

**Université de Limoges**

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

**Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)**

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

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par  
**David Lopez Ferber**

Le 18 décembre 2019

**Élaboration et caractérisation de matériaux Si-M-C-N (M = B, Al) et  
application à l'élaboration de fibres céramiques**

Thèse dirigée par Samuel BERNARD

**JURY :**

**Rapporteurs**

M. Thierry CUTARD, Professeur, ICA, Albi

M. François CHEVIRE, Chargé de Recherche CNRS/HDR, ISCR, Rennes

**Examineurs**

Mme. Béragère TOURY-PIERRE, Maître de Conférences, LMI, Villeurbanne

Mme. Christel GERVAIS-STARY, Professeur, LCMCP, Paris

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



## Table des matières

---

Table des matières.....	3
Table des illustrations.....	5
Table des tableaux.....	13
Remerciements.....	16
Introduction générale.....	20
Chapitre I. Étude bibliographique.....	28
I. Introduction.....	28
II. Fibres céramiques : de leur <i>design</i> à leurs applications.....	29
II.1. Utilisation comme agents de renfort dans les matériaux composites.....	30
II.2. Utilisation comme membranes.....	33
II.3. Les méthodes de fabrication des fibres céramiques.....	35
III. Les fibres céramiques non-oxydes par la voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs).....	37
III.1. Principes de la voie PDCs.....	37
III.2. Les fibres céramiques <i>via</i> la voie PDCs.....	40
IV. Les fibres de carbonitride de silicium et de bore (Si-B-C-N).....	59
IV.1. Intérêt d'ajouter du bore à l'échelle moléculaire au système Si-C-N.....	59
IV.2. Les fibres Si-B-C-N.....	60
V. Conclusion.....	68
Références.....	69
Chapitre II. Matériaux et méthodes.....	80
I. Introduction.....	80
II. Matériaux mis en oeuvre.....	80
II.1. Synthèse des polymères précéramiques.....	80
III. Techniques de mise en forme.....	87
III.1. Procédé d'extrusion à l'état fondu et d'étirage-Elaboration de fibres de faible diamètre.....	87
III.2. Procédé d'extrusion-Elaboration de capillaires.....	89
IV. Traitements thermiques.....	90
IV.1. Pyrolyse ( $T_{amb} \rightarrow 1000 \text{ °C}$ ).....	90
IV.2. Traitements à hautes températures ( $T_{amb} \rightarrow 1800 \text{ °C}$ ).....	91
V. Techniques de caractérisations.....	91
V.1. Analyses élémentaires.....	91
V.2. Analyses « carbone ».....	92
V.3. Spectroscopie IRTF.....	92
V.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	92
V.5. Spectroscopie Raman.....	92
V.6. Diffraction des Rayons X (DRX).....	93
V.7. Analyse Thermo-Gravimétrique couplée spectrométrie de Masse (ATG/MS).....	93
V.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	93
V.9. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	93
V.10. Mesures rhéologiques.....	93
V.11. Tests mécaniques.....	94

Chapitre III. Élaboration et caractérisation de fibres comme agents de renfort Si-B-C-N de seconde génération .....	100
I. Introduction .....	100
II. Synthèse optimisée du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ).....	101
II.1. Préambule .....	101
II.2. Synthèse et caractérisation du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ).....	103
II.3. Optimisation de la synthèse du copolymère .....	126
III. Conclusions .....	133
Références .....	134
Chapitre IV. Elaboration et caractérisation de fibres comme capillaires Si-B-C-N.....	140
I. Introduction.....	140
II. Modification chimique du Durazane® 1800 par le BDMS.....	141
II.1. Préambule.....	141
II.1.1. Synthèse et caractérisation des polymères.....	141
II.2. Étude du comportement à haute température (1000 → 1800 °C) .....	154
II.3. Conclusions.....	170
III. Production de capillaires à partir du Durazane® 1800 modifié par du bore.....	171
III.1. Développement des propriétés d'extrusion des polymères .....	171
III.2. Synthèses et caractérisations de précurseurs modifiés par la méthylamine .....	172
III.2.1. Caractérisation spectroscopique.....	172
III.3. Conclusions partielles.....	186
IV. Conclusions.....	186
Références .....	188
Chapitre V. Elaboration et caractérisation de fibres Si-X-C-N (X = B, Al) par modifications chimiques de polysilazanes commerciaux avec des complexes acido-basiques de Lewis ou des composés organométalliques constitués de ligands apportant un caractère plastifiant	196
I. Introduction .....	196
II. Modification du Durazane® 1800 par du Borane Diméthylamine .....	196
II.1. Synthèses des précurseurs .....	196
II.2. Caractérisations spectroscopiques .....	197
II.3. Analyses thermogravimétriques .....	199
II.4. Analyses élémentaires des céramiques.....	201
II.5. Évolution structurale des céramiques à haute température .....	201
II.6. Développement de la filabilité des polymères .....	204
II.7. Conclusion partielle .....	208
III. Modification du Durazane® 1800 par l'alan N-N-Diméthyléthylamine .....	209
III.1. Incorporation d'aluminium au sein de la structure polymérique du Durazane® 1800 .....	209
III.2. Fibres Si-Al-C-N à partir de la modification de Durazane® 1800 par le DMEA .....	230
IV. Conclusions.....	232
Références .....	234
Conclusion générale et perspectives .....	238

## Table des illustrations

Figure I.1. Classification de différents types de fibres selon Krenkel et al. <sup>4</sup> .....	29
Figure I.2. Définition d'une membrane (a) <sup>17</sup> et type de membranes et de substances à séparer (b) <sup>18</sup> .....	34
Figure I.3. Structure symétrique (a) et asymétrique due à l'inversion de phase (b).....	36
Figure I.4. Procédé général d'obtention d'une forme céramique à partir d'un précurseur moléculaire par la voie PDCs .....	38
Figure I.5. Structure moléculaire d'un polysilazane précurseur de céramiques Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et Si/C/N .....	39
Figure I.6. Différents types de polymères précéramiques siliciés <sup>45</sup> .....	39
Figure I.7. Conformation de polymères précéramiques filables vues par Wynne et Rice (a) Polymères linéaires avec possibilités de réactions de réversion, (b) Polymères présentant un réseau tridimensionnel de cycles et (c) Polymères linéaires et comportant des cycles <sup>56</sup> .....	41
Figure I.8. Procédé de filage en fondu <sup>54</sup> .....	42
Figure I.9. Réactions de transamination sur des polysilazanes.....	44
Figure I.10. Réactions de déshydrocouplage sur des polysilazanes.....	44
Figure I.11. Polymérisation de fonctions vinyles sur des polysilazanes .....	44
Figure I.12. Synthèse d'un polycarbosilane selon Yajima et al. <sup>53</sup> .....	47
Figure I.13. Polycarbosilane précurseur de carbure de silicium par Birot et al. <sup>81</sup> .....	48
Figure I.14. Procédé de préparation de fibres céramiques SiC(O) à partir d'un chlorosilane <sup>83</sup> .....	49
Figure I.15. Clichés par microscopie électronique en transmission sur les trois générations de fibres SiC <sup>83</sup> .....	50
Figure I.16. Procédé de production de la troisième génération de fibres de carbure de silicium Tyranno SA <sup>91</sup> .....	51
Figure I.17. Mécanismes à haute température menant aux fibres de carbure de silicium de type Sylramic™ .....	52
Figure I.18. Différentes voies d'accès à des fibres de carbure de silicium selon Ichikawa <sup>83</sup> ..	52
Figure I.19. Procédés d'obtention de fibres céramiques de types nitrure et oxynitrure de silicium à partir de polycarbosilanes traités sous ammoniac.....	53
Figure I.20. Synthèse d'un polycarbosilazane selon Naslain et al. <sup>108</sup> .....	55
Figure I.21. Formule chimique du précurseur précéramique ABSE de Motz et al. <sup>113</sup> .....	56
Figure I.22. Structures chimiques et caractéristiques principales des polysilazanes Durazane® 1033 et 1800 .....	57
Figure I.23. Réticulation chimique de polysilazanes commerciaux par du TBAF et inhibition de la réaction par des fluorures selon Flores et al. <sup>74</sup> .....	57

Figure I.24. Cliché de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une céramique SiBCN contenant des nanocristaux de carbure et nitrure de silicium entourés d'une couche de carbonitride de bore turbostratique <sup>124</sup> .....	60
Figure I.25. Unités polymériques utilisées par Takamizawa pour la synthèse d'un précurseur de fibres de type Si-B-C-N <sup>44,136</sup> .....	61
Figure I.26. Boranes utilisés par Sneddon et al. <sup>138</sup> .....	62
Figure I.27. Synthèse de B-HPZ par Sneddon et al. <sup>138</sup> .....	62
Figure I.28. Fibres SiBCN(O) après pyrolyse à 1200 °C de PIN-HPZ <sup>138</sup> .....	63
Figure I.29. Synthèse d'un polyborocarbosilazane par Jansen <sup>122</sup> .....	64
Figure I.30. Synthèse du TADS précurseur du polyborosilazane de Jansen <sup>140</sup> .....	64
Figure I.31. Fibre Si-B-C-N issue de de la pyrolyse de polyborosilazane par Ji et al. <sup>145</sup> .....	65
Figure I.32. Synthèse du tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane par hydroboration du dichlorométhylvinylsilane <sup>121</sup> .....	66
Figure I.33. Synthèse d'un polyborosilazane par Riedel <sup>121</sup> .....	66
Figure I.34. Synthèse d'un polycarboborosilazane par Bernard par hydroboration de dichlorométhylvinylsilane suivie de l'aminolyse par de la méthylamine du TDSB résultant <sup>133</sup>	67
Figure I.35. Synthèse d'un polycarboborosilazane par couplage d'une étape d'ammonolyse et d'aminolyse du TDSB <sup>64</sup> .....	67
Figure II.1. Rampe vide/argon utilisée pour les synthèses .....	80
Figure II.2. a) Formule chimique du BDMS et b) montage d'hydroboration du DCMVS par du BDMS dans du toluène .....	82
Figure II.3. Réaction d'hydroboration du DCMVS par du borane diméthylsulfide (BDMS) dans du toluène pour former le TDSB .....	82
Figure II.4. Montage classique d'extraction de solvants .....	83
Figure II.5. Synthèse d'un <b>BmCPSX</b> (X = rapport molaire MA/TDSB) par ammonolyse puis aminolyse du TDSB .....	84
Figure II.6. Montages a) d'ammonolyse et b) d'aminolyse .....	84
Figure II.7. Structure chimique du Durazane® 1800 .....	85
Figure II.8. Formule chimique du borane diméthylamine (BDMA) .....	86
Figure II.9. Réticulation chimique du Durazane® 1800 par du TBAF .....	87
Figure II.10. Dispositif de filage en fondu .....	88
Figure II.11. Fibres crues obtenues par filage en fondu sur une bobine récupératrice .....	88
Figure II.12. Module d'extrusion utilisé pour la production de capillaires .....	89
Figure II.13. Thermoconcept ROK 70/500/11 lors d'une pyrolyse sous azote à 1000 °C .....	91
Figure II.14. Four Nabertherm VHT-GR permettant des traitements thermiques jusqu'à 2100 °C .....	91

Figure II.15. Fibre enrésinée sur un cadre de papier a) qui sera découpé et inséré dans le module de test de traction b) .....	94
Figure III.1. Hydroboration du dichlorométhylvinylsilane par Riedel et al. <sup>3,9</sup> .....	101
Figure III.2. Schéma réactionnel de la synthèse du polymère $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ) à partir du DCMVS .....	102
Figure III.3. Schéma réactionnel de la synthèse du polymère $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ ( $C_2H_4 = CH-CH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ) à partir du DCMVS <sup>12</sup> .....	103
Figure III.4. Schéma réactionnel de synthèse du copolymère <b>BmCPS5,3MA</b> ; unités monomères $B(C_2H_4SiCH_3NH)_3$ encadrée en vert <sup>3</sup> et $B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3$ encadrée en rouge <sup>14</sup> .....	104
Figure III.5. Spectre IRTF du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> .....	105
Figure III.6. Spectre <sup>1</sup> H RMN du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> .....	107
Figure III.7. Spectres RMN <sup>11</sup> B du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> enregistré à 11,7 T a) et zoom sur la gamme 10-100 ppm b).....	108
Figure III.8. Spectres RMN du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> : a) <sup>15</sup> N, b) <sup>13</sup> C et c) <sup>29</sup> Si.....	109
Figure III.9. Courbe ATG de <b>BmCPS5.3MA</b> enregistrées sous azote jusqu'à 150 °C.....	110
Figure III.10. Filage du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> a) avant étirage, b) durant le processus de filage et c) fibres crues récupérées sur la bobine collectrice en graphite .....	111
Figure III.11. Clichés de microscopie électronique à balayage des fibres crues dérivées du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> .....	111
Figure III.12. Courbe ATG du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C .....	112
Figure III.13. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> .....	114
Figure III.14. Courbes ATG des échantillons <b>BmCPS5.3MA</b> et <b>BmCPS5.3MANH</b> enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C.....	115
Figure III.15. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG de l'échantillon <b>BmCPS5.3MANH</b> .....	116
Figure III.16. Spectres IRTF des échantillons <b>BmCPS5.3MA</b> , <b>BmCPS5.3NH</b> et <b>BmCPS5.3NH_10</b> .....	117
Figure III.17. Résistance à la traction en fonction la longueur des fibres .....	118
Figure III.18. Morphologie de surface des fibres <b>BmCPS5.3MANH_10</b> (a) et théorie de la surface de fracture (b) <sup>27</sup> .....	118
Figure III.19. Diffractogrammes RX des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_10</b> ), 1400 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_14</b> ), 1500 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_15</b> ) et 1800 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_18</b> ) .....	120
Figure III.20. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_10</b> ), 1400 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_14</b> ), et 1800 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $cm^{-1}$ et b) 200-1000 $cm^{-1}$ .....	121

Figure III.21. Diagramme de phase du système Si-C-N avec a) $C/Si > 1$ et b) $C/Si < 1$ <sup>32</sup> .....	121
Figure III.22 Diagramme de phase du système Si-B-C-N pour différents rapports B/C/Si : a) $B_{50}Si_{24}C_{26}$ , b) $B_1Si_2C_1$ , c) $B_{12}Si_{36}C_{52}$ , d) $B_{65}Si_{30}C_5$ <sup>32</sup> .....	122
Figure III.23. Image de microscopie électronique en transmission d'une céramique Si-B-C-N montrant la ségrégation d'une phase B(C)N le long des cristaux SiC et $Si_3N_4$ <sup>33</sup> .....	123
Figure III.24. Décomposition de $Si_3N_4$ en fonction de la température et de la pression d'azote <sup>32</sup> .....	123
Figure III.25. Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres dérivées du copolymère <b>BmCPS5.3</b> et traitées à 1000 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_10</b> ), 1400 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_14</b> ), 1600 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_16</b> ), 1700 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_17</b> ) et 1800 °C ( <b>BmCPS5.3MANH_18</b> ) .....	124
Figure III.26. Clichés de MET sur l'échantillon <b>BmCPS5.3MANH_18</b> .....	125
Figure III.27. Fibres céramiques SiBCN sur bobine de graphite issues de la réticulation puis de la pyrolyse à 1000 °C sous azote de <b>BmCPS5.3MA</b> .....	126
Figure III.28. Spectre IRTF du copolymère <b>BmCPS5,3MAI</b> .....	128
Figure III.29. Comparaison des spectres IRTF des copolymères <b>BmCPSXMAI</b> avec X = 4.5, 4.8 et 5.3 .....	129
Figure III.30. Courbe ATG de <b>BmCPS5.3MA</b> et <b>BmCPSXMAI</b> enregistrées sous azote jusqu'à 150 °C.....	130
Figure III.31. Courbes ATG des échantillons <b>BmCPS4.8MAI</b> , <b>BmCPS4.8MAI</b> et <b>BmCPS5.3MAI</b> enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C .....	131
Figure III.32. Diffractogrammes RX des échantillons isolés à 1000 °C, 1400 °C et 1800 °C pour les céramiques dérivées de a) <b>BmCPS4,5MAINH</b> et b) <b>BmCPS4,8MAINH</b> .....	132
Figure IV.1. Structure théorique et simplifiée du Durazane® 1800 .....	142
Figure IV.2. Spectres infrarouges des polymères en fonction de l'augmentation de la teneur en bore.....	144
Figure IV.3. Spectres expérimental et simulés par <sup>11</sup> B MAS RMN à 11,6 T pour <b>PSZB3,75</b> .....	145
Figure IV.4. Spectre expérimental par RMN CP MAS <sup>13</sup> C pour <b>PSZB3,75</b> .....	146
Figure IV.5. Spectres expérimentaux par RMN CP MAS <sup>15</sup> N pour <b>PSZB3,75</b> .....	146
Figure IV.6. Spectres expérimentaux par RMN MAS <sup>29</sup> Si pour <b>PSZB3,75</b> .....	147
Figure IV.7. Courbes ATG a) et DTG b) des échantillons PSZ et <b>PSZBX</b> (X = 2.5→30) enregistrées jusqu'à 1000 °C sous azote.....	147
Figure IV.8. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du polymère <b>PSZB3,75</b> .....	149
Figure IV.9. Spectres IRTF de l'échantillon <b>PSZB3,75</b> pyrolysé à différentes températures sous azote.....	151
Figure IV.10. Spectres RMN <sup>11</sup> B MAS expérimentaux et simulés pour les intermédiaires de pyrolyse de <b>PSZB3,75</b> à 11,6 T.....	152

Figure IV.11. Spectres RMN $^{29}\text{Si}$ MAS expérimentaux pour les intermédiaires de pyrolyse de <b>PSZB3,75</b> .....	153
Figure IV.12. Spectres RMN $^{13}\text{C}$ CP MAS expérimentaux pour les intermédiaires de pyrolyse de <b>PSZB3,75</b> .....	153
Figure IV.13. Spectres RMN MAS $^{29}\text{Si}$ des céramiques dérivées de a) <b>PSZB15</b> , b) <b>PSZB3,75</b> et c) <b>PSZB2,5</b> traitées à 1400 et 1800 °C.....	156
Figure IV.14. Spectres RMN MAS $^{11}\text{B}$ à 16 T des céramiques dérivées de <b>PSZB3,75</b> et <b>PSZB2,5</b> traitées à 1400 °C et 1800 °C.....	157
Figure IV.15. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du <b>PSZB15</b> et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C .....	158
Figure IV.16. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du <b>PSZ</b> et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C .....	159
Figure IV.17. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du <b>PSZB30</b> et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C .....	160
Figure IV.18. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du <b>PSZB2,5</b> et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C .....	160
Figure IV.19. Diffractogrammes des rayons-X des céramiques dérivées des polymères <b>PSZ</b> , <b>PSZB30</b> , <b>PSZB15</b> , <b>PSZB5</b> , <b>PSZB3,75</b> et <b>PSZB2,5</b> et traitées à 1800 °C sous azote .....	162
Figure IV.20. Spectres Raman des échantillons isolés à 1400 °C ( <b>PSZB15_14</b> ), et 1800 °C ( <b>PSZB15_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	163
Figure IV.21. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>PSZ_10</b> ), 1400 °C ( <b>PSZ_14</b> ), et 1800 °C ( <b>PSZ_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	163
Figure IV.22. Rapport des intensités $I_D/I_G$ sur l'échantillon <b>PSZ_10</b> .....	164
Figure IV.23. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>PSZB30_10</b> ), 1400 °C ( <b>PSZB30_14</b> ), 1600 °C ( <b>PSZB30_16</b> ) et 1800 °C ( <b>PSZB30_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	165
Figure IV.24. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>PSZB2,5_10</b> ), 1400 °C ( <b>PSZB2,5_14</b> ), 1600 °C ( <b>PSZB2,5_16</b> ) et 1800 °C ( <b>PSZB2,5_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	165
Figure IV.25. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>PSZB3,75_10</b> ), 1400 °C ( <b>PSZB3,75_14</b> ), 1600 °C ( <b>PSZB3,75_16</b> ) et 1800 °C ( <b>PSZB3,75_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	165
Figure IV.26. Spectres Raman des céramiques <b>PSZ_18</b> , <b>PSZB30_18</b> , <b>PSZB15_18</b> , <b>PSZB3,75_18</b> et <b>PSZB2,5_18</b> .....	166
Figure IV.27. Observations MET des échantillons a) <b>PSZB30_14</b> et c) <b>PSZB2,5_14</b> et b) et d) clichés de diffractions associés .....	167
Figure IV.28. Observations MET de l'échantillon <b>PSZB30_18</b> présentant des clichés a) et b) de diffraction dans différentes zones et c) à haute résolution .....	168

