstrong, et C. P. Kempter, « Elastic properties of some polycrystalline transition-metal monocarbides », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, nº 2, p. 547–549, 1966.

[BUL83] R. E. Bullock et J. L. Kaae, « Performance of coated UO2 particles gettered with ZrC », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 115, nº 1, p. 69‑83, mars 1983.

[BUR69] A. L. Burykina et T. M. Evtushok, « Reaction of graphite and pyrographite with titanium and zirconium nitrides », *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 8, nº 5, p. 380‑385, mai 1969.

[CAI09] J. M. A. Caiut, J. Dexpert-Ghys, Y. Kihn, M. Vérelst, H. Dexpert, S. J. L. Ribeiro, et Y. Messaddeq, « Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis », *Powder Technology*, vol. 190, nº 1‑2, p. 95‑98, mars 2009.



BY-NC-ND

[CAI13] T. Cai, W.-F. Qiu, D. Liu, W.-J. Han, L. Ye, A.-J. Zhao, et T. Zhao, « Synthesis of soluble poly-yne polymers containing zirconium and silicon and corresponding conversion to nanosized ZrC/SiC composite ceramics », *Dalton Transactions*, vol. 42, n° 12, p. 4285, 2013.

[CAU87] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, J. Paris, et S. Tistchenko, « Laser synthesis of ultrafine powders », *Ceramics International*, vol. 13, n° 1, p. 13‑17, 1987.

[CHA65] A. J. Chalk et J. F. Harrod, « Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes1 », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, n° 1, p. 16‑21, janv. 1965.

[CHA66] R. Chang et L. J. Graham, « Low-temperature elastic properties of ZrC and TiC », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n° 10, p. 3778–3783, 1966.

[CHI77] J. Chin et T. Ohkawa, « In Situ Regeneration of Fusion Reactor First Walls », *NT*, vol. 32, n° 2, p. 115‑124, févr. 1977.

[CHI97] B.-S. Chiou et S. A. Khan, « Real-Time FTIR and in Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-ene Polymers », *Macromolecules*, vol. 30, n° 23, p. 7322‑7328, nov. 1997.

[COL05] H. Colder, R. Rizk, M. Morales, P. Marie, J. Vicens, et I. Vickridge, « Influence of substrate temperature on growth of nanocrystalline silicon carbide by reactive magnetron sputtering », *Journal of applied physics*, vol. 98, n° 2, p. 024313, 2005.

[COL10] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, et G. D. Sorarù, « Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 7, p. 1805‑1837, juill. 2010.

[CON75] K. Constant, R. Kieffer, et P. Ettmayer, « Über das pseudoternäre System "ZrO"-ZrN- ZrC », *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, vol. 106, n° 4, p. 823–832, 1975.

[CRU99] J. Cruz Fernandes, P. M. Amaral, L. Guerra Rosa, D. Martínez, J. Rodríguez, et N. Shohoji, « X-ray diffraction characterisation of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 17, n° 6, p. 437‑443, nov. 1999.

[DAN81] S. C. Danforth, F. Van Gieson, J. S. Haggerty, et I. Kohatsu, « Laser induced controlled nucleation and growth process for large grained polycrystalline silicon. », *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1981, vol. 1, p. 443‑448.



BY-NC-ND

[DAU03] T. L. Daulton, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, S. Messenger, F. J. Stadermann, et S. Amari, « Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, n° 24, p. 4743‑4767, déc. 2003.

[DAV13] J. David, « Étude des mécanismes de réduction carbothermique d'oxydes métalliques du groupe IV par MET: Apport de précurseurs de type polymères de coordination », *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, 2013.

[DOL60] R. T. Dolloff et R. V. Sara, « Research study to determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures.» *Wright Air Development Division, Air Research and Development Command, United States Air Force*, 1960.

[DOM12] D. Dompoint, « Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X », *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, 2012

[ECK08] J. Eck, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, E. Bêche, et F. Audubert, « Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 15, p. 2995‑3004, nov. 2008.

[ELL58] R. O. Elliott et C. P. Kempter, « Thermal expansion of some transition metal carbides », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, n° 5, p. 630–631, 1958.

[FAH07] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, et J. A. Zaykoski, « Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 5, p. 1347‑1364, mai 2007.

[FIN05-a] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, et M. G. Finn, « Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 15, p. 2210‑2215, avr. 2005.

[FIN05-b] S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, et M. G. Finn, « Head-to-Tail Peptide Cyclodimerization by Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 15, p. 2215‑2220, avr. 2005.