Figure IV.29. Observations MET de l'échantillon <b>PSZB2,5_18</b> présentant a) le cliché et b) la diffraction associée.....	169
Figure IV.30. Observation MET de l'échantillon <b>PSZB3,75_18</b> présentant des clichés de diffraction dans deux zones différentes a) et b) .....	170
Figure IV.31. Spectres IRTF des polymères <b>PSZB3,75MAg</b> et <b>PSZB3,75MAI</b> et comparaison avec <b>PSZB3,75</b> .....	172
Figure IV.32. Spectres RMN <sup>1</sup> H des polymères <b>PSZB3,75MAg</b> et <b>PSZB3,75MAI</b> .....	173
Figure IV.33. Spectres <sup>11</sup> B RMN de a) <b>PSZB3,75</b> et b) comparaison entre <b>PSZB3,75MA2I</b> et <b>PSZB3,75MA2g</b> .....	174
Figure IV.34. Comparaisons des spectres RMN a) <sup>29</sup> Si et b) <sup>13</sup> C entre <b>PSZB3,75MA2g</b> et <b>PSZB3,75MA2I</b> . c) <b>PSZB3,75</b> à titre de rappel.....	175
Figure IV.35. Courbes ATG des polymères <b>PSZB3,75MA2g</b> et <b>PSZB3,75MA2I</b> a) et Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du polymère <b>PSZB3,75MA2I</b> .....	177
Figure IV.36. Spectres IRTF des quatre polymères avec des rapports MA/B variant de 1,25 ( <b>PSZB3,75MA1,25I</b> ) à 2 ( <b>PSZB3,75MA2I</b> ). <b>PSZB3,75</b> à titre de rappel .....	178
Figure IV.37. Courbes ATG des polymères synthétisés selon des rapports MA/B variant de 1,25 ( <b>PSZB3,75MA1,25I</b> ) à 2 ( <b>PSZB3,75MA2I</b> ) .....	179
Figure IV.38. Fils crus dérivés du polymère <b>PSZB3,75MA1,25I</b> a) en cours d'extrusion, b) avant pyrolyse et c) poudre uniformément répartie en sortie du filtre.....	180
Figure IV.39. Capillaires Si-B-C-N après pyrolyse de fils crus de <b>PSZB3,75MA1,25I</b> .....	180
Figure IV.40. Clichés MEB des capillaires céramiques dérivés de l'extrusion du polymère <b>PSZB3,75MA1,25I</b> .....	181
Figure IV.41. a) Photo du capillaire cru dérivé de l'échantillon <b>PSZB3,75MA1,75I</b> et b) et c) clichés MEB du capillaire céramique .....	181
Figure IV.42. Clichés MEB des capillaires céramiques dérivés de l'extrusion du mélange de polymère <b>PSZB3,75MA2I</b> et de 50 m% de PMMA 25 µm.....	183
Figure IV.43. Évolution du module de conservation (ou élastique) G' (Pa) et de perte.....	184
Figure IV.44. (a) Viscosité complexe mesurée en fonction de la fréquence d'oscillation pour des températures entre 60 °C et 100 °C ; (b) représentation de la viscosité complexe en fonction de la température pour 4 fréquences sélectionnées (0,1 ; 1 ; 10 et 100 Hz).....	185
Figure IV.45. (a) Modules solide (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence d'oscillation pour deux températures 60 et 96 °C ; (b) facteur de perte (tanδ=G''/G') en fonction de la fréquence d'oscillation pour les six températures étudiées .....	185
Figure V.1. Structure chimique du borane diméthylamine (BDMA) .....	196
Figure V.2. Spectres IRTF a) des différents échantillons <b>PSZBX-BDMA</b> et b) comparaison entre <b>PSZ3,75</b> , <b>PSZB3,75-BDMA</b> et <b>PSZB3,75MA2I</b> .....	197
Figure V.3. Spectres <sup>1</sup> H RMN du <b>BDMA</b> , de <b>PSZ</b> et de <b>PSZB3,75-BDMA</b> .....	199

Figure V.4. Courbes ATG des polymères <b>PSZB3,75-BDMA</b> , <b>PSZB3,75</b> et <b>PSZB3,75MA2I</b> enregistrée sous azote jusqu'à 1000°C .....	199
Figure V.5. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours de l'ATG du polymère <b>PSZB3,75-BDMA</b> .....	200
Figure V.6. Spectres RMN MAS a) $^{11}\text{B}$ et b) $^{29}\text{Si}$ des échantillons <b>PSZB3,75-BDMA_10</b> et <b>PSZB3,75-BDMA_18</b> . La comparaison est faite avec la réponse RMN de l'échantillon <b>PSZB3,75MA2I_18</b> .....	202
Figure V.7. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du <b>PSZB3,75-BDMA</b> et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C .....	203
Figure V.8. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C ( <b>PSZB3,75-BDMA_10</b> ), et 1800 °C ( <b>PSZB3,75-BDMA_18</b> ) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000 $\text{cm}^{-1}$ et b) 200-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	204
Figure V.9. Élaboration de fibres crues à partir du polymère <b>PSZB3,75-BDMA</b> thermolysé 2 heures sous vide à 100 °C .....	205
Figure V.10. Réticulation chimique du Durazane® 1800 par du TBAF. R est un groupement vinyf <sup>2</sup> .....	206
Figure V.11. Elaboration de fibres crues à partir du polymère <b>PSZB3,75-BDMA_TBAF</b> à 35 °C.....	207
Figure V.12. Spectres IRTF du polymère <b>PSZB3,75BDMA_TBAF</b> et comparaisons avec les spectres IRTF des échantillons <b>PBSZ3,75</b> et <b>PSZB3,75_BDMA</b> .....	208
Figure V.13. Courbes ATG des polymères <b>PSZB3,75-BDMA_TBAF</b> et <b>PSZB3,75-BDMA</b> enregistrée sous azote jusqu'à 1000°C .....	208
Figure V.14. Formule chimique de l'alanine N,N-diméthyléthylamine .....	210
Figure V.15. Réactions d'hydroalumination et de déshydrocouplage entre un polysilazane et le DMEA selon Berger et al. ....	210
Figure V.16. Spectres IRTF des différents échantillons <b>PSZAI<sub>X</sub></b> avec $X = 30 \rightarrow 2,5$ .....	211
Figure V.17. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ CP MAS de <b>PSZAI2,5</b> .....	213
Figure V.18. Spectres a) $^{27}\text{Al}$ CP MAS avec simulation et b) carte de niveau et projection isotrope de $^{27}\text{Al}$ 3Q-MAS RMN pour <b>PSZAI2,5</b> .....	214
Figure V.19. Architectures possibles représentatives des différents environnements autour des noyaux d'aluminium.....	215
Figure V.20. Spectres RMN a) $^{29}\text{Si}$ MAS et b) $^{15}\text{N}$ CP MAS de <b>PSZAI2,5</b> .....	216
Figure V.21 Courbes ATG des polymères <b>PSZ</b> et <b>PSZ</b> modifié par du DMEA enregistrées lors d'une décomposition sous azote .....	218
Figure V.22 Evolution des spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse dérivés de <b>PSZAI2,5</b> et isolé à différentes températures sous azote .....	219
Figure V.23. Evolution des spectres RMN du a) $^{29}\text{Si}$ , b) de $^{27}\text{Al}$ et c) $^{13}\text{C}$ lors de la pyrolyse de <b>PSZAI2,5</b> sous azote.....	221

Figure V.24. Spectres RMN a) $^{29}\text{Si}$ et b) $^{27}\text{Al}$ des céramiques dérivées du polymère <b>PSZAI2,5</b> et traitées thermiquement entre 1000 et 1800 °C .....	222
Figure V.25 Spectres RMN a) $^{27}\text{Al}$ et b) $^{29}\text{Si}$ des céramiques issues de la pyrolyse à 1000 °C et du traitement thermique à 1800 °C sous azote de <b>PSZAI15</b> .....	223
Figure V.26 Diffractogrammes RX des céramiques dérivées des polymères a) <b>PSZAI15</b> , b) <b>PSZAI5</b> et c) <b>PSZAI2,5</b> après traitements thermiques entre 1000 °C et 1800 °C sous azote .....	225
Figure V.27 Spectres Raman des céramiques issus de post traitement thermiques de a) <b>PSZAI15_10</b> , b) <b>PSZAI5_10</b> et c) <b>PSZAI2,5_10</b> .....	227
Figure V.28. MET sur <b>PSZAI15_18</b> présentant des clichés a) de diffraction et b) à haute résolution.....	228
Figure V.29. MET sur <b>PSZAI2,5_18</b> présentant des clichés a) et b) de diffraction sur différentes zones et c) à haute résolution .....	229
Figure V.30. Fibre céramique SiAlCN issue de la conversion céramique de <b>PSZAI15</b> .....	231
Figure V.31 a) Spectres IRTF de PSZAI15 et PSZAI15_TBAF et b) ATG comparative sous argon avant et après réticulation .....	232
Figure1. (A) Image obtenue durant l'impression. (B) Images optiques de plusieurs pièces crues de $\text{B}_4\text{C}$ mises en forme par robocasting et séchées. (C) Vue d'un modèle simple CAO .....	242

## Table des tableaux

Tableau I.1. Principales fibres SiC commercialisées selon Singh et al. <sup>92</sup> .....	51
Tableau II.1. Principaux réactifs chimiques utilisés et provenance.....	81
Tableau II.2. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction entre le Durazane® 1800 et BDMS ou DMEA.....	85
Tableau II.3. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction entre le Durazane® 1800 et le diméthylsulfure de borane (BDMS) puis fonctionalisé par la méthylamine (MA) .....	86
Tableau II.4. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés à partir de Durazane® 1800 et du BDMA.....	86
Tableau III.1. Analyse élémentaire de l'échantillon <b>BmCPS5,3MA</b> .....	104
Tableau III.2. Paramètres de filage du copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> .....	111
Tableau III.3. Pourcentages massiques de chacun des éléments dans les échantillons <b>BmCPS5.3MANH_10</b> .....	119
Tableau III.4. Nomenclature et aspects physiques des copolymères synthétisés avec un rapport MA/TDSB fixé entre 4,5 et 5,3. Le copolymère <b>BmCPS5.3MA</b> de référence est indiqué en italique. *g.....	127
Tableau IV.1. Ensemble des précurseurs synthétisés par réactions entre le Durazane® 1800 (PSZ) et BDMS : rapports atomiques, nomenclature et état physique .....	142
Tableau IV.2. Compositions et formules chimiques rapportées à Si <sub>3,0</sub> des différents échantillons synthétisés.....	143
Tableau IV.3. Analyse élémentaire des céramiques dérivées de <b>PSZBX</b> (X= 15, 5, 3,75 et 2,5) et traitées à différentes températures entre 1000 et 1800 °C.....	155
Tableau V.1. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés à partir de Durazane® 1800 et de BDMA.....	197
Tableau V.2. Pourcentages massiques de chacun des éléments constitutifs des céramiques dérivées des polymères <b>PSZB3,75-BDMA</b> et <b>PSZB3,75MA2I</b> . *Valeur par analyseur carbone .....	201
Tableau V.3. État physique du Durazane® 1800 après réticulation avec différentes quantités de TBAF et temps de réactions .....	206
Tableau V.4. État physique des précurseurs PSZX-BDMA après réticulation 15 minutes avec 0,50 m% de TBAF .....	207
Tableau V.5. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction du Durazane® 1800 et du DMEA .....	210
Tableau V.6. Compositions et formules chimiques rapportées à Si <sub>3,0</sub> des différents polyaluminosilazanes synthétisés ( <b>PSZ</b> et <b>PSZB2,5</b> donnés à titre comparatif).....	217
Tableau V.7. Analyses élémentaires par EDX sur les céramiques SiCN modifiées par de l'aluminium après différentes températures de traitement thermique. *Les teneurs en	

*oxygène élevées peuvent être inhérentes à des erreurs de manipulation ou de stockage des précurseurs .....224*



## Remerciements

---

Des travaux de thèse ne peuvent s'effectuer sereinement sans l'implication plus ou moins directe de nombreuses personnes, que je souhaite remercier ici pour leur participation.

Cette thèse a été débutée à l'Institut Européen des Membranes (UMR-5635) à Montpellier et poursuivie à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR-7315) à Limoges. Il s'agit d'un projet collaboratif sous l'égide du CNRS soutenu financièrement par l'Agence Nationale de la Recherche et la Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Je remercie en premier lieu Christel Gervais-Stary, Professeur au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR-7574) d'avoir accepté de présider le jury de thèse et pour l'ensemble des analyses par RMN solide qui se sont avérées indispensables à une meilleure compréhension des matériaux élaborés.

Merci également à Thierry Cutard, Professeur et Directeur de l'Institut Clément Ader (UMR-5312) à Albi, François Cheviré, Chargé de recherche à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR-6226) et Bérangère Toury-Pierre, Maître de conférences au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR-5615) à Villeurbanne pour avoir accepté d'être rapporteurs et examinatrice de ce travail de recherche.

Pour son soutien sans faille et sa confiance renouvelée au cours du projet, j'exprime ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse : Samuel Bernard. Merci Samuel pour tes grandes qualités humaines et d'encadrement ainsi que pour la passion pour la recherche et les PDCs que tu arrives à transmettre à tes étudiants.

Pour avoir facilité le transfert entre Montpellier et Limoges, je tiens également à remercier Jean-Jacques Vasseur et Pascale Decoble de l'Ecole Doctorale SCB, Alexandre Maitre et Mathilde Leconte de l'Ecole Doctorale SIMME ainsi que Thierry Chartier et Philippe Thomas de l'IRCER. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Umit B. Demirci pour le soutien et l'encadrement dans cette période de transition.

Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'une collaboration franco-allemande et je remercie les partenaires du projet ANR Carbofibers, notamment Günter Motz du CME à Bayreuth et Antoine Viard de BJS Ceramics à Gersthofen.

Merci à Romain Lucas et Sylvie Foucaud pour m'avoir permis de m'intégrer au mieux au sein de leur équipe de recherche. Par ailleurs, Je remercie également Romain pour l'ensemble des mesures rhéologiques.

Je tiens à remercier profondément celles et ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail à l'IRCER. Merci notamment à Julie Cornette et Maggy Colas pour les caractérisations spectroscopiques, et en particulier pour les cartographies par Raman. Merci à Marina Soustre pour les analyses thermiques et de poudres, Marion Vandenhende pour les traitements thermiques, Emeline Renaudie pour l'aide au quotidien, Eloïse Hyvernaud et Pierre Carles

pour les analyses microscopiques, Richard Mayet pour la diffraction des rayons-X et Vincent Pateloup pour son expertise en extrusion. J'associe à ces remerciements Yves Champavier et Eddy Petit respectivement pour les études par RMN liquide à Limoges et spectroscopiques à Montpellier ainsi que l'ensemble du personnel de l'Institut Européen des Membranes. Merci infiniment à Christelle Floutier pour tous ces moments partagés lors de ma présence à Montpellier, et surtout pour la bonne ambiance et le lien que tu inities entre tous les personnels de l'IEM.

Un grand merci à tous les collègues avec qui j'ai eu la chance de partager dans les deux laboratoires.

En premier lieu, merci Dr Maxou ! Au fil du temps, tu es devenu bien plus qu'un collègue. Merci infiniment pour ces 3 années passées ensemble à Montpellier et à Limoges. Merci pour ton expertise en matériaux céramiques, en DRX et en musicologie (#JUL). Tout le meilleur pour la suite, et il ne fait aucun doute que l'on se retrouvera, à Limoges ou ailleurs, si tu arrives à en partir !

Merci à l'équipe PDCs, à commencer par Antoine qui m'a tant appris. Merci à Abhijeet, Marion, Mélanie, Diane, Charlotte, Emmanoelle, Maira, André, Roberta et Rafael. Niles et Maxime, la route est encore longue, mais la Science est bien souvent tellement belle... Merci également à Shiori, Junya, Ikuya et Yoshihiro que j'ai eu la chance d'encadrer lors de leur stage ainsi qu'à ceux qui ont participé à la bonne ambiance de travail : Nikolas, Aline, Guirec, Anselme, Louis-Jean, Yann...

Merci à celles et ceux avec qui j'ai partagé mon bureau : Bastien, Marie-Jo, Lucie, Octavio, Damien, Carlos, Camille, Mariana, Léna, Btisse et Simon. Merci à tous ceux avec qui partager est un réel plaisir : Lucas, Dylan, Hatim, Mickaël, Arthur, Rémy, Cyril, Thomas, Habib, Julien, Matthieu, Hervé, Lizeth, Marianne, Vincent, Loraine, Elise, Mégane, Danae, Svetlana, Amélie, Azariel, Yannick, Salem, Marine, Norberto et tant d'autres.

Merci à Paul, Aude, Jason, Gaël, Thibault, Bruno, Jeanne, Chloé, Fayçal, Laurence et les autres, qui rendent ma vie encore plus belle.

Merci à mes parents et à mes frères pour leur soutien et leur relecture du manuscrit.

Cécile, merci et plein de courage dans ces épreuves...

Manon, ces dernières lignes sont pour toi. Quelques mots ne suffiront jamais à exprimer ma reconnaissance pour ta présence, ton soutien, ta patience et ton dynamisme à tout heure.

# Introduction Générale



## Introduction générale

---

Des avancées considérables dans de multiples domaines technologiques sont inhérentes à la découverte de propriétés remarquables de certaines classes de matériaux. Parmi celles-ci, les céramiques sont largement étudiées pour la grande diversité des fonctions d'usages auxquelles elles peuvent accéder qui s'explique en partie par la variété de leurs propriétés. En fonction de leur structure ou de leur composition, elles présenteront des propriétés thermiques, chimiques ou physiques spécifiques permettant leur intégration dans de nombreux systèmes et procédés industriels.

Parmi les problématiques sociétales actuelles, la réduction de notre dépendance aux énergies fossiles apparaît comme un enjeu majeur des prochaines années, et la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre au moins en partie à ce défi apparaît alors évidente. Les céramiques techniques peuvent faire face à certaines de ces problématiques environnementales.

L'utilisation de fibres céramiques permet notamment de réduire les masses embarquées, par exemple dans les domaines aéronautique et aérospatial, dans une optique de réduction de la consommation énergétique des aéronefs. L'incorporation de celles-ci dans des composites à matrices céramiques (CMCs) permet de surcroît d'étendre la fonctionnalité des céramiques, par principe fragiles, en leur conférant de meilleures propriétés thermostructurales et mécaniques associées à une réduction des masses. L'amélioration de la stabilité thermique à hautes températures de ces CMCs devrait permettre également l'incorporation de ces matériaux au sein de turboréacteurs de nouvelle génération. En effet, l'augmentation de la température de fonctionnement des turbomachines permet de limiter leur consommation énergétique tout en réduisant les émissions polluantes par la diminution du débit d'air de refroidissement. Dès lors, la recherche d'un matériau réfractaire et mécaniquement très performant en conditions d'usage a guidé académiques et industriels vers le développement de fibres céramiques non oxydes qui maintiennent leur intégrité structurale à haute température.

Des fibres céramiques à base de carbure de silicium sont déjà sur le marché. Toutefois, leur coût très élevé associé à leur stabilité thermostructurale limitée à des applications en deçà de 1400 °C laissent la place au développement de nouvelles compositions au moins aussi performantes dont les stabilités thermique et chimique en conditions opératoires sont étendues. Le système quaternaire Si-B-C-N sera au centre de l'étude puisque les travaux antérieurs sur cette composition ont mis en évidence une stabilité étendue de sa structure amorphe à haute température.

La synthèse de ces céramiques s'effectue à travers la voie des polymères précéramiques. Il s'agit d'une méthode de préparation ascendante qui permet la synthèse à façon, à partir de

briques moléculaires, de céramiques techniques de compositions (éléments chimiques, pureté...) et de formes (massifs, poreux, fibres...) bien définis et inaccessibles par les méthodologies de synthèses classiques de céramiques telle la technologie des poudres. Le point de départ de la synthèse est un composé moléculaire spécifique qui sera modifié en phase liquide vers l'obtention d'un polymère présentant, au sein de sa structure moléculaire, l'ensemble des éléments constitutifs de la céramique désirée. L'intérêt majeur de cette technique, en plus de disposer de précurseurs dont la composition est contrôlée à l'échelle moléculaire, réside dans la grande versatilité des mises en forme envisageable. En effet, l'incorporation de fonctions chimiques d'intérêt améliorant le comportement à la mise en forme est possible. Un traitement de pyrolyse en température modérés (typiquement de l'ordre de 1000 °C) permet de convertir la forme polymérique en céramique technique. C'est cette stratégie que nous avons mise en œuvre à l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier) pour élaborer des fibres céramiques Si-B-C-N pour une utilisation future en tant qu'agents de renfort dans les CMCs (fibres de faible diamètre) mais aussi comme membranes (fibres de large diamètre creuses). Ces travaux se sont inscrits en 2015 dans le cadre d'un projet international franco-allemand de type ANR-DFG constitué de l'IEM en coordination et du laboratoire CME (Institute of Ceramic Materials Engineering) de l'université de Bayreuth (Allemagne). L'objectif de ce projet de recherche est d'élaborer des fibres céramiques fonctionnelles notamment en intégrant à l'échelle moléculaire des métalloïdes (bore) voire métaux (aluminium). Depuis octobre 2017, ce projet est coordonné par l'IRCER suite au changement d'affectation de Samuel Bernard de l'IEM à l'IRCER<sup>1</sup>. Dans le cadre de ce projet, une thèse de doctorat a été financée en novembre 2016 et les travaux liés à cette thèse de doctorat qui sont présentés dans ce manuscrit, débutés à l'IEM, sont menés à l'IRCER depuis avril 2018.