[FLO41-a] P. J. Flory, « Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1 », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, n° 11, p. 3083-3090, nov. 1941.

[FLO41-b] P. J. Flory, « Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Trifunctional Branching Units », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, n° 11, p. 3091‑3096, nov. 1941.



BY-NC-ND

[FLO41-c] P. J. Flory, « Molecular size distribution in three dimensional polymers. III. Tetrafunctional branching units », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, nº 11, p. 3096−3100, 1941.

[FÖR96] J. Förster, T. Hagen, M. von Hoesslin, et J. Uhlenbusch, « Infrared absorption of silane, ammonia, acetylene and diborane in the range of the CO2 laser emission lines: Measurements and modelling », *Journal of Applied and Physics, part B*, vol. 62, nº 3, p. 263−272, mars 1996.

[FUN93] O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, et T. Isoda, « Synthesis of a polyborosilazane and its conversion into inorganic compounds », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 3, p. 717–723, 1993.

[GAN08] F. Ganachaud, S. Boileau, et B. Boury, *Silicon Based Polymers*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008.

[GEN10] M. Gendre, « Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage“ flash” de l’oxycarbure de zirconium », *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, 2010.

[GEN11] M. Gendre, A. Maître, et G. Trolliard, « Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrCxOy) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, nº 13, p. 2377–2385, 2011.

[GLÖ12] A. Glöckner et M. Tamm, « The organometallic chemistry of cycloheptatrienyl zirconium complexes », *Chemical Society Reviews*, vol. 42, nº 1, p. 128‑142, déc. 2012.

[GON92] K. E. Gonsalves, P. R. Strutt, T. D. Xiao, et P. G. Klemens, « Synthesis of Si(C, N) nanoparticles by rapid laser polycondensation/crosslinking reactions of an organosilazane precursor », *J Mater Sci*, vol. 27, nº 12, p. 3231‑3238, juin 1992.

[GRE00] P. Greil, « Polymer Derived Engineering Ceramics », *Advanced Engineering Material.*, vol. 2, nº 6, p. 339‑348, juin 2000.

[GUL72] E. A. Gulbransen et S. A. Jansson, « The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide », *Oxidation of Metals*, vol. 4, nº 3, p. 181‑201, sept. 1972.

[HAR13] B. Harder, N. Jacobson, et D. Myers, « Oxidation Transitions for SiC Part II. Passive-to-Active Transitions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, nº 2, p. 606‑612, févr. 2013.


BY-NC-ND

[HAR87] J. S. Hartman, M. F. Richardson, B. L. Sherriff, et B. G. Winsborrow, « Magic angle spinning NMR studies of silicon carbide: polytypes, impurities, and highly inefficient spin-lattice relaxation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, n° 20, p. 6059‑6067, sept. 1987.

[HEL04] B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, et J. M. J. Fréchet, « Dendronized linear polymers via "click chemistry" », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 46, p. 15020‑15021, 2004.

[HER94] N. Herlin, M. Luce, E. Musset, et M. Cauchetier, « Synthesis and characterization of nanocomposite Si/C/N powders by laser spray pyrolysis of hexamethyldisilazane », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 13, n° 4, p. 285‑291, 1994.

[HEU90] A. H. Heuer et V. L. K. Lou, « Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 10, p. 2789‑2803, oct. 1990.

[HIN13] T. Hinoki, Y. Katoh, L. L. Snead, H.-C. Jung, K. Ozawa, H. Katsui, Z.-H. Zhong, S. Kondo, Y.-H. Park, C. Shih, C. M. Parish, R. A. Meisner, et A. Hasegawa, « Silicon Carbide and Silicon Carbide Composites for Fusion Reactor Application », *Materials Transactions*, vol. 54, n° 4, p. 472‑476, 2013.

[HIN76] J. W. Hinze et H. C. Graham, « The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 1066‑1073, janv. 1976.

[HOL86] H. Holleck, « Material selection for hard coatings », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, n° 6, p. 2661‑2669, nov. 1986.

[HOU64] C. R. Houska, « Thermal expansion and atomic vibration amplitudes for TiC, TiN, ZrC, ZrN, and pure tungsten », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, n° 4, p. 359‑366, avr. 1964.

[HU09] P. Hu, W. Guolin, et Z. Wang, « Oxidation mechanism and resistance of ZrB2–SiC composites », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 11, p. 2724‑2732, nov. 2009.

[HÜB10] E. Hübner, J. Allgaier, M. Meyer, J. Stellbrink, W. Pyckhout-Hintzen, et D. Richter, « Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Nanoparticles Using Anionic Polymerization Techniques », *Macromolecules*, vol. 43, n° 2, p. 856‑867, janv. 2010.



BY-NC-ND

[IKA74] K. Ikawa et K. Iwamoto, « Coating microspheres with zirconium carbide-carbon alloy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 52, n° 1, p. 128–130, 1974.

[JAC10] N. S. Jacobson et D. L. Myers, « Active Oxidation of SiC », *Oxidation of Metals*, vol. 75, n° 1‑2, p. 1‑25, oct. 2010.

[JAC13] N. Jacobson, B. Harder, et D. Myers, « Oxidation Transitions for SiC Part I. Active-to-Passive Transitions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, n° 3, p. 838‑844, 2013.

[JUN10] D. S. Jung, S. B. Park, et Y. C. Kang, « Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application », *Korean Journal of Chemical Engineering.*, vol. 27, n° 6, p. 1621‑1645, nov. 2010.

[KAT13] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, et L. L. Snead, « Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, n° 1‑3, p. 718‑742, oct. 2013.

[KAU77] L. Kaufman, « Proceedings of the fourth calphad meeting Workshop on computer based coupling of thermochemical and phase diagram data held 18–22 August 1975 at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland », *Calphad*, vol. 1, n° 1, p. 7–89, 1977.

[KOL01] H. C. Kolb, M. G. Finn, et K. B. Sharpless, « Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, n° 11, p. 2004‑2021, 2001.

[KUM08] I. Kumar, S. Rana, C. V. Rode, et J. W. Cho, « Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Azides Derived from Amino Acids Using Click Chemistry », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, n° 7, p. 3351‑3356, juill. 2008.

[LAI93] R. M. Laine et F. Babonneau, « Preceramic polymer routes to silicon carbide », *Chemistry of Materials*, vol. 5, n° 3, p. 260‑279, mars 1993.

[LAN91] A. G. Lanin, E. V. Marchev, et S. A. Pritchin, « Non-isothermal sintering parameters and their influence on the structure and properties of zirconium carbide », *Ceramics International*, vol. 17, n° 5, p. 301‑307, 1991.

[LEC08] Y. Leconte, M. Leparoux, X. Portier, et N. Herlin-Boime, « Controlled synthesis of β-SiC nanopowders with variable stoichiometry using inductively coupled plasma », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 28, n° 2, p. 233–248, 2008.



BY-NC-ND

[LEV65] L. S. Levinson, « High-Temperature Heat Contents of TiC and ZrC », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, nº 8, p. 2891–2892, 1965.

[LEW91] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, et P. E. Donahue, « Platinum-catalyzed hydrosilylation of alkynes », *Organometallics*, vol. 10, nº 10, p. 3750‑3759, oct. 1991.

[LI05] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, et A. Adronov, « Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Well-Defined Polystyrene by "Click" Coupling », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, nº 41, p. 14518‑14524, oct. 2005.

[LI08-a] H. Li, L. Zhang, L. Cheng, Y. Wang, Z. Yu, M. Huang, H. Tu, et H. Xia, « Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, nº 4, p. 887‑891, 2008.

[LI08-b] H. Li, L. Zhang, L. Cheng, Z. Yu, M. Huang, H. Tu, et H. Xia, « Effect of curing and pyrolysis processing on the ceramic yield of a highly branched polycarbosilane », *Journal of Material Sciences*, vol. 44, nº 3, p. 721‑725, déc. 2008.

[LI09] H. Li, L. Zhang, L. Cheng, et Y. Wang, « Oxidation analysis of 2D C/ZrC–SiC composites with different coating structures in CH4 combustion gas environment », *Ceramics International*, vol. 35, nº 6, p. 2277‑2282, août 2009.

[LIU03] L.-H. Liu, C.-J. Liu, S.-Y. Yang, Z.-J. Zhang, W. Gao, et Z.-M. Xie, « Synthesis of organometallic precursors for Si/Zr/C/N-based ceramics », *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, vol. 21, nº 1, p. 99‑101, 2003.

[LUO07] Y.-R. Luo, « Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies», CRC Press, 2007.

[LUT08] J.-F. Lutz et Z. Zarafshani, « Efficient construction of therapeutics, bioconjugates, biomaterials and bioactive surfaces using azide–alkyne "click" chemistry », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, nº 9, p. 958‑970, juin 2008.

[LY01] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, et F. Heatley, « Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products », *Journal of Materials Science*, vol. 36, nº 16, p. 4037‑4043, août 2001.