Le manuscrit de thèse est divisé en 5 chapitres distincts.

Le **premier chapitre** concerne une étude de l'état de l'art des fibres céramiques actuelles. Un intérêt particulier sera porté sur la présentation de la voie des polymères précéramiques permettant la synthèse de composés dérivés de SiC. L'accent sera porté sur la production de fibres céramiques non oxydes à base de silicium et le système compositionnel Si-B-C-N sera discuté depuis les premiers travaux jusqu'aux développements actuels.

Les différentes méthodes et matériels nécessaires à la réalisation de l'ensemble des synthèses et des caractérisations de cette thèse seront présentés dans le **deuxième chapitre**. Les réactifs utilisés seront détaillés. Par la suite, les différentes synthèses mises en œuvre seront décrites. Une différence sera faite entre les voies monomères et polymères utilisées

---

<sup>1</sup> ANR-15-CE09-0022

dans les différents chapitres du manuscrit. La nomenclature utilisée ainsi que les outils de caractérisation seront détaillés dans un second temps.

Le **troisième chapitre** concerne l'élaboration de fibres céramiques de deuxième génération dans le système Si-B-C-N à partir d'un chlorosilane commercial par l'utilisation de l'approche monomère de la voie des polymères précéramiques. Un copolymère combinant avantageusement de bonnes propriétés thermiques avec une capacité au filage en fondu sera étudié en détail depuis sa synthèse jusqu'à l'évolution microstructurale à haute température de la céramique qui en est dérivée en passant par sa mise en forme fibreuse. Le manque de reproductibilité des propriétés des copolymères nous a amené à optimiser la synthèse de ce copolymère en considérant notamment l'utilisation de ma méthylamine en solution.

Dans les chapitres 4 et 5, nous nous sommes efforcés à considérer des synthèses plus accessibles (ce qui est essentiel pour une application industrielle de ces matériaux) tout en étant reproductibles d'un polymère à l'autre (Chapitres 4 et 5) et qui nous amèneront notamment à changer la chimie du borane (chapitre 5) et à considérer un alane à la place du borane (Chapitre 5).

Le **quatrième chapitre** porte sur la simplification de la synthèse des polymères en vue d'élaborer de nouvelles fibres Si-B-C-N. L'élaboration des précurseurs sera effectuée par la voie polymère à partir d'un polymère commercialement disponible. L'impact de sa modification par du bore sera le cœur de l'étude, et en particulier l'apport de cet élément dans l'évolution microstructurale jusqu'à 1800 °C sous azote de la céramique obtenue après pyrolyse du polymère. La seconde partie du chapitre concernera l'optimisation des propriétés rhéologiques de ce polymère vers l'élaboration d'un précurseur thermoplastique permettant une extrusion à chaud dans l'optique d'élaborer des fibres de large diamètre en tant que capillaires. La porosité de ces derniers pourra être ajustée par l'incorporation de charges sacrificielles avant l'étape de mise en forme par extrusion.

Enfin, le **cinquième chapitre** s'attache dans un premier temps à la synthèse et à la caractérisation d'un nouveau précurseur de fibres céramiques Si-B-C-N en une seule étape en changeant la chimie du borane (1<sup>ère</sup> partie du chapitre) et en considérant un alane (2<sup>nde</sup> partie du chapitre). Une étude comparative est menée dans la première partie de ce chapitre entre l'utilisation de deux types de complexe de borane lors de leur réaction avec le polysilazane commercial. La seconde partie du chapitre consistera en la réaction entre un alane et ce même polymère. L'influence de l'ajout d'aluminium sur les propriétés du précurseur et de la céramique en découlant seront particulièrement étudiés et l'évolution de la microstructure des céramiques obtenues en fonction de la température sera étudiée et comparée aux résultats obtenues sur les céramiques Si-B-C-N du chapitre 4.



# Chapitre I



Chapitre I. Étude bibliographique .....	28
I. Introduction .....	28
II. Fibres céramiques : de leur <i>design</i> à leurs applications .....	29
II.1. Utilisation comme agents de renfort dans les matériaux composites .....	30
II.2. Utilisation comme membranes .....	33
II.3. Les méthodes de fabrication des fibres céramiques .....	35
III. Les fibres céramiques non-oxydes par la voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs) .....	37
III.1. Principes de la voie PDCs .....	37
III.2. Les fibres céramiques <i>via</i> la voie PDCs.....	40
IV. Les fibres de carbonitrure de silicium et de bore (Si-B-C-N) .....	59
IV.1. Intérêt d'ajouter du bore à l'échelle moléculaire au système Si-C-N.....	59
IV.2. Les fibres Si-B-C-N .....	60
V. Conclusion.....	68
Références .....	69



## Chapitre I. Étude bibliographique

---

### I. Introduction

Le 19<sup>ème</sup> siècle et la révolution industrielle marquent un tournant dans l'utilisation des céramiques. Moteur de ce virage sociétal, la production de céramiques s'oriente progressivement vers de nouvelles applications guidées par la volonté d'accomplir des progrès technologiques considérables. Josiah Wedgwood, célèbre potier britannique a, entre autres, contribué à cette révolution par l'industrialisation de la production de poteries<sup>1</sup>. Ainsi, à côté des céramiques traditionnelles dédiées à des usages artistiques, culturels ou domestiques, une seconde catégorie de céramique, les céramiques techniques, a émergé. Cependant, il aura fallu attendre les années 70-80 lorsque les industriels ont pris conscience du potentiel des céramiques techniques pour explorer de façon plus approfondie toutes les étapes liées à la préparation de celles-ci<sup>2</sup> avant que la chimie et ses méthodes de synthèse associées ne soient identifiées pour jouer un rôle très important dans la conception des céramiques.

Tout d'abord, l'utilisation de poudres de départ (= matières premières) bien définies, de haute pureté et de taille et morphologie contrôlées a permis de se rapprocher des propriétés intrinsèques du matériau<sup>3</sup>. Cependant, cela a engendré d'autres problèmes inhérents à l'utilisation de poudres comme précurseurs : les faibles coefficients de diffusion et les points de fusion élevés des poudres limitent la densification par frittage et la mise en forme des pièces céramiques à usiner. A cet instant, la chimie du solide est apparue comme l'expertise à acquérir pour préparer des céramiques, en particulier non-oxydes de forme plus ou moins complexe comme des fibres et de composition et structure contrôlées.

Des procédés tels que les voies « sol-gel » et « **PDCs** » pour **Polymer-Derived Ceramics** ont par exemple offert de nouvelles opportunités pour faire face aux problèmes de transport et de mise en forme mentionnés ci-dessus. La voie PDCs représente le cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit et c'est tout naturellement cette voie d'élaboration que sera principalement détaillée dans le chapitre bibliographique pour l'**élaboration de fibres céramiques**.

En lien avec les céramiques techniques, les cinq dernières décennies ont vu l'émergence des fibres céramiques dont le développement est essentiellement lié à des besoins technologiques spécifiques dans l'aviation civile et militaire. Elles sont notamment utilisées comme agent de renfort dans des matériaux composites à fonction thermostructurale, destinés à résister à des sollicitations mécaniques très importantes. Il y a cinquante ans, faisant suite à la préparation des premières fibres de carbone peu résistantes vis-à-vis de l'oxydation à haute température, les recherches se sont ainsi tournées vers les **fibres céramiques non-oxydes** essentiellement à base de silicium, de carbone et d'azote comme le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Ces fibres peu denses et très résistantes vis-à-vis de l'oxydation

sont généralement élaborées à partir de **polymères précéramiques** thermoplastiques à base d'hétéro-éléments dont la stœchiométrie est en rapport avec le produit final souhaité. Ces polymères sont filés puis pyrolysés à haute température dans des conditions strictes et spécifiques afin de réaliser leur conversion en céramique.

Aujourd'hui, les exigences accrues des cahiers des charges des industriels conduisent à développer des fibres plus résistantes aux agressions de l'environnement (chimiques ou mécaniques) à haute température tout en maintenant un niveau élevé de performances mécaniques. Ainsi, d'autres types de fibres céramiques non-oxydes sont actuellement envisagés comme **agents de renfort** mais aussi comme **membranes**, pour lesquelles la configuration en forme de fibres est particulièrement avantageuse, que nous avons considéré ici bien que le terme 'fibre céramique' soit surtout associé à 'agent de renfort' dans la littérature et en industrie. Parmi celles-ci, notre intérêt s'est porté sur les fibres de composition complexes telles que les systèmes Si-M-C-N (M = B, Al).

Après quelques généralités sur les fibres céramiques, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des fibres céramiques. Dans une deuxième partie, nous discuterons de la voie PDCs avant de détailler sa mise en œuvre pour élaborer des fibres céramiques et en particulier celles élaborées dans le système compositionnel de type Si-B-C-N qui fait l'objet principal de notre étude dans une troisième partie de ce chapitre. La conclusion reprendra ces différentes parties et fixera les objectifs des chapitres 2 à 5 du manuscrit.

## II. Fibres céramiques : de leur *design* à leurs applications

Les fibres existent sous différentes classifications allant des fibres naturelles aux fibres synthétiques. Ces fibres synthétiques sont généralement obtenues par réaction chimique et dans cette catégorie, on peut distinguer les fibres organiques des fibres inorganiques.

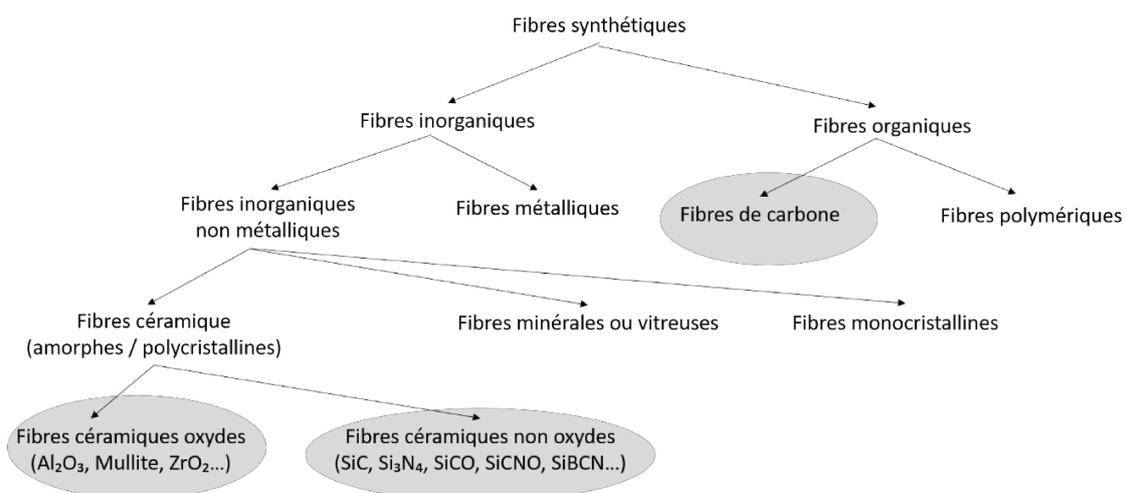


Figure I.1. Classification de différents types de fibres selon Krenkel et al.<sup>4</sup>

Du fait de leur faible densité et de leurs hautes stabilités thermique et chimique, les fibres céramiques représentent un type particulier de fibres inorganiques qui est souvent utilisé pour

concevoir des matériaux destinés à des applications comme **agents de renfort** ou même **membranes** (tubulaires) travaillant dans des conditions sévères d'utilisation (température, pression, environnement chimique, ...). On différencie deux systèmes principaux de fibres céramiques : les systèmes oxydes et les **systèmes non oxydes** présentés sur la Figure I. 1.

## **II.1. Utilisation comme agents de renfort dans les matériaux composites**

Parmi les nombreuses applications des fibres céramiques, on trouve leur emploi comme agents de renfort dans les matériaux composites à matrices céramiques (CMCs) notamment destinés à des applications à haute température<sup>4</sup>.

### **II.1.1. Les composites à matrice céramiques (CMCs)**

Les composites à matrice céramique<sup>5</sup> constituent une classe de matériaux relativement récente, dont les développements proviennent initialement du secteur spatial. Ils ont été découverts de façon fortuite, lorsqu'un ingénieur s'est rendu compte qu'un composite à matrice polymère pyrolysé avait des propriétés structurales, donnant lieu au premier composite carbone-carbone. Ces premiers CMCs ont les applications les plus matures de l'ensemble de la famille, en tant que col et divergent de tuyère pour la propulsion spatiale, en tant que système de protection thermique (TPS) pour la rentrée atmosphérique puis plus récemment pour le freinage aéronautique, le plus gros marché actuellement<sup>6</sup>. Ces matériaux maintiennent leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures extrêmes (jusqu'à 3000 °C) et font montre de ténacité, tout en étant bien plus légers que les métaux qui pourraient avoir la même réflectivité, comme le tungstène. Cependant, leur durée d'utilisation ne peut être que courte dans des ambiances oxydantes et/ou corrosives. Une direction d'amélioration a donc été la protection contre l'oxydation, qui peut être soit sous forme de couche de surface, soit sous forme volumique. Cela a donc donné naissance à deux classes de matériaux : (i) les C/C revêtus de céramiques ultra-réfractaires (UHTC), et (ii) les C/SiC, où le carbure de silicium, qui résiste bien mieux à l'oxydation, vient remplacer le carbone comme matrice, et encore plus récemment les UHTCMCs (C/TiC, C/HfC, etc ...). Les C/SiC ont trouvé des applications concrètes dans le spatial avec les TPS – par exemple les tuiles de l'IXV de l'ESA –, mais aussi l'aéronautique avec les volets froids du Rafale<sup>7</sup>.

En parallèle à ces familles basées sur les fibres de carbone, qui disposent d'un marché énorme avec les composites à matrice organique, deux autres familles sont apparues, grâce à la mise au point de fibres céramiques : (i) les fibres de type oxyde (quartz, alumine, mullite, etc ...), auxquelles on adjoint une matrice oxyde – on a donc des composites oxyde/oxyde, et (ii) les fibres non-oxydes, dont les plus importantes sont les fibres de SiC, auxquelles on adjoint des matrices également non-oxydes : carbures, borures, nitrures.... Les composites oxyde/oxyde, de performances intéressantes à des températures moins élevées (< 1000 °C) et en ambiance oxydante, ont trouvé des débouchés comme pièces dans les turbines terrestres puis

aéronautiques ; les SiC/SiC, avec de meilleures performances notamment à chaud, sont en train de prendre le même chemin ; par contre, ces derniers matériaux ont actuellement un prix de revient élevé qui rend leur utilisation à grande échelle difficile. C'est pourtant le défi que relèvent maintenant les quatre grands motoristes du monde occidental : GE, Pratt&Whitney/UTC, Rolls-Royce et Safran. L'enjeu est immense puisqu'économiser 1 % de carburant sur toute l'aéronautique civile représente un marché de l'ordre de 25 Md\$ ... Le réacteur LEAP du consortium GE/Safran est déjà un démonstrateur contenant des CMCs. Au-delà de cette application très prometteuse et sur laquelle la bataille de l'innovation est intense, on trouve d'autres utilisations des CMC dans l'industrie et l'énergie comme pièces structurales réfractaires, brûleurs, échangeurs de chaleur, et comme revêtements de combustible nucléaire dans le cas des SiC/SiC.

### **II.1.2. Les fibres céramiques comme agents de renfort**

Dans ces CMCs, les fibres maintiennent l'intégrité de la structure de ceux-ci durant l'endommagement de la matrice et améliorent dans ce cas la tolérance du composite vis-à-vis des sollicitations mécaniques. Les fibres doivent donc avoir des propriétés mécaniques (support de la charge appliquée), physiques (densité faible) et chimiques (adhésion mais inertie vis-à-vis de la matrice) optimales.

Les fibres de carbone furent les premières fibres à disposer de propriétés mécaniques élevées rendant possible une utilisation dans les matériaux composites. Ces fibres présentent une combinaison unique de propriétés qui les rendent très attractives pour tous les types de matériaux (métaux, alliages, céramiques...) : faible densité, forte résistance à rupture, résistance à la fatigue améliorée, résistance à la corrosion, faible expansion thermique et bonne conductivité thermique et électrique. Ces caractéristiques uniques permettent une grande versatilité d'utilisation. En particulier, dans les matériaux carbone/carbone utilisés dans les disques de frein pour avion ou pour Formule 1, les performances de la fibre de carbone associées à une distribution spatiale prédéterminée confèrent à la fonction freinage, durabilité, bon coefficient de frottement et évacuation de la chaleur. Elles sont fabriquées par pyrolyse contrôlée d'un précurseur, comme le rayone, les brais de houille ou de pétrole et le polyacrylonitrile (PAN)<sup>8</sup>. Malheureusement, l'utilisation de ces fibres en atmosphère oxydante est très limitée puisqu'elles réagissent dès 400 °C sous air. Les recherches se sont donc focalisées sur l'élaboration de fibres céramiques en se référant au procédé de fabrication des fibres de carbone à partir du PAN. L'objectif était d'atteindre des propriétés mécaniques similaires à celles des fibres de carbone tout en obtenant des fibres céramiques plus résistantes vis-à-vis de l'oxygène à haute température. Deux types de fibres céramiques ont alors été étudiées :

- **Les fibres céramiques oxydes** sont composées de constituants tels que l'alumine ( $Al_2O_3$ ), la mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) et la zirconie ( $ZrO_2$ )<sup>9</sup>. Toutes ces fibres sont polycristallines et caractérisées par des propriétés mécaniques assez élevées. Parmi les différentes fibres d'alumine, la gamme Nextel, commercialisée par 3M a été très étudiée. La fibre Nextel 610, par exemple, est une fibre d'alumine pure. Elle présente une résistance à la traction de 3,3 GPa pour un module de Young de 373 GPa. Le développement de fibres cristallines alumine/zirconie et alumine/mullite mène à la commercialisation des gammes Nextel 650 et Nextel 720 respectivement. Ces fibres présentent des résistances à la traction de 2,5 GPa et 2,1 GPa pour des modules de Young de 358 GPa et 260 GPa, respectivement<sup>10-12</sup>. De surcroît, leur caractère oxyde leur confère une haute résistance à l'oxydation à haute température. Toutefois, l'application des fibres céramiques de types oxyde est limitée à hautes températures (1000- 1200°C). En effet, le caractère polycristallin des céramiques oxydes permet une croissance des grains entraînant une fragilisation des fibres et une forte tendance au fluage pour des applications au-delà de 1200 °C<sup>13</sup>. Par ailleurs, elles sont généralement de mauvais conducteurs thermiques et électriques. Elles ont de grands coefficients d'expansion thermique (CET) et sont très denses.
- **Les fibres céramiques non-oxydes** comme les fibres de carbure de silicium (SiC) ou multiphases (amorphes ou cristallines) à base de bore (B), de carbone (C), d'azote (N), de titane (Ti) ou de silicium (Si) sont amorphes. Elles ont généralement de meilleures propriétés thermiques et électriques et sont plus appropriées au renfort des matrices en raison de leur faible CET. Elles sont peu denses et peuvent être utilisés pour des températures supérieures à 1200 °C; typiquement 1400 °C. Néanmoins, la stabilité de ces fibres non oxydes sous atmosphère oxydante est souvent inférieure à celle de fibres oxydes<sup>14-16</sup>.

Ces fibres céramiques montrent généralement une grande distribution de leur contrainte à rupture à cause des défauts présents dans le volume du matériau. Les défauts résultent de la grande taille des cristaux (principalement pour les oxydes) et aussi des défauts induits par le procédé de préparation (extrusion, pyrolyse). Cependant, quand le diamètre de la fibre diminue, le rapport de la surface sur le volume augmente pour réduire statistiquement la densité volumique de défauts présents dans la fibre. Leur résistance à rupture sous traction s'en trouve améliorée. Les fibres céramiques sont donc généralement fines et restent élastiques jusqu'à leur rupture fragile.