[MA09] B. Ma, X. Zhang, J. Han, et W. Han, « Fabrication of hot-pressed ZrC-based composites », *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, vol. 223, nº 8, p. 1153‑1157, déc. 2009.



BY-NC-ND

[MA14] Y. Ma, Q. Li, Z. Wang, G. Shi, L. Liu, et C. Wu, « Fabrication and properties of ZrB2-SiC and ZrC-SiC composites by spark plasma sintering », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 122, nº 1426, p. 517‑519, 2014.

[MAD09] A. R. Maddocks, D. J. Cassidy, A. S. Jones, et A. T. Harris, « Synthesis of nanoporous silicon carbide via the preceramic polymer route », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, nº 2‑3, p. 861‑867, févr. 2009.

[MAI97] A. Maitre et P. Lefort, « Solid state reaction of zirconia with carbon », *Solid State Ionics*, vol. 104, nº 1‑2, p. 109‑122, déc. 1997.

[MAS06] H. Maskrot, N. Herlin-Boime, Y. Leconte, K. Jursikova, C. Reynaud, et J. Vicens, « Blue TiO_{2 -x}/SiO2 nanoparticles by laser pyrolysis », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, nº 3‑4, p. 351‑360, mai 2006.

[MEL08] M. Meldal et C. W. Tornøe, « Cu-Catalyzed Azide−Alkyne Cycloaddition », *Chemical Reviews*, vol. 108, nº 8, p. 2952‑3015, août 2008.

[MESS93] G. L. Messing, S.-C. Zhang, et G. V. Jayanthi, « Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 11, p. 2707‑2726, nov. 1993.

[MIE84] D. M. Mieskowski, T. E. Mitchell, et A. H. Heuer, « Bubble Formation in Oxide Scales on SiC », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, nº 1, p. C‑17, 1984.

[MOC93] D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain, C. Richard, J. P. Pillot, J. Dunogues, C. Gerardin, et F. Taulelle, « Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors », *Journal of Materials Science*, vol. 28, nº 10, p. 2615‑2631, janv. 1993.

[MOR70] B. H. Morrison et L. L. Sturgess, « Thermal diffusivity and conductivity of ZRC and NBC from 100 to 2500 K », *Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires*, vol. 7, nº 4, p. 351–358, 1970.

[MÜL03] A. Müller, N. Herlin-Boime, F. Ténégal, X. Armand, F. Berger, A. M. Flank, R. Dez, K. Müller, J. Bill, et F. Aldinger, « Comparison of Si/C/N pre-ceramics obtained by laser pyrolysis or furnace thermolysis », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, nº 1, p. 37‑46, janv. 2003.

[MÜN78] W. v. Münch et P. Hoeck, « Silicon carbide bipolar transistor », *Solid-State Electronics*, vol. 21, nº 2, p. 479‑480, févr. 1978.



BY-NC-ND

[NAR95] M. Narisawa, M. Shimoda, K. Okamura, M. Sugimoto, et T. Seguchi, « Reaction Mechanism of the Pyrolysis of Polycarbosilane and Polycarbosilazane as Ceramic Precursors. », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 68, n° 4, p. 1098‑1104, 1995.

[NES70] V. S. Neshpor, G. M. Klimashin, et V. P. Nikitin, « Investigation of the galvanomagnetic and electrical properties of the alloys TiC–TiO, TiN–TiO, TiC–TiN, and ZrC–ZrN », *High Melting Carbides*, Naukova Dumka, p. 169–181, 1970.

[NGU99] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, et I. Manners, « Organometallic polymers with transition metals in the main chain », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 6, p. 1515–1548, 1999.

[NIE13] A. P. Nieder, « Energetic Organo-Silicon Compounds, Silicon Makes the Difference », *Thèse de Doctorat*, Université de Munich, 2013.

[NOM07] N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, et T. Kondo, « Stereoselective Ring-Opening Polymerization of a Racemic Lactide by Using Achiral Salen– and Homosalen–Aluminum Complexes », *Chem. Eur. J.*, vol. 13, n° 16, p. 4433‑4451, mai 2007.

[OIS14] S. S. Oishi, E. C. Botelho, C. K. Luscombe, et M. C. Rezende, « Synthesis and characterization of polyarylacetylene for use in the monolithic vitreous carbon processing », *Polímeros*, vol. 24, n° 5, p. 541‑546, oct. 2014.

[OIJ89] I. Ojima, « The hydrosilylation reaction », *Organic Silicon Compounds Volume 1 and Volume 2 (1989)*, p. 1479–1526, 1989.

[OIJ03] I. Ojima, Z. Li, et J. Zhu, « Recent advances in the hydrosilylation and related reactions », *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Volume 2*, p. 1687–1792, 2003.

[OUE76] A. H. Ouensanga et M. Dode, « Etude thermodynamique et structurale a haute temperature du systeme Zr-CO. Diagramme de phases a 1555° C », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 59, n° 1, p. 49–60, 1976.

[PAL09] T. Palacin, H. L. Khanh, B. Jousselme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi, et S. Campidelli, « Efficient functionalization of carbon nanotubes with porphyrin dendrons via click chemistry », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 42, p. 15394‑15402, oct. 2009.

[PAL11] P. K. B. Palomaki et P. H. Dinolfo, « Structural Analysis of Porphyrin Multilayer Films on ITO Assembled Using Copper(I)-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition by ATR IR », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n° 12, p. 4703‑4713, déc. 2011.



BY-NC-ND

[SIM11] P. Simon, « Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », *Thèse de Doctorat*, Université de Paris 11, 2011.

[PIE96] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.* William Andrew, 1996.

[PIZ14] D. Pizon, L. Charpentier, R. Lucas, S. Foucaud, A. Maître, et M. Balat-Pichelin, « Oxidation behavior of spark plasma sintered ZrC–SiC composites obtained from the polymer-derived ceramics route », *Ceramics International*, vol. 40, n° 3, p. 5025‑5031, avr. 2014.

[POR89] L. Porte et A. Sartre, « Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre », *Journal of Materials Science*, vol. 24, n° 1, p. 271‑275, janv. 1989.

[QIA07] W. M. Qiao, S. Y. Lim, S. H. Yoon, I. Mochida, L. C. Ling, et J. H. Yang, « Synthesis of crystalline SiC nanofiber through the pyrolysis of polycarbomethylsilane coated platelet carbon nanofiber », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 10, p. 4467‑4471, mars 2007.

[QIN08] A. Qin, J. W. Y. Lam, C. K. W. Jim, L. Zhang, J. Yan, M. Häussler, J. Liu, Y. Dong, D. Liang, E. Chen, G. Jia, et B. Z. Tang, « Hyperbranched Polytriazoles: Click Polymerization, Regioisomeric Structure, Light Emission, and Fluorescent Patterning », *Macromolecules*, vol. 41, n° 11, p. 3808‑3822, juin 2008.

[QIN10-a] A. Qin, J. W. Y. Lam, et B. Z. Tang, « Click polymerization », *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n° 7, p. 2522‑2544, 2010.

[QIN10-b] A. Qin, J. W. Y. Lam, et B. Z. Tang, « Click polymerization: Progresses, challenges, and opportunities », *Macromolecules*, vol. 43, n° 21, p. 8693‑8702, 2010.

[RAD70] L. G. Radosevich et W. S. Williams, « Thermal Conductivity of Transition Metal Carbides », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, n° 1, p. 30‑33, janv. 1970.

[RAJ01] R. Rajan et A. B. Pandit, « Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation », *Ultrasonics*, vol. 39, n° 4, p. 235‑255, juin 2001.

[RAM13] K. A. Ramisetty, A. B. Pandit, et P. R. Gogate, « Investigations into ultrasound induced atomization », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, n° 1, p. 254‑264, janv. 2013.



BY-NC-ND

[RAN86] C. L. Randolph et M. S. Wrighton, « Photochemical reactions of (.eta.5-pentamethylcyclopentadienyl)dicarbonyliron alkyl and silyl complexes: reversible ethylene insertion into an iron-silicon bond and implications for the mechanism of transition-metal-catalyzed hydrosilation of alkenes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, nº 12, p. 3366‑3374, juin 1986.

[RIC86] G. W. Rice, « Laser Synthesis of Si/C/N Powders from 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, nº 8, p. C‑183, 1986.

[RIE06] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, et A. Klonczynski, « Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 114, nº 1330, p. 425‑444, 2006.

[ROV02] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, et K. B. Sharpless, « A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, nº 14, p. 2596‑2599, juill. 2002.

[RUD61] A. P. Rudenko, A. A. Balandin, et M. M. Zabolotnaya, « Mechanism of carbon formation in the decomposition of methane, ethane, ethylene and acetylene on silica gel », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 10, nº 6, p. 916‑921, juin 1961.

[SAR65] R. V. Sara, « Phase Equilibria in the System Tungsten—Carbon », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, nº 5, p. 251–257, 1965.