A travers la description des fibres ci-dessous, on peut voir que l'un des enjeux de l'utilisation des fibres céramiques comme agents de renfort est de trouver un matériau, peu dense et de faible diamètre, qui soit stable chimiquement et structuralement à haute température et sous

atmosphère oxydante. Ainsi, le renforcement d'un matériau implique le choix de la fibre de renfort, guidé par les exigences de l'utilisation finale. Les propriétés mécaniques en traction orientent ce choix mais d'autres considérations interviennent :

- *L'anisotropie des propriétés (mécaniques, thermiques, ...).*
- *Une longueur infinie (élaboration en continu).*
- *Un rapport longueur/diamètre élevé.*
- *De faibles diamètres ( $\phi < 20 \mu\text{m}^{*(6)}$ ) pour une bonne résistance à la tension ( $\sigma^R > 2 \text{GPa}^{*(6)}$ ).*
- *Un maintien de la résistance et de la rigidité à haute température sous atmosphère inerte, sous oxygène et/ou autres environnements hostiles.*
- *Un coefficient d'expansion thermique (CET) proche de celui de la matrice.*
- *Une faible densité ( $\rho < 3,5 \text{g}\times\text{cm}^{-3} \text{ }^{*(6)}$ ).*

Chacune de ces exigences auxquelles se rajoutent les aspects de coûts et de présentation textile (masse linéique, nombre de filaments, torsion, ensimage) va donc influencer le choix technique. Une large famille de fibres céramiques de hautes performances répond à ces critères. Elles sont principalement non-oxydes car beaucoup moins denses et plus résistantes que les fibres céramiques oxydes. Elles font l'objet de l'étude bibliographique proposée dans ce chapitre après avoir détaillé l'utilisation de fibres comme membrane.

## **II.2. Utilisation comme membranes**

Récemment, l'impact de la technologie des membranes techniques a augmenté de manière exponentielle en recherche et développement, principalement en raison des industries chimiques et pétrochimiques. Une membrane technique peut être définie comme une barrière qui permet un transport de masse sélectif entre deux phases (Figure I.2, a)). Elle est sélective car certains composants peuvent traverser la membrane plus facilement que d'autres en fonction de leur porosité (Figure I.2,b)). Cela fait des membranes un moyen approprié pour séparer un mélange de composants. Les membranes techniques offrent aujourd'hui le plus grand potentiel industriel des technologies de séparation des fluides en termes de faible investissement en capital, d'économies d'énergie globales, de faible masse, d'encombrement des installations et de grande flexibilité des procédés. À mesure que les coûts énergétiques augmentent, la technologie des membranes va probablement jouer un rôle de plus en plus important dans la réduction de l'impact sur l'environnement et des coûts des processus industriels au cours des prochaines années. Dans les différents domaines d'application, les membranes pour la séparation / purification de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et pour le traitement de l'eau sont des domaines d'étude prioritaire<sup>19</sup>.

---

\* (6) Il s'agit d'ordres grandeurs généralement admis

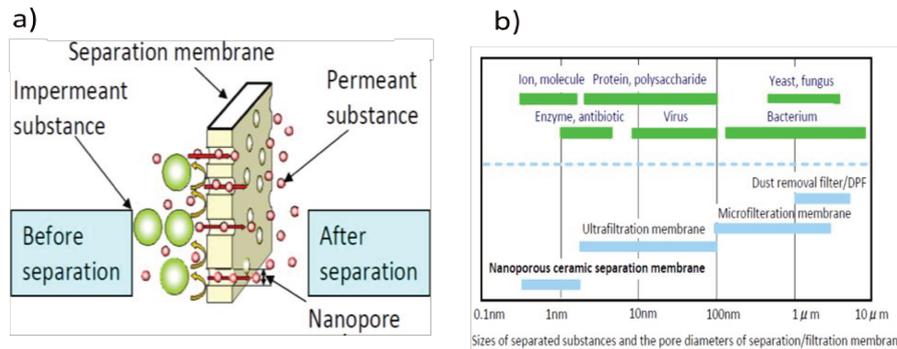


Figure 1.2. Définition d'une membrane (a)<sup>17</sup> et type de membranes et de substances à séparer (b)<sup>18</sup>

De nombreux matériaux peuvent être utilisés en tant que membranes. On distingue trois grandes familles de membranes comprenant les membranes organiques (biologiques et polymères), inorganiques (métalliques et céramiques) et les membranes hybrides (organiques/inorganiques). Grâce à leurs bonnes propriétés perméatives et leur facilité de production, les membranes polymériques organiques sont les plus utilisées par l'industrie. Néanmoins, malgré leurs performances élevées et leurs coûts de production faibles, ces membranes voient leurs applications limitées par leurs instabilités, thermique et chimique, en milieu agressifs<sup>20</sup>. Pour cette raison, les membranes issues de matériaux inorganiques suscitent un grand intérêt pour une utilisation en conditions sévères. En effet, les membranes céramiques présentent généralement une meilleure stabilité ; elles permettent des applications à beaucoup plus hautes températures, dans des environnements chimiques sévères ou agressifs et permettent de traiter des flux de liquides ou de gaz très importants de par leur grande stabilité mécanique. Par ailleurs, leur chimie de surface, modulable, peut se différencier sensiblement de celle des polymères. De plus, la stabilité chimique des membranes céramiques permet le recours aux procédés de rétro-lavages (back-wash) chimiques limitant le colmatage et augmentant leur durée de vie.

Les propriétés des membranes dépendent de plusieurs points essentiels, dont le type de matériau utilisé, leur structure et leur épaisseur ou encore le design du module de filtration l'intégrant<sup>21</sup>. Afin d'améliorer les performances des membranes, notamment pour la séparation de gaz, de hautes sélectivité et flux par unité de volume sont requis. Les membranes sous forme de fibres creuses pour lesquelles la filtration s'effectue de manière tangentielle sont considérées comme particulièrement intéressantes. En effet, cette géométrie tubulaire permet d'obtenir une surface de séparation plus importante par unité de volume<sup>22</sup>.

Parmi tous les types de fibres creuses produits en tant que membranes ou supports membranaires, une majorité d'études a été consacrée aux fibres d'alumine<sup>21-25</sup>, mais beaucoup d'autres types de matériaux peuvent être considérés : la zircone stabilisée à l'yttrium<sup>26,27</sup>, les pérovskites<sup>28-31</sup>, les métaux<sup>29,32,33</sup> ou encore les cermets<sup>34</sup>.

Il reste cependant beaucoup d'aspects à améliorer afin de rendre ces systèmes vraiment viables. La stabilité à long terme des membranes en conditions opératoires, c'est à dire à haute température et en conditions chimiquement sévères est un point crucial de développement à réaliser et doit être amélioré significativement. Généralement, ce type de membrane présente une faible résistance aux chocs thermiques, ce qui rend leur utilisation impossible dans des environnements où la température varie beaucoup et souvent, à quoi peuvent s'ajouter des problèmes d'expansion thermique. Il arrive parfois que des éléments constitutifs de la membrane soient réactifs vis à vis de certaines espèces gazeuses ou de certains catalyseurs. La stabilité chimique de la céramique ne doit donc pas être négligée. Le coût de membranes à fibres creuses inorganiques reste assez élevé, les procédés étant complexes, longs et consommateurs d'énergie. De plus, les membranes résultantes sont trop fragiles pour permettre des applications à grande échelle. Enfin, le diamètre de ce type de fibres creuses reste assez important et de l'ordre de plusieurs millimètres ne favorisant pas leur intégration dans des modules membranaires à haute surface spécifique par unité de volume.

Les propriétés des fibres céramiques dépendent beaucoup de leur procédé d'élaboration. Une étude bibliographique sur les procédés d'élaboration des fibres céramiques comme agents de renfort et membranes est donc proposée.

### **II.3. Les méthodes de fabrication des fibres céramiques**

Différentes méthodes de préparations de fibres céramiques peuvent être mises en œuvre en fonction du système considéré. On peut classifier les méthodes de préparation en deux catégories : indirecte et directe.

Les méthodes indirectes consistent à utiliser un support fibreux ou une phase sacrificielle qui sera ôtée durant le traitement thermique final. Nous pouvons citer le procédé de production de fibres par dépôt en phase vapeur (CVD) dans lequel une fibre commerciale, typiquement de tungstène ou de carbone, va former le cœur de la fibre<sup>35</sup>. Ces dernières seront recouvertes d'une couche de céramique formée par déposition en phase gazeuse. Bien que cette méthode de production ait permis dans les années 60 de nettes avancées dans la production de fibres céramiques oxydes et non-oxydes, en particulier de carbure de silicium (SiC), elle trouve ses limites dans le fait que la fibre obtenue est épaisse, rigide et difficile à utiliser. La seconde méthode de fabrication de fibres céramiques consiste à l'absorption d'une solution céramique par une fibre organique commerciale, typiquement de cellulose ou de polypropylène. La fibre céramique est ensuite obtenue par traitement thermique dans un premier temps pour brûler le support, puis dans un second temps à haute température afin d'obtenir la fibre céramique<sup>26,36</sup>. Les méthodes de préparations directes sont les plus employées industriellement et le recours à la technique d'extrusion/frittage est très répandu. Elle consiste à mélanger une ou plusieurs poudres inorganiques avec un liant (polymère) auxquels peuvent être ajoutés des additifs

(comme des agents de frittage par exemple). Le mélange est ensuite extrudé pour former des fibres, puis traité à différentes températures pour enlever le liant dans un premier temps, puis pour procéder au frittage dans un second temps. Une autre méthode, la plus utilisée pour la production de fibres creuses céramiques, a été également développée. Il s'agit de la méthode par inversion de phase qui consiste en trois étapes : former une suspension en mélangeant la-es poudre-s inorganique-s avec un liant et d'éventuels additifs dans un solvant, extruder la solution pour former des fibres et enfin procéder au frittage à haute température pour former les fibres céramiques. Les fibres ainsi obtenues présentent une structure asymétrique due au phénomène d'inversion de phase (Figure I.3)<sup>29,37</sup>.

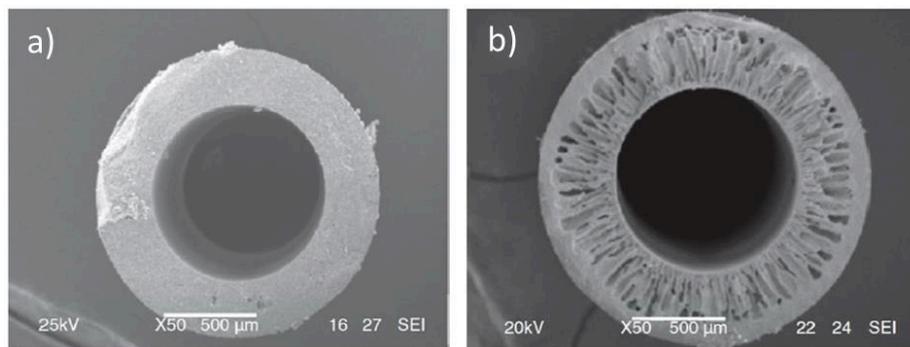


Figure I.3. Structure symétrique (a) et asymétrique due à l'inversion de phase (b)

La dernière technique est basée sur la voie dite Polymer-Derived Ceramics ou PDCs. Celle-ci consiste en la modification à façon de précurseurs moléculaires en vue de la synthèse d'un polymère précéramique. Ce dernier sera alors mis en forme avant d'être converti en céramique par une étape de céramisation, généralement par une pyrolyse sous atmosphère inerte ou réactive. Cette méthode a été exclusivement appliquée à l'élaboration de fibres céramiques pour une utilisation comme agent de renfort. Un seul papier reporte l'élaboration de fibres céramiques de large diamètre à travers cette voie mais aucune application (comme membrane par exemple) n'est mentionnée<sup>38</sup>. La suite de ce chapitre sera donc essentiellement focalisée sur l'élaboration de fibres céramiques de faible diamètre à travers cette voie PDCs. Cette méthode se réfère notamment au procédé d'élaboration des matériaux carbonés à partir du polyacrylonitrile (PAN)<sup>39-42</sup>. Elle utilise un procédé beaucoup plus flexible et maîtrisable que les autres techniques puisqu'elle permet d'élaborer différentes formes de céramiques et particulièrement des fibres de diamètre contrôlé. Cette voie d'élaboration est exclusivement mise en œuvre pour fabriquer des fibres de faible diamètre comme agents de renfort. Elle est notamment mise en œuvre dans l'industrie pour l'élaboration de fibres SiC. Nous pensons qu'elle est également d'un fort intérêt pour l'élaboration de membranes tubulaires. Cette voie est discutée plus en détail dans la suite de ce chapitre ; en particulier pour l'élaboration de fibres de faible diamètre.

### **III. Les fibres céramiques non-oxydes par la voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs)**

La production de fibres de performances et de coût compétitifs comme agents de renfort est un des objectifs les plus difficiles qui soient pour la communauté française des CMC car la concurrence japonaise et américaine a solidement établi un oligopole mondial, que seuls les chinois – et plus modestement les allemands - se risquent actuellement à défier.

Le besoin en fibres stables en condition sévère d'utilisation réduit grandement le nombre de candidats parmi les fibres céramiques non-oxydes. Par exemple, à ce jour, aucune fibre céramique non-oxyde commerciale n'est capable de maintenir sa valeur de contrainte à rupture à un niveau supérieur à 2 GPa à 1400 °C en continu. L'amélioration des performances des fibres céramiques non-oxydes passe par l'optimisation du procédé d'élaboration : Après avoir ciblé la composition du matériau (qu'il soit céramique et polymère) susceptible d'apporter une plus-value aux fibres en termes de performance, il faut d'abord élucider au mieux les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre lors de la fabrication. En complément, un objectif est de choisir, d'utiliser et/ou de mettre au point des techniques de caractérisation structurale pertinentes. C'est ce que nous nous sommes attelés à entreprendre. Le procédé de fabrication des fibres céramiques mis en œuvre dans notre étude, la voie PDCs, est donc décrite ci-dessous.

#### **III.1. Principes de la voie PDCs**

Le principe de la voie PDCs est de produire des matériaux céramiques par pyrolyse de polymères inorganiques ou organométalliques dénommés polymères précéramiques<sup>43-45</sup>. Il s'agit d'une approche basée sur l'utilisation de précurseurs moléculaires. Ces polymères précéramiques combinent, à l'échelle atomique, les éléments constitutifs de la céramique finale. De par les nombreux bénéfices conférés aux céramiques finales par la voie des PDCs, ce champ de recherche est riche et en pleine expansion. Parmi ces avantages on peut citer la haute pureté des matériaux synthétisés par rapport à ceux obtenus par des voies traditionnelles telle la technologie de poudres. Celle-ci est attribuée à la synthèse chimique des polymères précurseurs qui permet une purification aisée par distillation ou cristallisation. De plus, l'utilisation de polymères précéramiques permet de réduire drastiquement les températures nécessaires à l'obtention des céramiques. La production de matériaux multi-constituants ou hybrides est également possible. En outre, les précurseurs peuvent présenter des capacités de mise en forme spécifique afin de produire des objets dans toutes les dimensions, difficiles à réaliser par d'autres méthodes d'élaboration de céramiques. La synthèse de céramiques multifonctionnelles à microstructure contrôlée est ainsi possible<sup>46-48</sup>. La première conversion de précurseurs moléculaires en céramiques a été reportée par Fritz et Raabe dans la seconde moitié des années 1950 se rapportant à la formation de liaisons Si-C<sup>49</sup>. Dans le début des années 1960, de nouveaux types de céramiques sont obtenus depuis

des précurseurs hybrides par les travaux de Ainger et Herbert<sup>50</sup> puis de Chantrell et Popper<sup>51</sup> décrivant la synthèse de céramiques non-oxydes à partir de précurseurs moléculaires. Ces travaux pionniers ont conduit, une dizaine d'années plus tard, à la production de fibres céramiques de carbure de silicium (SiC) et de carbonitride de silicium (Si<sub>3</sub>CN<sub>4</sub>) issues respectivement de polycarbosilanes et de polycarbosilazanes<sup>52,53</sup>. Les fibres de carbure de silicium issues de précurseurs polymériques sont encore aujourd'hui la principale illustration de l'usage de la voie PDC dans l'industrie.

Suite aux travaux de Verbeek et al. en Allemagne et Yajima et. al au Japon dans les années 1970<sup>52,53</sup> un nombre important d'études a été conduit afin de mieux comprendre, contrôler et étendre la chimie des précurseurs, leur conversion en céramiques et l'évolution microstructurale du matériau à hautes températures. Une part importante de ces études est consacrée aux nombreuses possibilités de mise en forme des polymères précéramiques avant leur pyrolyse<sup>44,45,54</sup>.

La synthèse de céramiques par la voie PDCs implique différentes étapes et fait appel à des domaines aussi variés que la chimie moléculaire, les procédés et la science des matériaux. La Figure I.4 résume les différentes étapes qui mènent à la synthèse d'une forme céramique par la voie des PDCs à partir de la modification chimique d'un précurseur moléculaire commercial.

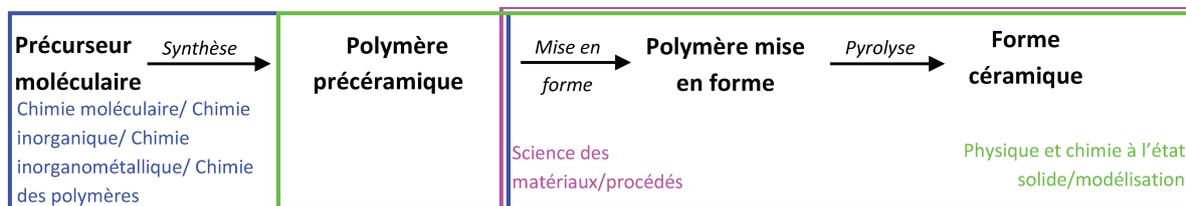


Figure I.4. Procédé général d'obtention d'une forme céramique à partir d'un précurseur moléculaire par la voie PDCs

Le principe de la voie PDCs (Figure I.4) repose sur la synthèse, à partir de réactifs commerciaux, d'un précurseur moléculaire dont la composition est contrôlée à l'échelle atomique. Ce précurseur est alors polymérisé (chimiquement (par réaction avec une autre molécule) ou thermiquement) en un polymère précéramique (étape 1) dont les propriétés physico-chimiques, guidant la rhéologie notamment, peuvent être modulées afin d'être compatibles avec des opérations de mise en forme (étape 2) et de traitements thermiques (étape 3 ; conversion *polymère* → *céramique*) générant le matériau final dans la forme et la composition souhaitées. Ces polymères précéramiques sont des composés organométalliques/inorganiques contenant la structure de base de la céramique désirée et un environnement périphérique organique offrant différentes fonctionnalités et réactivités. La structure moléculaire de ce type de molécule est donnée sur la Figure I.5.

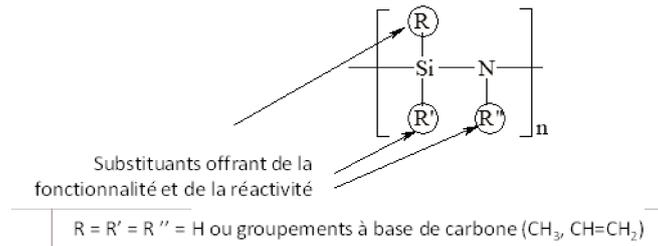


Figure 1.5. Structure moléculaire d'un polysilazane précurseur de céramiques  $Si_3N_4$  et  $Si/C/N$

Durant la pyrolyse, une étape de réticulation rendant le polymère infusible est souvent nécessaire. Enfin, la conversion du précurseur en céramique amorphe se réalise par un traitement à température modérée de l'ordre de 800-1200 °C. Le caractère amorphe des céramiques obtenues après pyrolyse est un état physique spécifique entre le polymère précéramique et la céramique cristallisée finale. Cette cristallisation conduisant à des phases cristallisées thermodynamiquement stables aura lieu en soumettant la céramique amorphe à des traitements thermiques à plus haute température. La température de cristallisation dépendra de la composition de la céramique amorphe (environnement atomique, distribution des différentes phases et nature des phases). Il doit être précisé que cette cristallisation n'est parfois pas nécessaire et qu'une céramique amorphe de haute stabilité en température peut être produite en choisissant des combinaisons d'éléments pour lesquelles les énergies de liaisons sont dérivées principalement de liaisons covalentes locales (avec aussi peu de contrainte que possible). L'utilisation de tels réseaux céramiques amorphes est aussi une approche prometteuse pour s'affranchir de la fragilité des céramiques (puisqu'ils sont désordonnés et sans plan cristallin). C'est une des approches mises en œuvre pour développer des fibres qui doivent fonctionner à une température de 1500 °C en continu.

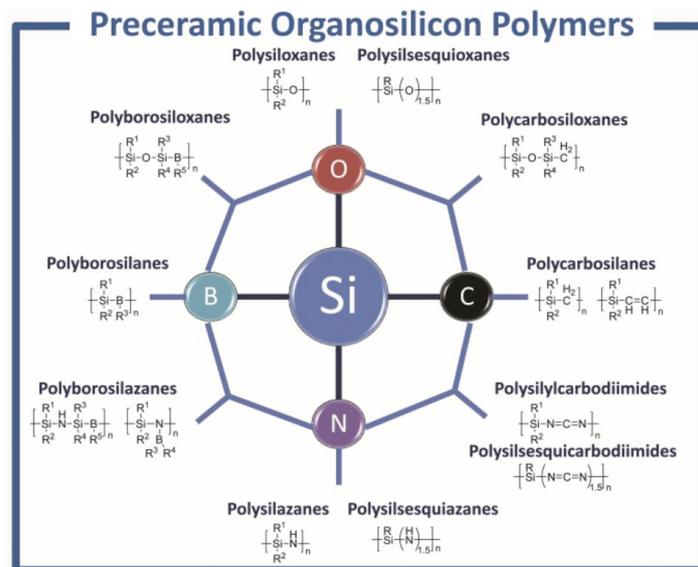


Figure 1.6. Différents types de polymères précéramiques siliciées<sup>45</sup>

La Figure I.6 permet de mieux cerner l'éventail des possibilités de compositions pour des céramiques non-oxydes à base de silicium produites par synthèse de polymères précéramiques à façon.