[SCH12] M. Schunack, M. Gragert, D. Döhler, P. Michael, et W. H. Binder, « Low-Temperature Cu(I)-Catalyzed "Click" Reactions for Self-Healing Polymers », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, nº 2, p. 205‑214, janv. 2012.

[SCH76] J. Schwartz et J. A. Labinger, « Hydrozirconation: A New Transition Metal Reagent for Organic Synthesis », *Angewandte Chemie International Edition.*, vol. 15, nº 6, p. 333‑340, juin 1976.

[SCH98] B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, et A. Costecalde, « A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide: Experiments at high temperatures and low total pressures », *Journal of Materials Science*, vol. 33, nº 2, p. 535‑547, janv. 1998.



BY-NC-ND

[SEY90] D. Seyferth et H. Plenio, « Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, nº 7, p. 2131‑2133, juill. 1990.

[SIN76] S. C. Singhal, « Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide », *Journal of Materials Science*, vol. 11, nº 7, p. 1246–1253, 1976.

[SLA65] G. A. Slack et R. I. Scace, « Nitrogen incorporation in SiC », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, nº 2, p. 805–806, 1965.

[SNY89] R. L. Snyder et D. L. Bish, « Quantitative analysis », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 20, nº 1, p. 101‑144, janv. 1989.

[SOR90] G. D. Soraru, F. Babonneau, et J. D. Mackenzie, « Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic », *Journal of Materials Science*, vol. 25, nº 9, p. 3886‑3893, sept. 1990.

[SPE79] J. L. Speier, « Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals », *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 17, 1979, p. 407‑447.

[STO43-a] W. H. Stockmayer, « Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, nº 2, p. 45‑55, févr. 1943.

[STO44] W. H. Stockmayer, « Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 12, nº 4, p. 125‑131, avr. 1944.

[STO73-a] E. K. Storms et P. Wagner, « Thermal Conductivity of Substoichiometric Zrc and Nbc », *High Temperature Science, v. 5, no. 6, pp. 454-462*, déc. 1973.

[STO73-b] E. K. Storms et J. Griffin, « Thermodynamic and phase relationships of the Zr–U–C system », 1973.

[STU04] B. H. Stuart, « Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications ». 2004

[TAY62] R. E. Taylor, « Thermal Conductivity of Zirconium Carbide at High Temperatures », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, nº 7, p. 353‑354, juill. 1962.

[TOR02] C. W. Tornøe, C. Christensen, et M. Meldal, « Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 67, nº 9, p. 3057‑3064, 2002.



BY-NC-ND

[TSU95] M. Tsumura, T. Iwahara, et T. Hirose, « Synthesis and Properties of Polycarbosilanes by Hydrosilylation Polymerization », *Polymers Journal*, vol. 27, n° 10, p. 1048‑1053, oct. 1995.

[TUR63] E. T. Turkdogan, P. Grieveson, et L. S. Darken, « Enhancement of diffusion-limited rates of vaporization of metals », The Journal of Physical Chemistry, vol. 67, n° 8, p. 1647‑1654, 1963.

[TYA06] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik, et R. V. Jasra, « Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol−Gel and Precipitation Techniques », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 25, p. 8643‑8650, 2006.

[TOR66] L. I. van Torne, « Twinning in β –Silicon Carbide », *physica status solidi (b)*, vol. 14, n° 2, p. K123‑K126, janv. 1966.

[VAU90] W. L. Vaughn et H. G. Maahs, « Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 6, p. 1540‑1543, 1990.

[VIG75] J. C. Viguie et J. Spitz, « Chemical vapor deposition at low temperatures », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, n° 4, p. 585–588, 1975.

[WAG58] C. Wagner, « Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures », *Journal of Applied Physics*, vol. 29, n° 9, p. 1295‑1297, sept. 1958.

[WAN07] W. Wang, Z. Jin, T. Xue, G. Yang, et G. Qiao, « Preparation and characterization of SiC nanowires and nanoparticles from filter paper by sol–gel and carbothermal reduction processing », *Journal of Materials Science*, vol. 42, n° 15, p. 6439‑6445, avr. 2007.

[WAN11] Y. Wang, D. Wang, J. Han, et S. Feng, « Facile synthesis of σ–π conjugated organosilicon polymers via Click polymerization », *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 696, n° 9, p. 1874‑1878, mai 2011.

[WAR84] R. Warren et B. Johannesson, « Creation of stable cracks in hardmetals using ‘bridge’indentation », *Powder Metallurgy*, vol. 27, n° 1, p. 25–29, 1984.

[WAT01] K. Watari, « High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 109, n° 1265, p. S7‑S16, 2001.



BY-NC-ND

[WEN14] Q. Wen, Y. Xu, B. Xu, C. Fasel, O. Guillon, G. Buntkowsky, Z. Yu, R. Riedel, et E. Ionescu, « Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfCxN1−x-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites », *Nanoscale*, vol. 6, nº 22, p. 13678‑13689, oct. 2014.

[WIL06] M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, et B. Straumal, « Silicon carbide and diamond for high temperature device applications », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 17, nº 1, p. 1‑25, janv. 2006.

[WU04] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, et V. V. Fokin, « Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 43, nº 30, p. 3928‑3932, 2004.

[WU94] S. Wu et N. Claussen, « Reaction Bonding and Mechanical Properties of Mullite/Silicon Carbide Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, nº 11, p. 2898‑2904, 1994.

[WUC07] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, et I. Talmy, « UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic materials for extreme environment applications », *Electrochemical Society Interface*, vol. 16, nº 4, p. 30‑36, 2007.

[WYN84] K. J. Wynne et R. W. Rice, « Ceramics Via Polymer Pyrolysisdagger », *Annual Review of Materials Science*, vol. 14, nº 1, p. 297‑334, 1984.

[XI14] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, et C. N. Bowman, « Click Chemistry in Materials Science », *Advanced Functional Materials*, vol. 24, nº 18, p. 2572‑2590, mai 2014.

[YAJ76] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, et M. Omori, « Synthesis of Continuous Sic Fibers with High Tensile Strength », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, nº 7‑8, p. 324‑327, juill. 1976.

[YOU08] Y.-Z. You et C.-Y. Pan, « Confined space regulated polymerization », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, nº 5, p. 1730‑1737, mars 2008.

[YU12] Z. Yu, L. Yang, J. Zhan, C. Zhou, H. Min, Q. Zheng, et H. Xia, « Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp 2ZrCl 2 hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, nº 6, p. 1291‑1298, 2012.



BY-NC-ND

[ZHA11-a] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, et Y. Zhou, « Low temperature sintering of ZrC–SiC composite », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, nº 41, p. 9816‑9820, oct. 2011.

[ZHA11-b] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, et Y. Zhou, « Pressureless sintering of ZrC-based ceramics by enhancing powder sinterability », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, nº 4, p. 516‑521, juill. 2011.



BY-NC-ND

# Annexes


BY-NC-ND

BY-NC-ND

## Annexe 1 : Détermination de la quantité de fonctions alcynes terminales dans le mélange de Di- et Tripropargylamine

Le tableau A.1 ci-dessous répertorie les données tirées du spectre de RMN du proton de la Figure III.14.

| *Produit* | *Déplacement chimique (ppm)* | *Intégration* | *Nombre de H équivalents* | *Intégration rapportée à 1H* |
|---|---|---|---|---|
| ***Dipropargylamine*** | 2,61 | 1,00 | 2 **H** | 0,50 |
| ***Tripropargylamine*** | 2,74 | 3,35 | 3 **H** | 1,12 |
| ***Toluène*** | 2,31 | 2,07 | 3 **H** | 0,69 |

**Tableau A.1 : Données tirées du spectre de RMN $^{1}$H de la tripropargylamine.**

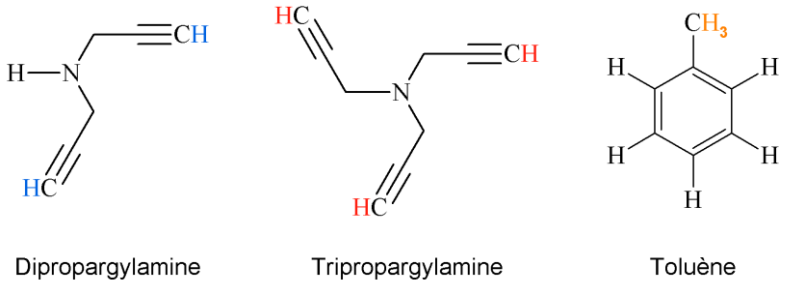



**Figure A.1 : Structure de la dipropargylamine, tripropargylamine et du toluène.**

Le mélange analysé est donc constitué des 3 espèces suivantes : dipropargylamine (Di), tripropargylamine (Tri) et toluène (Tol) (Figure A.1). Par le biais des intégrations il est possible d'exprimer une teneur relative en chaque espèce dans cet échantillon, tel que :