### **III.2. Les fibres céramiques *via* la voie PDCs**

Les polymères précéramiques, et en particulier ceux développés dans la Figure I.6, sont susceptibles de présenter des propriétés rhéologiques adaptées à l'élaboration de fibres céramiques à travers des procédés d'extrusions. Ci-dessous, nous présentons les prérequis que doivent acquérir les polymères précéramiques pour une telle mise en forme.

#### **III.2.1. Développement des capacités d'extrusion de polymères précéramiques**

Wynne et Rice ont donné une série de règles empiriques pour synthétiser des polymères précéramiques présentant les qualités requises pour obtenir des fibres céramiques performantes<sup>55,56</sup>.

Le polymère précéramique devrait présenter :

- *Une masse moléculaire élevée pour réduire sa volatilisation et augmenter le rendement céramique.*
- *Une bonne fusibilité et solubilité pour la mise en forme (extrusion et étirage) du polymère avant sa pyrolyse et sa transformation en fibre céramique.*
- *Une structure peu réticulée ou constituée de cycles pour diminuer sa dégradation et éviter l'accumulation de défauts dans le volume de la fibre.*
- *Une structure avec des groupements réactifs pour garantir un caractère thermodurcissable après traitement thermique et/ou chimique.*
- *Une teneur faible en groupements organiques pour augmenter son rendement céramique et éviter les variations trop brutales de la densité et du volume.*

D'autres règles empiriques sont plus spécifiques à certains types de céramiques ou d'applications. Par analogie aux polymères organiques servant à préparer les fibres synthétiques et/ou organiques (industrie textile), les polymères précéramiques linéaires (Figure I.7, structure A) de masse moléculaire élevée devraient plutôt être destinés à l'élaboration de fibres. En effet, la linéarité de la chaîne polymérique devrait accroître la filabilité du polymère en améliorant sensiblement sa fusibilité<sup>57-59</sup>. Par ailleurs, la masse moléculaire importante devrait conférer à la fibre crue une ténacité plus élevée<sup>60</sup>.

Malheureusement, en prenant l'exemple du polydisilacyclobutane, Yajima et al.<sup>57-59</sup> observe que la masse moléculaire trop élevée des polymères linéaires rend leur filage délicat à cause de leur état trop liquide ou trop visqueux. Par ailleurs, ces polymères linéaires procurent un

rendement céramique beaucoup trop faible et privilégient les réactions de réversion\*<sup>(9)</sup> (Figure I.7, structure A)<sup>61</sup>.

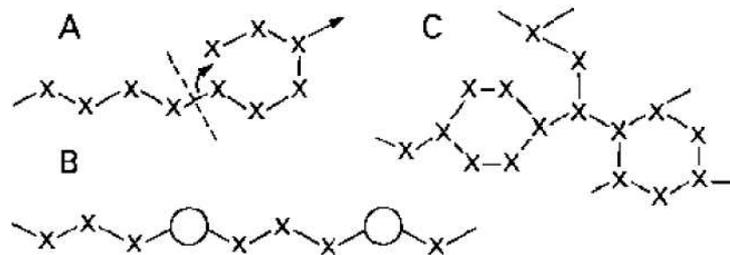


Figure I.7. Conformation de polymères précéramiques filables vues par Wynne et Rice (a) Polymères linéaires avec possibilités de réactions de réversion, (b) Polymères présentant un réseau tridimensionnel de cycles et (c) Polymères linéaires et comportant des cycles<sup>56</sup>

Les polymères constitués d'un réseau tridimensionnel de cycles (Figure I.7, structure B) donnent un très bon rendement céramique qui minimise les retraits et l'effet destructif de la libération des espèces volatiles émanant du polymère lors de sa pyrolyse. La structure cyclique ralentit les cinétiques des réactions de réversion et la libération des espèces volatiles du polymère qui sont responsables de la forte perte de masse. Toutefois, ils sont difficilement mis en forme à cause de leur caractère pratiquement infusible et insoluble. Les polymères linéaires et comportant des cycles (Figure I.7, structure C) sont attractifs puisqu'ils combinent les qualités des polymères linéaires (une bonne ténacité de la fibre) et des structures polymériques constituées de cycles (un bon rendement céramique)<sup>60</sup>.

En résumé, un polymère optimal doit présenter une structure linéaire constituée de cycles avec un rendement céramique assez élevé pour maintenir la forme cylindrique de la fibre durant sa pyrolyse ; une valeur minimale de 40 % est généralement citée pour le rendement céramique<sup>55,56</sup>.

### III.2.2. Les techniques d'extrusion de polymères précéramiques

Deux techniques se dégagent dans le but d'obtenir des fibres : le filage en solution et le filage à l'état fondu ; tous les deux pouvant être assisté électriquement par application d'un champ électrique en sortie d'extrusion (appelé *electrospinning*). Cette technique ne concerne pas notre étude. Le choix de la technique de filage dépend des propriétés rhéologiques du polymère mais le filage à l'état fondu reste la technique la plus appropriée car elle n'utilise pas de solvant qui pourrait se retrouver dans la fibre et réduire le rendement céramique du polymère voire laisser des résidus carbonés dans le matériau final.

Le filage à l'état fondu (Figure I.8) reprend les principes développés pour élaborer les fibres de carbone à partir des brais de houille<sup>62,63</sup>.

\*<sup>(9)</sup> La chaîne linéaire du polymère se replie et se scinde pour donner deux macromolécules.

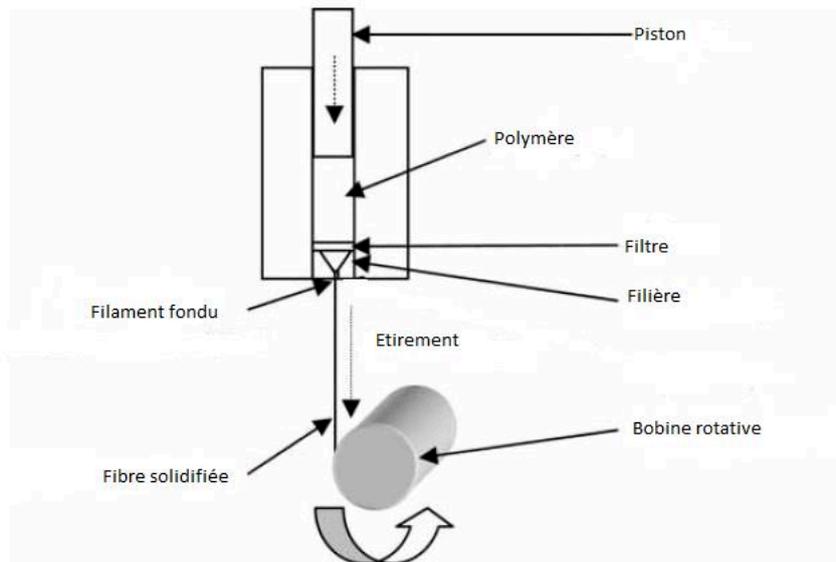


Figure 1.8. Procédé de filage en fondu<sup>54</sup>

Dans les conditions d'un filage à l'état fondu, le polymère précéramique doit être préférentiellement dans un état solide après synthèse. Par conséquent, le principe du filage à l'état fondu consiste à chauffer une certaine quantité de polymère pour le fondre et le pousser via un piston, une vis sans fin ou encore un gaz inerte sous pression vers une filière dotée d'un ou plusieurs trous de dimensions de l'ordre de quelques micromètres (dans le cas de l'élaboration de fibres de faible diamètre). Il est préférable que la température de fusion soit relativement basse afin de procéder à son extrusion pour éviter que l'on se situe dans la gamme de température à laquelle le polymère commence sa décomposition. La stabilité du filage est directement liée aux propriétés chimiques et structurales du polymère ; elles-mêmes dépendantes des conditions de synthèse et de la réactivité des groupements fonctionnels composant la structure moléculaire initiale. Cette technique nécessite donc l'utilisation de polymères présentant un comportement rhéologique bien défini. Ensuite, le fil extrudé est collecté sur une bobine rotative qui assure son étirage en sortie de filière et donc la réduction du diamètre du fil extrudé. Dans le cas de l'élaboration de fibre de large diamètre pour une application membranaire, il n'y a pas d'étirage comme nous le verrons dans les chapitres suivants. La distance entre la filière et la bobine permet au fil de se solidifier entraînant la rétention de forme de la fibre. Il est à noter que l'étirement de la fibre peut avoir des conséquences sur l'orientation des chaînes polymères dans la fibre et peut donc donner lieu à des structures céramiques plus ordonnées<sup>54,64</sup> dans le cas de céramiques polycristallines.

Les différents paramètres pouvant être contrôlés pendant le filage sont :

- **La température du four** : ceci permet d'ajuster la viscosité du polymère et d'être en mesure d'extruder la fibre à travers la filière

- **La pression imposée au polymère** : cette pression exercée par le piston, la vis ou le gaz afin de faire passer le polymère à travers la filière est directement reliée à la vitesse d'extrusion
- **La géométrie de la filière** : celle-ci influencera la forme de la fibre finale. En choisissant une filière appropriée, il est possible d'obtenir des fibres denses, angulaires ou encore creuse
- **La distance filière-bobine** : de cette distance dépendra le refroidissement du fil extrudé et donc la solidification du polymère. Cette dernière ayant une influence directe sur l'étirage du fil et/ou sur sa recombinaison dans le cas de filières spéciales (fibres creuses, angulaires etc)

### III.2.3. La conversion fibres polymères-fibres céramiques

La conversion polymère-céramique est une étape fondamentale et limitante de la voie PDCs. En effet, quelle que soit la facilité de mise en forme d'un matériau fonctionnel, le but recherché est la conservation de son intégrité structurale lors de la céramisation. La connaissance des réactions chimiques ayant lieu lors de cette transformation est donc un enjeu majeur. Cette transformation s'effectue généralement en deux étapes : une première de réticulation qualifiée de pré-pyrolyse, puis la pyrolyse en elle-même généralement sous atmosphère inerte.

#### III.2.3.1. Traitements de réticulation

Naturellement, un polymère thermoplastique filable à l'état fondu risque de re-fondre au cours de l'élévation ultérieure de la température de pyrolyse pour assurer sa transformation en céramique. Afin de conserver la mise en forme de matériau cru, une étape de réticulation est souvent nécessaire. Le polymère précéramique sera alors d'abord converti en un polymère infusible par un traitement de réticulation. Cette dernière pourra se faire de différentes manières entre l'étape de mise en forme et celle de céramisation et fera souvent intervenir la réactivité du polymère afin de parvenir à un précurseur infusible. Un traitement thermique éventuellement assisté par la réactivité de l'atmosphère (air, ammoniac<sup>65</sup>), ou encore un traitement par une irradiation par des rayons  $\gamma$ <sup>66</sup>, par irradiations électroniques<sup>67</sup> ou sous rayonnement ultra-violet<sup>68,69</sup> permet de mener à bien cette étape de réticulation.

Les premières études d'importance sur les réactions qui régissaient la réticulation des polymères précéramiques par traitement thermique ont été menées dans les années 1990 par l'équipe de R. J. P. Corriu. Des polysilazanes présentant différents groupements fonctionnels tels Si-H, Si-Me, Si-vinyl et N-H ont été préparés permettant une analyse complète de l'influence de ces fonctions réactives durant les phases de réticulations puis de pyrolyse<sup>70,71</sup>. Les réactions de réticulations majeures ayant lieu durant les traitements thermiques sur des silazanes sont présentés sur les Figure I.9 à Figure I.11<sup>72-74</sup>.

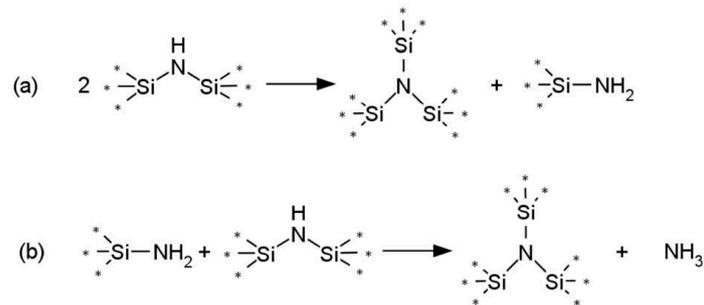


Figure I.9. Réactions de transamination sur des polysilazanes

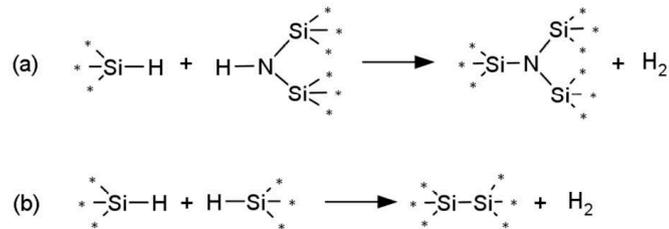


Figure I.10. Réactions de déshydrocouplage sur des polysilazanes

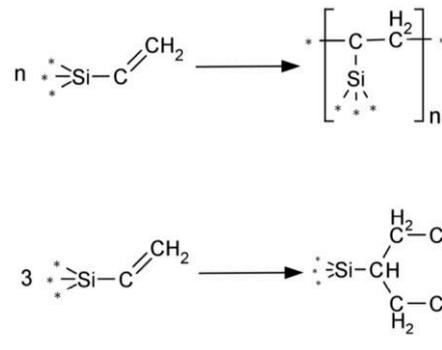


Figure I.11. Polymérisation de fonctions vinyles sur des polysilazanes

Alternativement à la réticulation thermique par le biais des groupements fonctionnels présents dans le polymère, les polymères précéramiques peuvent également subir des traitements sous irradiation de haute énergie, qu'il s'agisse d'un faisceau d'électron, de rayons gamma, ultraviolet ou X. Dans cette technique, les hautes énergies impliquées doivent être largement supérieures aux forces d'attractions électroniques de n'importe quel électron envers un noyau atomique<sup>75</sup>. Si un électron est soumis à ces traitements d'irradiation, la structure moléculaire qu'il compose en sera modifiée due au transfert linéique d'énergie (TLE, ou LET en anglais pour Electron Linear Energie Transfer), causant des scissions de liaisons chimiques et la formation de radicaux. En fonction de la structure polymérique, des réactions de recombinaison des radicaux peuvent avoir lieu menant à la réticulation du matériau. Cette méthode présente des avantages comme la rapidité des traitements et la possibilité d'utiliser différentes atmosphères, principalement sous gaz inertes. En revanche, la complexité des mécanismes chimiques sous-jacents ne permet pas toujours d'optimiser le traitement pour chacun des précurseurs, de plus le coût de cette technique peut être élevé et en limite l'utilisation. Dans le cas des polycarbosilanes par exemple, des hautes doses électroniques

entraînent une scission des liaisons Si-H et C-H dans le polymère précéramique avec la formation de radicaux accompagnée du relargage d'espèces gazeuses telles que le dihydrogène ou le méthane.

Une dernière méthode majeure permettant de rendre infusibles des polymères précéramiques est la réticulation sous atmosphère réactive, notamment sous ammoniac. Duperrier et al. reportent la réticulation sous ammoniac d'un poly(méthylamino)borazine à 400 °C<sup>76</sup>. L'incorporation d'ammoniac dans la structure polymérique contenant des groupements méthylamino -NCH<sub>3</sub>/-NHCH<sub>3</sub> permet de former des espèces réactives -NH<sub>2</sub> par réaction de transamination avec un relargage de méthylamine. La haute réactivité des fonctions -NH<sub>2</sub> offre de grandes possibilités de réticulation par la formation d'un réseau de ponts -NH- qui rendent le matériau infusible.

### III.2.3.2. Traitements de pyrolyse

Une fois la réticulation réalisée, l'élévation graduelle de la température sous atmosphère inerte ou réactive jusqu'à la température de céramisation, typiquement autour de 1000 °C, permet le départ des groupements chimiques volatils et la conversion du précurseur en céramique, généralement amorphe, au travers de réarrangements structuraux menant au clivage des liaisons chimiques et au dégagement d'espèces organiques de faibles masses moléculaires et d'oligomères.

La conversion polymère-céramique s'accompagne donc d'une perte de masse systématique qui permet d'en déduire un rendement céramique, pourcentage du précurseur préservé dans la céramique. La valeur de ce rendement céramique dépendra grandement du type de précurseur utilisé ainsi que du traitement de réticulation mis en œuvre. De manière triviale, un précurseur présentant des fonctions peu réactives à faible température ou des oligomères de faibles masses moléculaires présentera un rendement céramique plus faible qu'un précurseur présentant des fonctions « réticulables », entraînant la perte de l'intégrité structurale de la pièce crue. La perte de masse du polymère s'accompagne également de l'augmentation nette de sa masse volumique lors de l'étape de pyrolyse. Typiquement, un précurseur polymérique de carbure, nitrure ou borocarbonitrure de silicium présente une masse volumique de l'ordre de 1 g.cm<sup>-3</sup> quand la céramique qui en découlera aura une masse volumique comprise entre 1,9 et 3,2 g.cm<sup>-3</sup><sup>77</sup>. A titre d'exemple, le Durazane<sup>®</sup> 1800 de la société Merck présente une masse volumique de 1,02 g.cm<sup>-3</sup> quand la masse volumique de la céramique de type carbonitrure de silicium (Si-C-N) en résultant est de 2,40 g.cm<sup>-3</sup><sup>78</sup>. La perte de masse accompagnée de l'augmentation de la masse volumique en passant du polymère à la céramique entraîne inévitablement un retrait volumique qu'il s'avère indispensable de contrôler pour éviter l'effondrement de la forme polymère au cours de la pyrolyse.

Une céramique amorphe est généralement dans un état métastable. Ainsi, l'élévation de la température post-pyrolyse au travers de traitements de recuits thermiques entrainera une cristallisation en phases cristallines thermodynamiquement stables. La nature et la composition des phases cristallines en présence dépendront de la température, de l'atmosphère ou encore de la rampe de chauffe utilisée.

#### III.2.4. Fibres céramiques non-oxydes à base de silicium

En plus des prérequis proposés par Wynn et Rice<sup>53,54</sup> développés précédemment, Laine et al. se sont attachés à décrire les propriétés intrinsèques que doivent présenter les précurseurs de carbure de silicium pour être filés en fondu puis transformés par pyrolyse en fibres céramique<sup>79</sup>. Bien que cette étude concerne spécifiquement des fibres SiC, ces prérequis sont transposables à la production d'autres fibres céramiques non-oxydes à base de silicium :

- **Propriétés viscoélastiques** : *Le précurseur doit présenter des propriétés de fluide non-newtonien nécessaires à son extrusion. Dans le même temps, à contrainte nulle, il doit être suffisamment visqueux pour que les fibres ne s'écrasent pas et maintiennent leur forme.*
- **Réactivité latente** : *Le précurseur doit présenter des groupements réactifs permettant sa réticulation dans les premières étapes de conversion céramique afin de rendre les fibres infusibles et donc de permettre la rétention de la forme fibreuse initiale.*
- **Rendement céramique** : *Lors de la transformation précurseur-céramique, la densité du matériau augmente de manière sensible pouvant conduire à la rupture de ce dernier. Un rendement céramique important permet de limiter le changement volumique de la forme fibreuse crue, préservant ainsi la mise en forme. Un rendement céramique élevé permet également de limiter l'évacuation d'espèces gazeuses lors de la conversion céramique, limitant ainsi la création de porosité fragilisant la forme fibreuse.*
- **Sélectivité des céramiques ciblées** : *Une structure et une pureté bien contrôlées des précurseurs conduisent à une céramique de composition spécifique présentant des propriétés optimales du matériau.*
- **Microstructure et densification** : *Les propriétés des fibres céramiques sont conditionnées à leur microstructure. Le contrôle de l'évolution microstructurale afin de favoriser la densification du matériau ou encore de retarder la cristallisation est un point clef du développement de matériaux fibreux par voie PDCs.*
- **Maitrise des coûts** : *Bien que la voie des PDCs permettent de réduire considérablement les températures de céramisation des fibres, il n'en reste pas moins que le précurseur et les moyens de mise en forme et de conversion céramique doivent présenter des coûts contenus en vue d'une mise sur le marché.*

### III.2.4.1. Fibres à base de carbure de silicium (SiC)

Les premiers travaux relatant la production de fibres de carbure de silicium (SiC) à partir de précurseurs polymères ont été publiés par Yajima et al. à l'Université de Tohoku au Japon dans le milieu des années 1970<sup>53,80</sup>. Le précurseur de fibres est d'abord synthétisé selon la réaction indiquée dans la Figure I.12 :

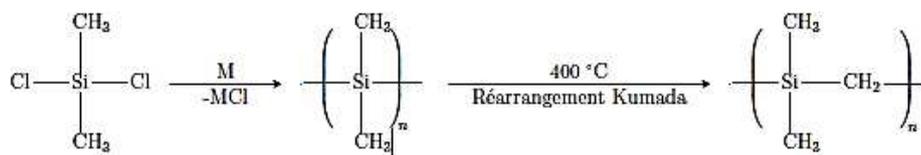


Figure I.12. Synth\u00e8se d'un polycarbosilane selon Yajima et al<sup>53</sup>.

Le r\u00e9actif de d\u00e9part est le dim\u00e9thyldichlorosilane qui permet de g\u00e9n\u00e9rer un polysilane (PS) par d\u00e9halog\u00e9nation via un lithium ou un sodium m\u00e9tallique dans du tetrahydrofurane par la m\u00e9thode de couplage de Wurtz \u00e0 l'aide de chlorosilanes et de m\u00e9taux alcalins ou alcalino-terreux (Mg, Na ou Li) qui entraine la formation d'un r\u00e9seau polym\u00e8re, le polysilane. Ce pr\u00e9curseur est alors converti en polycarbosilane (PCS)  $(-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{CH}_2-)_n$  et plus pr\u00e9cis\u00e9ment en « $[-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$ » par une d\u00e9composition thermique, un r\u00e9arrangement de Kumada et une polym\u00e9risation lors d'un traitement \u00e0 400 °C durant 48 heures sous atmosph\u00e8re d'argon. Ce traitement permet d'aboutir \u00e0 des polycarbosilanes (PCS) via la formation de ponts Si-C-Si constitutifs de la structure mol\u00e9culaire du SiC. Du polym\u00e8re obtenu ne sont conserv\u00e9s que les oligom\u00e8res de masses mol\u00e9culaires importantes. Ces derniers sont dissous dans du benz\u00e8ne afin de pouvoir proc\u00e9der au filage. Une fois les fibres crues obtenues, le benz\u00e8ne est \u00e9vapor\u00e9 et les fibres crues subiront une conversion en c\u00e9ramique par un traitement de pyrolyse sous argon \u00e0 1000 °C menant \u00e0 la premi\u00e8re production de fibres. Yajima a synth\u00e9tis\u00e9 plusieurs PCS avec diff\u00e9rents structures et compositions qui affectent la mise en forme (en particulier la filabilit\u00e9) des PCS et/ou leur comportement \u00e0 la pyrolyse et donc la structure et les propri\u00e9t\u00e9s de la finale c\u00e9ramique.

Le point cl\u00e9 de pr\u00e9paration du SiC concerne la synth\u00e8se d'un polym\u00e8re entrainant la formation d'une c\u00e9ramique SiC st\u00e9chiom\u00e9trique tout en limitant la perte de masse durant la pyrolyse. Le PCS, qui pr\u00e9sente un rapport atomique C/Si relativement \u00e9lev\u00e9 (2/1) et une structure complexe qui semble contenir en grande partie des liaisons carbosilane (Figure I.13), est un polym\u00e8re pr\u00e9c\u00e9ramique solide, fusible et soluble. Le rendement c\u00e9ramique de ce polym\u00e8re, repr\u00e9sent\u00e9 par  $(m_{\text{c\u00e9ramique}}/m_{\text{pr\u00e9curseur}}) \times 100\%$ , est relativement faible (environ 55 %) et une grande partie de ce carbone en exc\u00e8s se retrouve dans la c\u00e9ramique lors de la pyrolyse sous atmosph\u00e8re inerte : la c\u00e9ramique est compos\u00e9e de carbone aromatique libre r\u00e9parti de mani\u00e8re homog\u00e8ne entre des nanocristallites de  $\beta$ -SiC. Par ailleurs, la r\u00e9ticulation \u00e9tant faite sous air, les fibres sont plut\u00f4t des oxycarbure de silicium (Si-C-O). Cependant, cette premi\u00e8re

étape a conduit à la commercialisation des premières fibres dites SiC sous le nom commercial Nicalon™. On note trois générations de fibres « SiC » qui sont décrites ci-dessous.

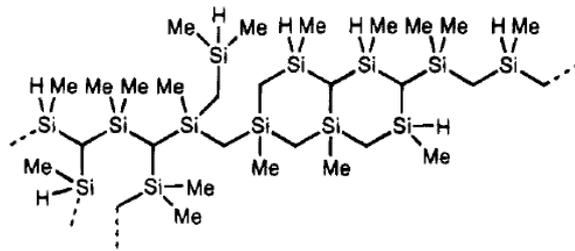


Figure I.13. Polycarbosilane précurseur de carbure de silicium par Birot et al.<sup>81</sup>

#### - Fibres Si-C-O (Nicalon™)

La première génération de fibres de type Si-C-O ont été commercialisées par l'entreprise japonaise Nippon Carbon Co., Ltd sous le nom commercial Nicalon™. Plusieurs types de fibres Nicalon™ sont commerciales, dont la plus connue est la référence NL-200 utilisée notamment dans les composites à matrices céramiques. Il est à noter que la référence NL-607 consiste en une fibre SiC issue de Nicalon™ NL-200 recouverte d'une couche de carbone afin d'optimiser ses propriétés mécaniques dans le cadre d'une utilisation en tant qu'agent de renfort.

Bien que les fibres Nicalon™ possèdent des propriétés mécaniques intéressantes et compatibles avec leur utilisation comme renforts structuraux, la présence de carbone et d'oxygène dans leur composition est un frein pour une utilisation dans des environnements oxydants à haute température. Ainsi, la résistance mécanique de ces fibres est sensiblement dégradée suite à des expositions courtes à l'air à 1400 °C<sup>82</sup>, tout comme lors d'utilisations répétées à des températures supérieures à 1200 °C. Cette dégradation est expliquée par l'évaporation de CO ainsi que la nucléation de la phase β du carbure de silicium comme le reporte les équations 1 à 3 suivantes<sup>83</sup>.



Ceci a entraîné le développement puis la commercialisation de la gamme Hi-Nicalon™ par K. Okamura de l'université d'Osaka et T. Seguchi de l'institut japonais de recherche sur l'énergie atomique (*Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI*) en 1988. Ces fibres présentent un taux d'oxygène bien plus faible, par la modification du prétraitement de réticulation rendant les fibres infusibles.

#### - Fibres SiC (Hi-Nicalon™)

Nippon Carbon et JAERI ont utilisé à un procédé de réticulation des fibres crues via une irradiation électronique et non par un traitement thermique sous air<sup>84</sup> (Figure I.14).

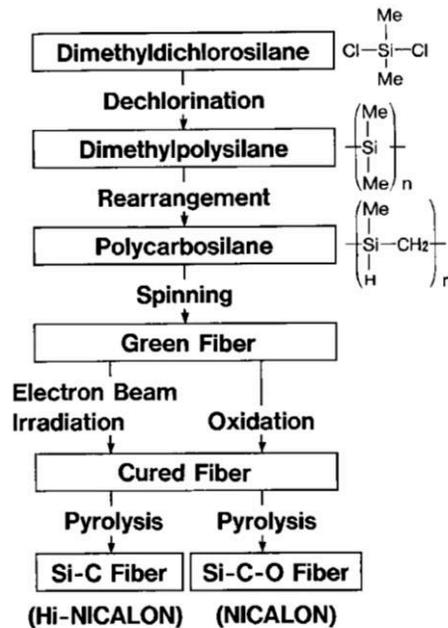


Figure I.14. Procédé de préparation de fibres céramiques SiC(O) à partir d'un chlorosilane<sup>83</sup>

Ces fibres SiC à faibles teneurs en oxygène furent commercialisées sous le nom commercial Hi-Nicalon<sup>TM</sup>. Celles-ci présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des fibres Nicalon<sup>TM</sup><sup>85</sup>. Bien que ces fibres présentent de meilleures propriétés mécaniques, elles contiennent encore une fraction importante de carbone libre. Le rapport atomique C/Si est de 1,39. Cette forte teneur en carbone cause des problèmes d'oxydation à hautes températures. Limiter la présence de carbone libre et s'approcher d'un rapport stœchiométrique C/Si de 1 a mené au développement des fibres de SiC commercialisées sous l'appellation Hi-Nicalon Type S<sup>TM</sup>.

#### - **Fibres SiC (Hi-Nicalon S type S<sup>TM</sup>)**

Ces fibres préparées par H. Ichikawa (Nippon Carbon) en 1993<sup>84</sup> ont toujours réticulées par irradiation électronique mais diffèrent des fibres Hi-Nicalon<sup>TM</sup> en ce qu'elles subissent une pyrolyse sous dihydrogène puis sous argon et non plus uniquement sous argon. En variant les températures de pyrolyses ainsi que la température à laquelle le dihydrogène est remplacé par l'argon, il a été obtenu une série de fibres présentant des rapports atomiques C/Si différents. Présentant des propriétés mécaniques plus intéressantes en vue d'une intégration dans des composites à matrices céramiques, la fibre de rapport C/Si de 1,05 a été sélectionnée et vendue comme Hi-Nicalon Type S<sup>TM</sup><sup>86</sup>. La principale différence entre cette fibre et les deux précédentes est la structure qui est microcristalline alors que les deux précédentes sont amorphes voire peu cristallisées comme le présente la Figure I.15.

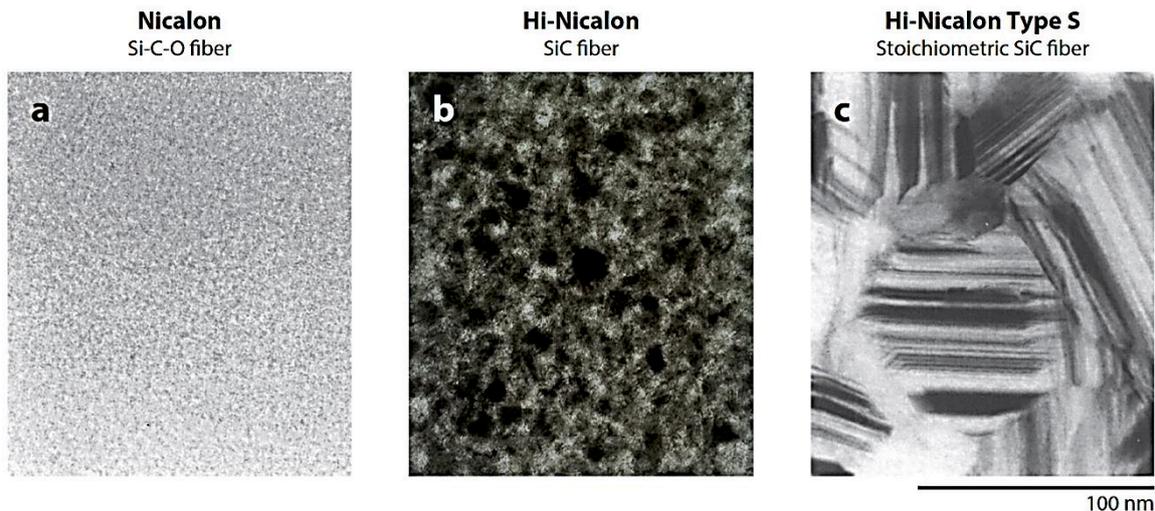


Figure 1.15. Clichés par microscopie électronique en transmission sur les trois générations de fibres SiC<sup>83</sup>

#### - **Fibres Si-Ti-C-O (Tyranno™)**

Un inconvénient majeur des fibres dérivées de polycarbosilanes est la perte de leur intégrité et donc de leurs propriétés mécaniques pour des températures supérieures à 1400 °C. C'est particulièrement le cas des fibres Nicalon™ et Hi-Nicalon™. Par addition d'une faible quantité de titane à l'échelle moléculaire, aux alentours de 2 % massique, cette limite peut être repoussée de manière sensible jusqu'à 1400 °C par la formation de phases SiC et TiC. Les précurseurs, poly(titanocarbo)silanes, sont filés en fondu avant d'être réticulés puis convertis en fibres céramiques Si-Ti-C-O par un traitement sous azote<sup>87</sup>. L'entreprise japonaise Ube Industries s'est intéressée à ce type de composés pour développer sa gamme commercialisée sous le nom Tyranno™.

Ces fibres ont par la suite été modifiées afin d'améliorer leur résistance mécanique à plus hautes températures. C'est ainsi qu'ont été commercialisées les fibres Tyranno Lox M™ et Lox E™ pour lesquelles les teneurs en oxygène au sein de la structure moléculaire de la fibre sont délibérément réduites permettant une préservation des propriétés thermostructurales des fibres jusqu'à 1300 °C. La fibre Tyranno Lox E™ subit un traitement de réticulation par une irradiation électronique permettant de limiter encore la teneur en oxygène.

Afin d'étendre l'utilisation de fibres Tyranno jusqu'à 1500 °C en augmentant la stabilité thermique des fibres à haute température, une gamme de fibres Tyranno ZMI™ a été développée. Le précurseur métallique n'est plus un polytitanocarbo)silane mais un polyzirconocarbo)silane permettant la production de fibres Si-Zr-C-O<sup>88</sup>. La grande affinité chimique du zirconium avec l'oxygène permet la formation de structures stables dans la fibre, notamment sous forme de solution solide de ZrSiO<sub>4</sub><sup>89</sup>.

Le maintien des caractéristiques mécaniques des fibres SiC à haute température a été l'objet de nombreuses recherches ayant abouti au développement des fibres de troisième génération de type Tyranno SA™ en 1998<sup>90</sup>. Un polyaluminocarbo)silane est synthétisé, filé en fondu puis

traité sous air à 160 °C. La fibre réticulée est alors pyrolysée sous gaz inerte à 1300 °C afin d'obtenir une fibre céramique amorphe de type Si-Al-C-O présentant un excès de carbone libre et une teneur en oxygène de l'ordre de 12 % en masse. L'utilisation de l'aluminium en tant qu'agent de frittage permet des traitements thermiques à des températures au-delà de 1800 °C. La carboréduction de la fibre permet le relargage de monoxyde de carbone et l'obtention d'une fibre de carbure de silicium quasiment stoechiométrique, l'aluminium étant inséré en très faibles proportions. La fibre Tyranno SA™ maintient ses propriétés mécaniques jusqu'à 1900 °C sous argon et présente une résistance à l'oxydation jusqu'à 1300 °C sous air<sup>83</sup>. Le procédé de fabrication de cette fibre de troisième génération est présenté Figure I.16<sup>91</sup>.



Figure I.16. Procédé de production de la troisième génération de fibres de carbure de silicium Tyranno SA<sup>91</sup>  
Le Tableau I.1 reporte les différents grades de fibres commerciales à base SiC<sup>92</sup>.

Tableau I.1. Principales fibres SiC commercialisées selon Singh et al.<sup>92</sup>

Appellation commerciale	Fabricant	Coûts (€/kg) <sup>15</sup>	Structure
Nicalon NL 200	Nippon Carbon	2650	Amorphe
Tyranno Lox M	UBE	1500	
Tyranno S	UBE	1200	
Hi-Nicalon	Nippon Carbon	8000	Amorphe
Tyranno ZMI	UBE	2000	
Hi-Nicalon Type S	Nippon Carbon	11500	Microcristalline
Tyranno SA	UBE	8000	
Sylramic	Dow Corning	18750	

#### - Fibres SiC (Sylramic™)

L'entreprise Dow Corning a également développé une gamme de fibres céramiques polycristallines de SiC stœchiométrique<sup>93,94</sup>. A l'instar des fibres développées par Nippon Carbon et Ube Industries, le précurseur polymère est toujours un polycarbosilane. La fibre crue est obtenue par filage en fondu et subira un traitement de réticulation sous dioxyde d'azote afin de la rendre infusible. Ce traitement entraîne l'incorporation d'une certaine quantité d'oxygène au sein de la structure moléculaire de la fibre crue. L'utilisation de bore comme

agent de frittage sous forme de chlorure de bore permet de convertir la fibre crue en fibre céramique par traitement à haute température sous atmosphère d'argon. Ce bore permettant une densification de la fibre tout en limitant le grossissement des grains à haute température<sup>95</sup>. La pyrolyse conduira à la perte de monoxyde de carbone au-delà de 1400 °C et à la cristallisation de la fibre sous forme de carbure de silicium polycristallin. Comme pour les fibres de type Tyranno™, une faible quantité de titane incorporée dans ces fibres permet de décaler leur dégradation à plus haute température par la formation de liaisons Ti-C. Ainsi, les fibres de SiC stœchiométriques dénommées Sylramic sont préparées à partir de précurseurs de type Si-Ti-C-O contenant du bore en tant qu'agent de frittage au travers d'une pyrolyse sous argon à plus de 1600 °C menant à la carboréduction (Figure I.17)<sup>96</sup>.

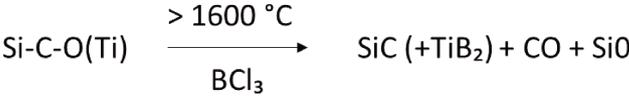


Figure I.17. Mécanismes à haute température menant aux fibres de carbure de silicium de type Sylramic™

La Figure I.18 résume les différents procédés utilisés pour produire des fibres base SiC<sup>83</sup>.

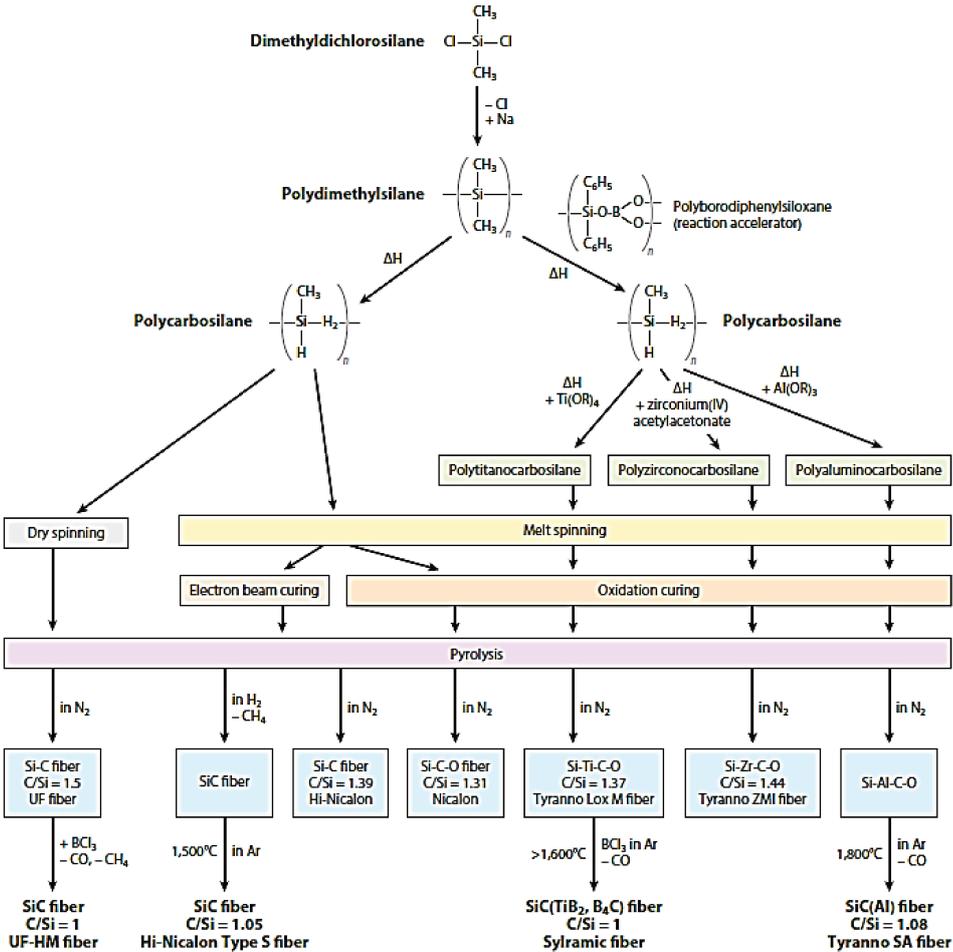


Figure I.18. Différentes voies d'accès à des fibres de carbure de silicium selon Ichikawa<sup>83</sup>

### III.2.4.2. Fibres de (carbo)nitrure de silicium (Si-(C)-N)

En condition réelle d'utilisation, la fibre SiC, quelle que soit sa génération et sa composition, ne résiste pas à des températures supérieures à 1400 °C en raison de la nucléation des différents polymorphes de SiC. Cette cristallisation entraîne un grossissement des grains conduisant à une dégradation des propriétés thermomécaniques des fibres. Dans ce contexte, beaucoup de travaux ont été consacrés au développement de fibres de structure amorphe avec comme principal objectif de conserver la structure amorphe de ces fibres le plus haut possible en température ; typiquement au-delà de 1400 °C pour éviter un grossissement de grain pendant l'utilisation. Les premiers travaux se sont focalisés sur les fibres de carbonitrure de silicium (Si-C-N). La structure amorphe de ces matériaux est préservée jusqu'à 1400 °C avec de bonnes résistances mécaniques et au fluage<sup>15</sup>. Les premiers succès académiques dans la production de telles fibres sont réalisés au Japon au début des années 1980 par Okamura et al.<sup>97</sup>. Le précurseur utilisé est un polycarbosilane filé en fondu. Les fibres sont rendues infusibles par une réticulation sous air à 165 °C. L'incorporation d'azote dans la structure chimique du précurseur s'effectue par une pyrolyse sous ammoniac conduisant à des fibres d'oxycarbonitrure de silicium (Si-C-N-O) amorphes à 1400 °C. De manière analogue aux travaux réalisés sur les fibres SiC, la volonté de réduire la teneur en oxygène des fibres s'est imposée avec des traitement de réticulation par irradiation électronique menant à des fibres de nitrure de silicium à la fin des années 1980<sup>98</sup>. La Figure I.19 résume les procédés d'obtention des fibres de type nitrure et oxynitrure de silicium.