$$\frac{n_{Di}}{n_{Tri}} = \frac{0{,}50}{1{,}12} = 0{,}45$$

$$\frac{n_{Tol}}{n_{Tri}} = \frac{0{,}69}{1{,}12} = 0{,}62$$

La masse totale de l'échantillon ($m_t$) étant la somme des masses des trois composés il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$m_t = m_{Tri} + m_{Di} + m_{Tol} \quad \text{et} \quad n_0 = n_{Tri} + n_{Di} + n_{Tol}$$

$$m_0 = n_{Tri} \times (M_{Tri} + 0{,}45M_{Di} + 0{,}62M_{Tol})$$


BY-NC-ND

$$n_{Tri} = \frac{m_0}{230}$$

où $n_t$ correspond à la quantité de matière totale de l'échantillon, $n_x$ est la quantité d'un composé dans le mélange et $M_x$ est la masse molaire d'un composé dans le mélange, avec x = Di ou Tri ou Tol.

Lors des réactions de chimie click, nous souhaitons élaborer le polymère par la réaction entre les fonctions azotures et les fonctions alcynes terminales. Par conséquent, un tel mélange de dipropargylamine et de tripropargylamine peut être utilisé sans purification, mais en raisonnant sur la quantité totale de fonctions alcynes terminales apportées par les deux composés propargylés (Di + Tri). Avec l'exemple détaillé jusqu'à présent, cette quantité de fonctions alcynes terminales peut se calculer selon l'expression suivante :

$$n_{C\equiv CH} = 3n_{Tri} + 2n_{Di}$$

$$n_{C\equiv CH} = 3\frac{m_0}{230} + 2 \times 0{,}45 \times \frac{m_0}{230}$$


BY-NC-ND

## Annexe 2 : Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

Développée par Rietveld, il s'agit d'une méthode d'affinement de structures cristallines à partir d'un diagramme DRX. Le terme de « *full pattern matching* » est employé pour désigner la méthode qui consiste à faire coïncider l'intégralité du diagramme calculé et affiné avec l'intégralité du diagramme expérimental. Pour cela, il est possible d'affiner les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille et les positions atomiques, ainsi que des paramètres décrivant la forme des raies de diffraction et le fond continu.

Cette méthode peut servir à décrire des échantillons comportant plusieurs phases, dans ce cas le diagramme calculé est une combinaison linéaire des fonctions calculées décrivant chaque phase :

$$I_{tot}(2\theta) = S_1.I_1 + S_2I_2 + \ldots + S_nI_n \qquad \text{Eq. A.2.1}$$

Avec I l'intensité diffractée par les plans (*hkl*) des phases présentes dans le mélange. On définit $I_{hkl}$ par la loi de Bragg :

$$I_{hkl} = \frac{1}{2\mu V_\alpha^2} K m_{hkl} J_{hkl} L_p(\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \qquad \text{Eq. A.2.2 [SNY89]}$$

S correspond au facteur d'échelle des phases 1 à n. Ces facteurs d'échelle sont des paramètres proportionnels à la quantité de chaque phase présente dans le mélange :

$$S_i = \frac{W_\alpha \rho_m K}{V_\alpha^2 \rho_\alpha \mu_m} \qquad \text{Eq. A.2.3 [SNY89]}$$

Où :

- $W_\alpha$ est la fraction pondérale de la phase α ;
- ρ et μ sont, respectivement, la densité et le coefficient d'absorption du mélange (m) ou de la phase (α) ;
- K est une constante instrumentale représentant tous les facteurs géométriques et physiques qui affectent l'intensité diffractée ;
- Vα est le volume de cellule unité de la phase α ;
- $m_{hkl}$ est la multiplicité de la raie ;
- $J_{hkl}$ est le facteur d'orientation préférentielle ;
- $L_p(\theta_{hkl})$ est le facteur de Lorentz-polarisation ;
- $F_{hkl}$ est le facteur de structure.

Cette méthode est donc quantitative si tous les paramètres définissant les structures cristallines présentes dans le mélange sont connus. L'affinement du facteur d'échelle de chaque phase est en effet directement lié aux fractions pondérales des phases présentes dans le mélange.


BY-NC-ND

## *Annexe 2*

Dans le cadre de cette étude, le dosage par méthode Rietveld est réalisé à l'aide du Logiciel TOPAS. La définition des structures cristallines est issue de la bibliographie, plus précisément les travaux de Braekken sur la structure de SiC et de Becker *et al.* sur ZrC. [BRA30], [BEC25]


BY-NC-ND