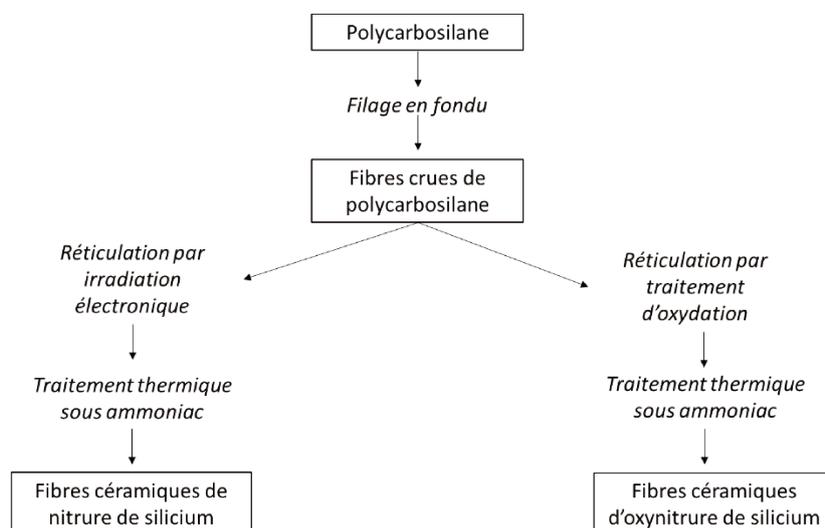
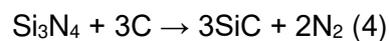


Figure I.19. Procédés d'obtention de fibres céramiques de types nitrure et oxynitrure de silicium à partir de polycarbosilanes traités sous ammoniac

La fin des années 1980 voit l'émergence d'un nouveau type de de précurseurs de fibres présentant de l'azote dans leur structure moléculaire, ce qui permet de s'affranchir de pyrolyses sous ammoniac : les polysilazanes. Toutefois, bien que des fibres de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) puissent être obtenues par conversion directe de polysilazane sous gaz inertes,

la cristallisation de ce dernier se réalise à relativement basse température (aux alentours de 1300 °C) favorisant la dégradation de la fibre induite par les fissures inhérentes à sa densification lors de de cristallisation<sup>99</sup>. Pour cette raison, les recherches se sont portées sur des systèmes plus complexes mais plus stables en température comme les carbonitride de silicium (Si-C-N). Une propriété particulièrement intéressante des céramiques de type Si-C-N issues de polymères précéramiques est leur capacité à préserver leur structure amorphe sous atmosphère inerte jusqu'à des températures de l'ordre de 1400 °C. Cependant, au-dessus de cette température, la dégradation de céramiques Si-C-N est due à la réaction en phase solide entre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> commençant à cristalliser et le carbone libre (C) issu des précurseurs et présent dans la céramique. Pour des températures supérieures à 1400 °C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et C réagissent menant à la formation de SiC avec libération de diazote via l'équation (4) :



Ces fibres présentent une excellente résistance à l'oxydation et au fluage en faisant des candidats de choix pour des applications à haute température<sup>100,101</sup>.

En fait, il faut revenir aux travaux de Verbeek au début des années 1970 pour trouver trace de l'utilisation de polysilazanes filables pour fabriquer des fibres Si-C-N<sup>52,102</sup>. En 1972, une résine fusible de type polysilazane est synthétisée à partir de trichloromethylsilane et de dichloromethylsilane par réaction avec de la méthylamine. Les polymérisations ont lieu à 520 °C et 650 °C respectivement donnant lieu à un précurseur filable entre 220 °C et 250 °C. La réticulation est réalisée sous atmosphère humide à 100 °C. Après pyrolyse, le matériau présente un mélange homogène de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La fibre céramique SiCN(O) obtenue présente des propriétés mécaniques semblables aux fibres SiC et une plus grande résistivité thermique<sup>52,102</sup>. L'incorporation de groupements méthylamino dans la structure des polymères s'est avérée une étape clé dans le développement des propriétés rhéologiques des polymères. Ils jouent le rôle de plastifiants lorsqu'on chauffe le polymère à basse température, le ramollissant et le rendant fusible pour une extrusion à l'état fondu.

Dès lors, ces matériaux ont suscité l'intérêt industriel pour la commercialisation de fibres SiCN(O) à partir de polysilazanes. Parmi eux, peuvent être citées les études sur un polysilazane obtenu par réaction du trichlorosilane et l'hexamethyldisilane. Ce précurseur peut être filé en fondu sous atmosphère inerte pour conduire à des fibres. Celles-ci seront rendues infusibles par exposition à des vapeurs de trichlorosilane à 70 °C durant 15 minutes. Le traitement de pyrolyse sous azote à 1200 °C conduit à des fibres SiCN(O) présentant une densité de 2,7<sup>3</sup>, une résistance à la traction de 2,0 GPa et un module de Young de 150 GPa<sup>86,103,104</sup>. Ces fibres ont été produites par Dow Corning.

Parallèlement, Rhône-Poulenc a développé sa propre gamme de fibres céramiques issues de polysilazanes sous le nom commercial de Fibreamic<sup>®105,106</sup>. Basé sur le brevet de Dow

Corning, Wacker Chemie AG développe à son tour la fabrication de fibres Si-C-N à partir d'un polysilazane obtenu par réaction d'un mélange de dichlorosilanes et de dichloromethylsilanes avec de l'hexamethyldisilazane entre 350 °C et 450 °C. Le précurseur synthétisé peut être filé en fondu à 150 °C menant à une céramique SiCN(O) après un prétraitement de réticulation sous air à 100 °C suivi d'une pyrolyse<sup>107</sup>.

Une étude majeure sur la compréhension des propriétés structurales des fibres Si-C-N a été reportée par Naslain et al. dans la première moitié des années 1990. Le polysilazane utilisé par filage en fondu pour la production de fibres est obtenu par co-condensation d'un mélange équimolaire de diméthylchlorosilane et de 1,3-dichloro-1,3-dimethyldisilazane ajouté au goutte à goutte sous argon à une suspension de sodium dans le toluène à chaud comme présenté dans la Figure I.20<sup>108</sup>.

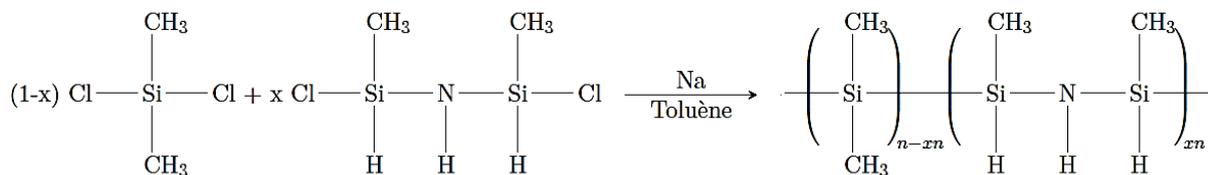


Figure I.20. Synthèse d'un polycarbosilazane selon Naslain et al.<sup>108</sup>

Après chauffage à reflux 24 heures, la solution est filtrée sous gaz inerte pour retirer le chlorure de sodium et le sodium résiduel. Afin de faire réagir l'intégralité des fonctions chlorures, le précurseur obtenu subira une ammonolyse par addition d'ammoniac à 0 °C. Après filtration et extraction du solvant le copolymère de type PSSZ est obtenu avec un rendement de synthèse de 71,6 %. Ce précurseur présente un rendement céramique relativement faible, signe de son moindre degré de réticulation par rapport à d'autres précurseurs de fibres Si-C-N. Afin d'optimiser ce dernier, une seconde étape de synthèse consiste à la conversion du polysilasilazane en polycarbosilazane par thermolyse sous gaz inerte. Ce précurseur dont la teneur en azote au sein de la structure moléculaire peut être modifiée en jouant sur la proportion de chaque réactif a alors été filé en fondu en choisissant des conditions de filage permettant l'obtention de fibres crues d'un diamètre de l'ordre de 25 µm. Ces fibres crues subiront alors un prétraitement de réticulation sous air<sup>109</sup> ou sous irradiation de rayon gamma à 350 Mrad<sup>110</sup> avant d'être converties en fibres céramique amorphes respectivement de types SiCNO et SiCN de faibles diamètres lors d'une pyrolyse sous argon à 1200 °C.

La structure amorphe des céramiques Si-C-N-O est préservée jusqu'à 1400 °C sous argon quand elle l'est jusqu'à environ 1600 °C sous atmosphère d'azote. La dégradation de la fibre s'effectue par cristallisation du SiC. L'oxygène et l'azote présents dans la fibre de type Si-C-N-O limitent cette cristallisation<sup>111</sup> et permet donc d'améliorer la stabilité thermique de la structure amorphe en comparaison des fibres de types SiC(O). De manière analogue à ces dernières, l'oxydation des fibres Si-C-N-O résulte de la croissance d'une couche de silice

surfacique avec élimination de monoxyde de carbone et d'azote. Néanmoins, l'épaisseur plus fine de cette couche de silice dans les céramiques azotées dans les mêmes conditions d'oxydation indique une meilleure résistance à l'oxydation des fibres Si-C-N par rapport aux fibres SiC.

Un nombre très important de travaux sur les fibres céramiques issues de polysilazanes a été réalisé par Motz et al.. Le point de départ de ces recherches est la synthèse d'un nouveau précurseur Si-C-N, l'ABSE, dont la formule chimique est donnée en Figure I.21<sup>112</sup>.

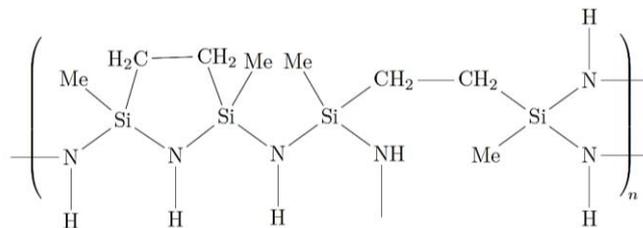


Figure I.21. Formule chimique du précurseur précéramique ABSE de Motz et al.<sup>113</sup>

Les précurseurs polysilazanes sont synthétisés par co-ammonolyse de dichlorométhylsilane et de dichlorométhylvinylsilane dans le toluène<sup>114</sup>. On voit ici que la structure de ce polymère est fait de cycle liées entre eux par des liaisons pontées qui satisfont les critères de Wynn et Rice développés précédemment<sup>55,56</sup>. Ce précurseur présente l'avantage de ne posséder d'autre fonction réactive que les groupements NH lui conférant une certaine résistance envers l'oxygène et l'humidité. Toutefois, ce manque de réactivité est également un désavantage pour les différents traitements de réticulation permettant de rendre les fibres infusibles lors de la pyrolyse. Des fibres crues de 20 à 30  $\mu\text{m}$  issues de l'ABSE ont ensuite été élaborées par filage en fondu. Des fibres de dimensions plus importantes sont également atteignables. Les matériaux crus ont subi un traitement de réticulation sous atmosphère de chlorosilanes, de composés d'aluminium ou encore sous irradiation à 200 kGy. La conversion fibres crues-fibres céramiques est réalisée sous azote jusqu'à 1300 °C durant une heure. Les fibres céramiques obtenues présentent une surface lisse et sans défaut. Elles exhibent des diamètres compris entre 15 et 120  $\mu\text{m}$ , une résistance à l'oxydation comparable à celle de Hi-Nicalon™ ainsi qu'une résistance à la traction jusqu'à 1,1 GPa.

Plus récemment, les travaux du même groupe se sont focalisés sur l'élaboration de fibres Si-C-N à partir de polysilazanes commerciaux, les Durazane® 1033 et 1800 du groupe Merck (anciennement ML33 et HTT1800 de Clariant GmbH) dont les structures simplifiées, l'état, la densité, la viscosité et les groupements réactifs sont présentés sur la Figure I.22<sup>115</sup>. Le Durazane® 1033 est obtenu par co-ammonolyse de dichlorodiméthylsilane et de dichlorométhylsilane quand le Durazane® 1800 est synthétisé par co-ammonolyse de dichlorométhylvinylsilane et dichlorométhylsilane. De par leur état liquide, ces précurseurs ne sont pas adaptés pour un filage en fondu. Toutefois, il a été possible de les modifier en

polysilazanes solides et fusibles par une réticulation sélective des groupements N-H et Si-H avec du tetra-n-butylammoniumfluorure (TBAF). La réaction est stoppée par l'utilisation de borohydrate de calcium en tant qu'inhibiteur. Les ions calcium de ce dernier vont réagir avec les fluorures du TBAF permettant de les neutraliser et de mettre fin à la réticulation. Le schéma réactionnel de cette réticulation via la formation de liaisons Si-N est présenté sur la Figure I.23<sup>74</sup>.

	Aspect	Densité	Viscosité à 20 °C (mPa.s)	Groupements réactifs
$* \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n * \quad * \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_m *$ DURAZANE 1033	Liquide incolore	~ 1,0	19	Si-H ; N-H
$* \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ // \\ \text{HC} \\   \\ \text{Si} - \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n * \quad * \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_m *$ DURAZANE 1800	Liquide jaune pale	~ 1,0	20 ~ 50	Si-H ; N-H, Si-vynil

Figure I.22. Structures chimiques et caractéristiques principales des polysilazanes Durazane<sup>®</sup> 1033 et 1800

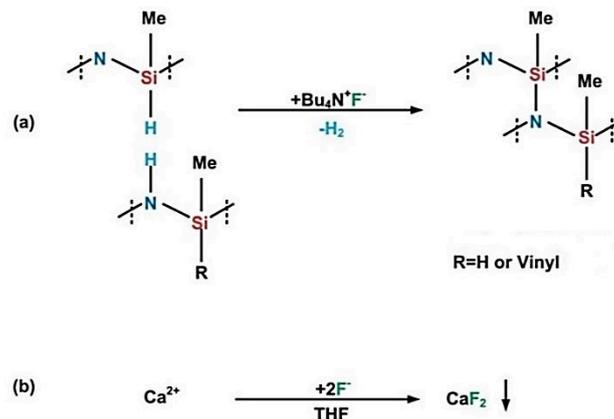


Figure I.23. Réticulation chimique de polysilazanes commerciaux par du TBAF et inhibition de la réaction par des fluorures selon Flores et al.<sup>74</sup>

Modifier la durée de réticulation ainsi que la masse de catalyseur TBAF par rapport à celle du polysilazane a permis d'obtenir des polymères présentant des propriétés optimisées pour un filage en fondu. Ces polysilazanes ayant subi un traitement de réticulation chimique sont nommés ML33S et HTT1800S respectivement pour le Durazane<sup>®</sup> 1033 et le Durazane<sup>®</sup> 1800<sup>74</sup>. Les fibres ont été extrudées à une température comprise entre 110 °C et 130 °C au travers une filière présentant 7 trous de 400 µm. Les fibres crues présentent un diamètre compris entre 50 µm et 80 µm. Leur traitement de réticulation s'est effectué sous irradiation à 10 MeV et 600 kGy quand la pyrolyse a été réalisée en continu sous azote à 1100 °C. La qualité des fibres céramiques amorphes issues de polysilazanes ML33S et HTTS reste extrêmement dépendante de l'étape de réticulation partielle des précurseurs Durazane<sup>®</sup> 1033 et Durazane<sup>®</sup> 1800, respectivement<sup>15,38,74,116</sup>.

Parallèlement à ces travaux en laboratoires, l'entreprise Matech basée en Californie aux Etats-Unis a développé un mélange de polymères thermoplastiques permettant la synthèse de fibres Si-C-N présentant une haute stabilité thermo-structurale jusqu'à 1350 °C. Le précurseur polymérique est synthétisé en additionnant 1 à 5 % molaire de trichlorure de bore à différents chlorosilanes et 5 à 10 % en volume de monomères de type chlorosilanes, présentant notamment des groupements vinyls. Ces fonctions réactives permettront une réticulation thermique ultérieure. Ce mélange est incorporé à de l'hexaméthylidisilazane permettant l'introduction d'azote dans la structure moléculaire du précurseur. Les réactifs sont alors chauffés entre 150 et 200 °C pendant 5 à 10 heures, ce qui permet la réticulation d'un nouveau polysilazane fusible présentant du bore à l'échelle moléculaire. L'obtention de fibres crues d'un diamètre compris entre 15 et 20 µm s'effectue alors via un filage en fondu entre 100 et 180 °C sous atmosphère contrôlée avant d'être rendues infusibles au travers une réticulation sous atmosphère inerte à des températures jusqu'à 300 °C durant 3 heures. La conversion céramique se réalise via une pyrolyse à 1200-1400 °C sous atmosphère inerte conduisant à des fibres Si-C-N amorphes. Des traitements thermiques jusqu'à 2100 °C permettent la carboréduction du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en SiC<sup>117,118</sup>. Les fibres Si-C-N de Matech (obtenues à basse température) sont actuellement commercialisées sous l'appellation SiNC-1400X. Elles présentent une excellente résistance au fluage et sont chimiquement stables jusqu'à 1350 °C avec des taux d'oxygène inférieurs à 2 %. Leur diamètre est compris entre 12 et 14 µm quand leur résistance à la traction atteint 2,75 GPa, leur module de Young 200 GPa et leur masse volumique est de 2,48 g.cm<sup>-3</sup>. A titre de comparaison, les fibres SiC dérivées de SiNC-1400X (vendues sous l'appellation commerciale SiC-1900X) et obtenues à haute température présentent un diamètre compris entre 10 et 12 µm, une résistance à la traction de 2,5 GPa, un module de Young de 367 GPa et une masse volumique de 3,14 g.cm<sup>-3</sup> <sup>119,120</sup>.

Dans un contexte environnemental de plus en plus contraignant (l'Union Européenne vise une baisse de 80 à 95 % de ses émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050), les nouveaux turboréacteurs d'avions civils doivent répondre à des normes de plus en plus sévères en termes d'émissions polluantes. Par ailleurs, face à un transport aérien en pleine expansion (+30 % d'augmentation du trafic aérien en 2025) et des contraintes économiques de plus en plus fortes, la réduction des consommations énergétiques, notamment celles de carburants, est une nécessité absolue pour les prochaines générations de turbomachines. Une des actions consiste à augmenter les températures de fonctionnement des turbomachines (1500 °C). Cette augmentation offrira le bénéfice de réduire à la fois la consommation spécifique de carburant et les émissions polluantes grâce à la diminution significative du débit d'air de refroidissement. Toutefois, cette action impose un remplacement des matériaux clés composant les aubes de turbines. La substitution des CMC aux superalliages permettrait de

supprimer le refroidissement interne et devrait présenter un potentiel important pour limiter l’empreinte environnementale en allégeant les structures et en autorisant l’augmentation de température des pièces internes et externes de turboréacteurs. Cependant, les matériaux constituant ces CMC, les fibres et matrices, doivent résister à cette température ciblée de 1500°C. Ce n’est pas le cas pour l’ensemble des fibres présentées précédemment dans les conditions réelles d’utilisation : les fibres SiC tendent à subir un grossissement de grains à cette température et les fibres Si-C-N subissent des réactions de carboréduction. L’utilisation de systèmes quaternaires et notamment du système Si-B-C-N pourrait répondre en partie à cette problématique. En effet, l’incorporation de bore dans la structure moléculaire des précurseurs Si-C-N permet de retarder la cristallisation des phases présentes et de stabiliser la structure amorphe Si-C-N au-dessus de 1500 °C. Ces fibres sont décrites dans la section suivante.

#### **IV. Les fibres de carbonitride de silicium et de bore (Si-B-C-N)**

Comme nous l’avons vu précédemment, certaines applications industrielles nécessitent des températures de fonctionnement très élevées. Pour une telle application, nous avons vu qu’il y avait en général deux philosophies en ce qui concerne le développement de fibres céramiques à partir de polymères précéramiques :

1) Préparer des fibres à très haute température sous des atmosphères spécifiques pour développer la cristallinité et s’affranchir de la présence de carbone résiduel : c’est la stratégie adoptée pour développer la fibre SiC Hi-Nicalon™ type S. Toutefois, les traitements thermiques mis en œuvre nécessitent des températures très élevées (1600-1800 °C) qui peuvent être incompatibles avec une application à très grande échelle et ces fibres, en condition d’utilisation, ne semblent pas satisfaire le cahier des charges des donneurs d’ordre dans les domaines de l’aéronautique et l’aérospatial.

2) Préparer des fibres en sélectionnant des combinaisons d’éléments pour lesquelles les énergies de liaison sont dérivées principalement de liaisons covalentes locales (avec aussi peu de contrainte que possible) et qui nous affranchissent (ou qui retardent) les réactions haute température de carboréduction et de décomposition. L’utilisation de tels réseaux céramiques amorphes est aussi une approche prometteuse pour s’affranchir de la fragilité des céramiques (puisque désordonnés et sans plan cristallin). Les céramiques développées dans le système Si-B-C-N ont montré qu’elles pouvaient retenir leur structure amorphe à de très hautes températures<sup>121,122</sup> et c’est ce système compositionnel qui a été développé sous forme de fibres, en particulier par notre groupe.

##### **IV.1. Intérêt d’ajouter du bore à l’échelle moléculaire au système Si-C-N**

L’ajout de bore au réseau céramique amorphe Si-C-N conduit à des céramiques de type carbonitride de silicium et de bore (Si-B-C-N) qui forment, à très haute température, des

phases telles que B(C)N (nitrure de bore ou carbonitrure de bore (B(C)N)), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC et C. Il a été montré, par microscopie électronique en transmission (MET), que la phase B(C)N ségrégait le long des joints de grains des cristaux de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme le montre la Figure I.24<sup>44,121,123-126</sup>. De plus, elle se liait au carbone libre pour diminuer sa réactivité, notamment avec Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à la température de 1484 °C (conditions standard) comme observé dans le système Si-C-N vers de plus haute température (pouvant aller jusqu'à 2000°C).

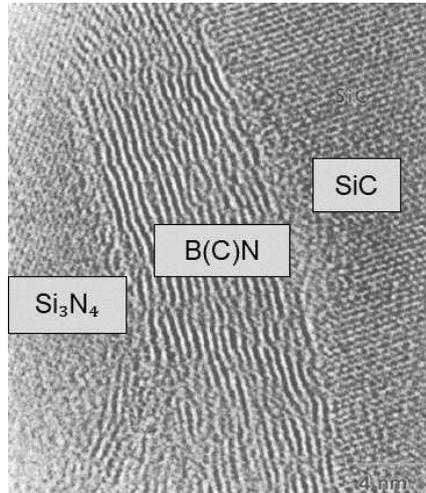


Figure I.24. Cliché de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une céramique SiBCN contenant des nanocristaux de carbure et nitrure de silicium entourés d'une couche de carbonitrure de bore turbostratique<sup>124</sup>

En outre, il a été suggéré que cette phase B(C)N jouait le rôle de barrière de diffusion et qu'en raison de l'encapsulation des nanocristaux Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par la phase B(C)N, la pression interne d'azote augmentait considérablement, déplaçant sa cristallisation ainsi la température de décomposition de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en ses éléments à des valeurs inattendues<sup>127,128</sup>. Dans ce contexte, le système compositionnel Si-B-C-N est apparu comme le système de choix pour développer des fibres.

#### IV.2. Les fibres Si-B-C-N

Les chlorosilanes de formule chimique SiR<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> (0 ≤ x ≤ 3) où R peut être un proton ou un groupement vinyl, alkyl ou aryl par exemple sont les précurseurs organosiliciés les plus fréquemment utilisés comme « brique élémentaire » des réseaux polymériques de types, polysilazanes (précurseur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Si-C-N). Les groupements organiques R attachés au silicium influencent grandement les propriétés chimiques et rhéologiques des précurseurs siliciés tout en jouant un rôle fondamental dans leur conversion céramique. Ainsi, il devient possible de jouer avec la chimie de ces précurseurs et de contrôler la nature chimique de ces groupements réactifs afin d'incorporer des fonctions d'intérêt dans la structure chimique du précurseur par des réactions d'hydroboration<sup>125</sup>, de déhydrocouplage<sup>126</sup>, d'ammonolyse<sup>129</sup>, d'aminolyse<sup>130</sup> ou encore par polymérisation par ouverture de cycle<sup>131</sup> ou par réticulation<sup>116</sup>. Dès lors, il devient possible de synthétiser des systèmes multiélément du type Si-X-C-N dans

lesquels X peut être un métal de transition<sup>87,132</sup>, de l'aluminium<sup>48</sup> ou encore du bore<sup>44,64,125,133-135</sup>.

Afin de synthétiser des céramiques Si-B-C-N, deux approches différentes se distinguent. La première, développée dans les années 80, consiste en un mélange de différents précurseurs contenant dans leur structure moléculaire les éléments d'intérêts en vue de l'obtention de la céramique. Ce mélange sera alors traité thermiquement pour polymériser puis pour être transformé en céramique. La seconde méthode de synthèse dite « *single source* » consiste à utiliser un précurseur à source unique possédant à l'échelle moléculaire l'ensemble des éléments désirés dans la céramique finale. Dans cette dernière méthode de synthèse, on distingue la voie monomère dans laquelle un précurseur monomérique est modifié puis polymérisé de la voie polymère où le précurseur est d'abord polymérisé avant que ce dernier ne soit modifié. Il y a eu de nombreuses recherches développées au cours des trois dernières décennies au sujet du système Si-B-C-N. L'ensemble de ces travaux est détaillé dans la revue que nous avons éditée en 2018<sup>44</sup>. Il y a cependant beaucoup moins de travaux sur le développement de ce système sous forme de fibres. Ces travaux sont détaillés ci-dessous.

#### IV.2.1. Mélanges de polymères

La synthèse du premier composé présentant à la fois les atomes de silicium, carbone, azote et bore au sein de sa structure moléculaire a été réalisée au Japon par l'équipe de Minoru Takamizawa en 1985<sup>134</sup>. Un polysilane et une organoborazine, présentés sur la Figure 1.25, sont utilisés comme « briques » constitutives du polyborosilazane, apportant respectivement les liaisons Si-C et B-N au précurseur polymérique. Les groupements R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont des atomes d'hydrogène ou des hydrocarbures.

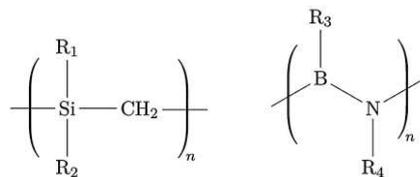


Figure 1.25. Unités polymériques utilisées par Takamizawa pour la synthèse d'un précurseur de fibres de type Si-B-C-N<sup>44,136</sup>

La synthèse du précurseur s'effectue par mélange d'un polysilane avec la B-triméthyl-N-triphenylborazine. La polycondensation des deux composés sous atmosphère inerte entre 250 °C et 500 °C conduit au précurseur Si-B-C-N. Le rapport molaire entre le silicium et le bore est fixé entre 2/1 et 200/1 et la rhéologie du polymère précéramique peut être ajustée par modification des conditions de synthèse, et notamment des groupements organiques en présence.

Ce précurseur a été synthétisé pour développer des fibres par filage en fondu. Celles-ci sont rendues infusibles par traitement de réticulation sous irradiation ou oxydation en température.

La conversion fibres infusibles → fibres céramiques s'effectuant entre 900 °C et 1800 °C via

des traitements de calcinations, de pyrolyses sous gaz inertes ou encore sous vide conduisant à des fibres Si-B-C-N composées de  $\beta$ -SiC de BN et carbure de bore ( $B_4C$ )<sup>137</sup>. Des fibres présentant respectivement une résistance à la rupture et un module de Young de l'ordre de 3 GPa et 200 GPa sont obtenues. Un traitement de réticulation par irradiation tend à augmenter la résistance à la traction face à un traitement par oxydation (3,2 GPa contre 2,8 GPa, respectivement). Ce travail de recherche est le premier exemple d'élaboration de fibres Si-B-C-N(O). Dès lors, quelques travaux de recherches se sont focalisés sur la synthèse de nouveaux précurseurs de fibres céramiques Si-B-C-N à partir de composés de types borazines.

Sneddon et al. a synthétisé des boranes tels que le pinacolborane (PIN-H), le 1,3-diméthyl-1,3-diaza-2-boracyclopentane (BCP-H) et le 2,4-diéthylborazine (DEB-H) comme présenté sur la Figure I.26<sup>138</sup>.

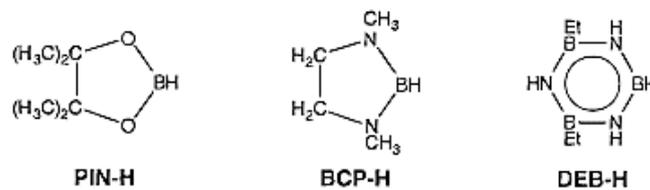


Figure I.26. Boranes utilisés par Sneddon et al.<sup>138</sup>

PIN-H et BCP-H sont préparés par réaction d'une solution d'un complexe de borane tétrahydrofurane ( $BH_3OC_4H_8$ ) avec respectivement du pinacol ou de la N,N'-diméthylethylènediamine. Le DEB-H est quant à lui obtenu par hydroboration catalytique de borazine avec de l'éthylène. Ces précurseurs réagissent ensuite avec un polysilazane tel que l'hydridopolysilazane (connu désormais sous le nom commercial PHPS) pour former différents précurseurs B-HPZ comme montré sur la Figure I.27<sup>138</sup>.

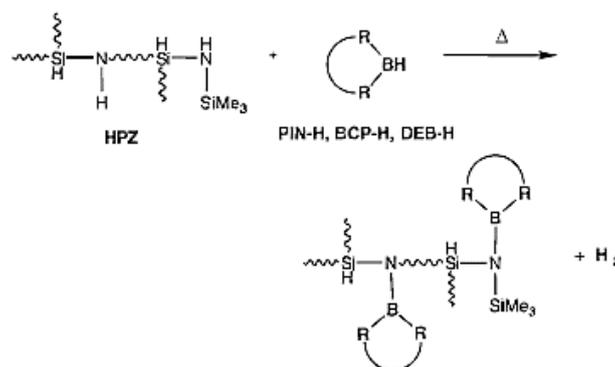


Figure I.27. Synthèse de B-HPZ par Sneddon et al.<sup>138</sup>

Ces précurseurs PIN-HPZ, BCP-HPZ et DEB-HPZ présentent des teneurs en bore de l'ordre de 3 % et une rhéologie adaptée au filage en fondu conduisant après conversion céramique à 1200 °C à des fibres Si-B-C-N, présentées sur la Figure I.28.

En 2003, Chu et al. ont à leur tour développé des fibres céramiques SiBCN(O) par mélange de précurseurs<sup>139</sup>. 10 % en masse d'un polyborosilazane (PBSN) obtenu par polymérisation

de trichlorure de bore et de silazane est mélangé à un polycarbosilane. Le précurseur est alors filé en fondu à 285 °C avant une réticulation sous air à 190 °C. La conversion céramique des fibres crues s'effectue à 1250 °C sous azote conduisant à des fibres SiBCN(O). Un traitement thermique de post pyrolyse à 1600 °C conduit à la chute de la résistance à la traction des fibres synthétisées de 1,6 GPa à 1250 °C à 0,9 GPa à 1600 °C.

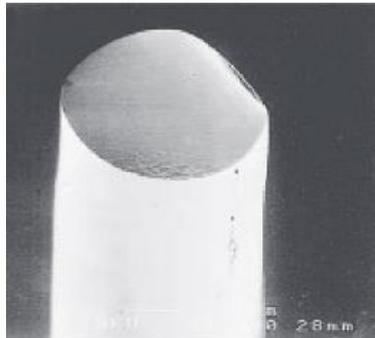


Figure I.28. Fibres SiBCN(O) après pyrolyse à 1200 °C de PIN-HPZ<sup>138</sup>

S'il est possible d'envisager l'utilisation de mélanges de précurseurs pour la synthèse de fibres Si-B-C-N, les performances de celle-ci restent limitées en comparaison de celle obtenues pour les fibres SiC. Ceci s'explique en partie par la difficulté à obtenir une dispersion homogène du bore au sein de la structure moléculaire du précurseur entraînant des inhomogénéités dans le réseau cristallin de la céramique finale avec des zones présentant des déficits de bore cristallisé quand d'autres restent amorphes. De ce fait, les céramiques Si-B-C-N issues de mélanges polymériques présentent une stabilité de la phase amorphe en deçà de ce qui est attendu pour ce type de matériaux avec des cristallisations s'opérant dès 1400 °C dans le cadre des dérivés de borazines<sup>44</sup>. Dans le but d'atteindre des distributions de bore plus homogène au sein de la structure moléculaire du précurseur précéramique, l'approche monosource s'est développée dans les débuts des années 1990 menant à la synthèse de fibres SiBCN présentant des propriétés thermomécaniques supérieures à celles des fibres présentées précédemment.

#### IV.2.2. Précurseurs monosourcés

Comme nous avons pu le voir précédemment, les performances thermosturales des céramiques de type SiBCN issues de précurseurs moléculaires dépendent fortement de l'homogénéité compositionnelle et donc structurale du polymère précéramique. L'utilisation d'un précurseur monosourcé permet de favoriser la dispersion du bore au sein de sa structure chimique en formant des poly(organo)borosilazanes. Pour ce faire, on distingue la voie monomère, dans laquelle le réactif de départ est un composé moléculaire qui sera modifié et polymérisé, de la voie polymère qui consiste en la modification à façon de polymères

commerciaux. Seule la voie monomère a été mise en œuvre pour élaborer des fibres Si-B-C-N.

Deux équipes pionnières ont travaillé en parallèle au début des années 1990 en Allemagne sur le développement de nouvelles méthodes de synthèses de céramiques Si-B-C-N par conversion céramique de polyborosilazanes.

Baldus et Jansen proposent un schéma réactionnel présenté dans la Figure I.29 afin de synthétiser ces précurseurs<sup>122</sup>.

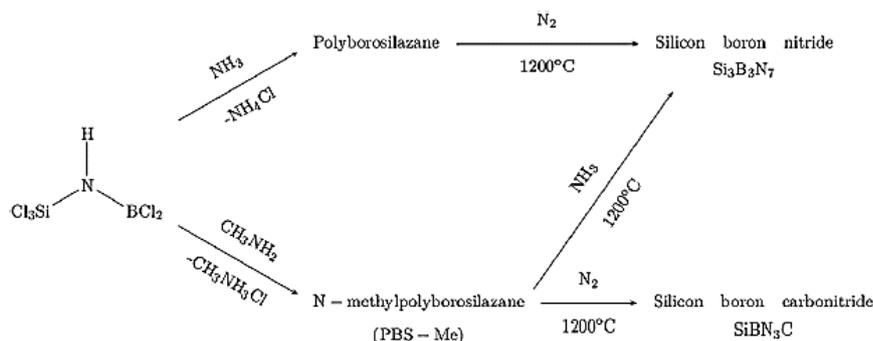


Figure I.29. Synthèse d'un polyborocarbosilazane par Jansen<sup>122</sup>

La première étape de synthèse consiste à former le (trichlorosilyl)-amino-dichloroborane (TADS), précurseur des polyborosilazanes selon le mécanisme de la Figure I.30<sup>140</sup>.

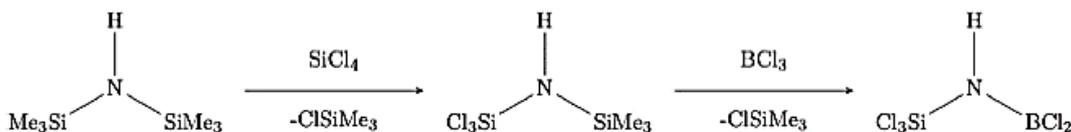


Figure I.30. Synthèse du TADS précurseur du polyborosilazane de Jansen<sup>140</sup>

Un mélange de tétrachlorure de silicium et d'hexaméthyldisilazane est réalisé conduisant au 1,1,1 trichloro-3,3,3 triméthylsilazane (TTDS). A cette molécule sera ajouté en proportion stoechiométrique du trichlorure de bore à -78 °C. Le TADS est obtenu avec un rendement de synthèse de 89 %. Il est à noter que l'équipe de Jansen a également utilisé d'autres précurseurs que le TADS en réactif pour l'obtention de polyborosilazanes. Ainsi, en modifiant le ratio TTDS : BCl<sub>3</sub> de 1 à 2, ils sont parvenus au bis-((trichlorosilyl)-amino)-chloroborane (TADB) avec un rendement de synthèse de 51 %. Ces deux chlorures peuvent polymériser via des réactions d'aminolyses ou d'ammonolyses respectivement par de la méthylamine et de l'ammoniac pour obtenir différents poly(organo)borosilazanes qui seront alors convertis en céramiques Si-C-N et Si-B-C-N après pyrolyse sous ammoniac, azote ou argon. Ces précurseurs présentent l'avantage d'une rhéologie ajustable en fonction de différents traitements thermiques, notamment en vue de la production de fibres céramiques par procédé de filage en fondu<sup>122,140-143</sup>. Les fibres crues issues de ces précurseurs sont mises en forme par filage en fondu entre 150 °C et 200 °C en fonction de leur degré de réticulation, ou par filage en solution<sup>144</sup>. Dans la mesure d'une réticulation importante lors de l'étape de filage,

aucun traitement de réticulation n'est nécessaire avant de convertir les fibres polymériques en fibres céramique  $\text{SiBN}_3\text{C}$  par une pyrolyse à 1500 °C sous azote. En fonction des conditions de synthèse, les fibres présentent, pour un diamètre de 12  $\mu\text{m}$ , une résistance à la traction comprise entre 2,0 et 4,0 GPa pour un module de Young situé entre 180 GPa et 350 GPa. Ces fibres céramiques maintiennent leur intégrité thermostructurale jusqu'à des températures de 1800 °C sous atmosphère inerte et 1500 °C dans un environnement oxydant.

Ji et al. proposent également la synthèse de fibres Si-B-C-N à partir d'un polyborosilazane. Celui-ci est synthétisé par réaction entre un mélange de trichlorure de bore et de dichlorométhylsilane avec de l'hexaméthylidisilazane dans l'hexane<sup>145</sup>. Après extraction du solvant et thermolyse à 250 °C, une série de précurseurs visqueux est obtenue en fonction des proportions de réactifs utilisés. Des fibres crues sont préparées par filage en fondu à 220 °C. Celles-ci sont rendues infusibles par irradiation électronique puis pyrolysées à 1500 °C sous azote conduisant à des fibres céramiques amorphes SiBCN (Figure I.31), présentant une résistance à la traction de 1,22 GPa pour un module de Young de 138 GPa.

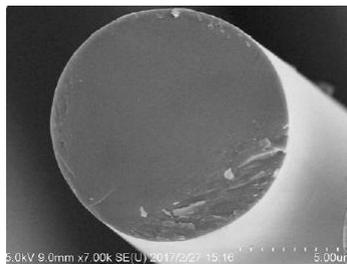


Figure I.31. Fibre Si-B-C-N issue de de la pyrolyse de polyborosilazane par Ji et al.<sup>145</sup>

La résistance à la corrosion de ces fibres a été étudiée par la même équipe<sup>146</sup>. Un traitement thermique sous air à 1400 °C conduit à une très légère augmentation du diamètre de la fibre par absorption de dioxygène et la formation d'une couche d'oxydation de silice. Une couche de nitrure de bore hexagonal est détectée entre le cœur de la fibre non affecté par l'oxydation et la couche de silice. La préservation de cette couche de nitrure de bore hexagonal est attribuée à l'effet sacrificiel du carbone libre et des unités Si-C et Si-N qui réagissent avec l'oxygène avant les cycles hexagonaux de nitrure de bore, diminuant ainsi la quantité d'oxygène diffusant vers l'intérieur de la fibre et permettant la formation de nanoparticules de nitrure de bore. Ainsi, la couche de BN joue le rôle de barrière de diffusion à l'oxydation, retardant ainsi la dégradation de la fibre sous environnements corrosifs.

Parallèlement aux travaux de Jansen, l'équipe de Riedel développe à son tour des polyborosilazanes en vue d'obtenir des céramiques de type Si-B-C-N présentant les meilleures propriétés thermostructurelles<sup>121</sup>. Du dichlorométhylvinilsilane (DCMVS) est dissout dans du toluène. La solution est refroidie avant ajout au goutte à goutte de borane diméthylsulfide (BDMS) dans le toluène à une température en dessous de 10 °C. Le borane pouvant réagir trois fois, trois équivalents de DCMVS par rapport au BDMS sont utilisés. Après 36 heures de

réaction, le diméthylsulfide et le toluène sont extrait sous vide à 60 °C conduisant au produit d'hydroboration, le tris((dichlorométhylsilyl)éthyl)borane (TDSB) avec un rendement de synthèse de 94 % selon le mécanisme proposé sur la Figure I.32<sup>121,125,147</sup>.

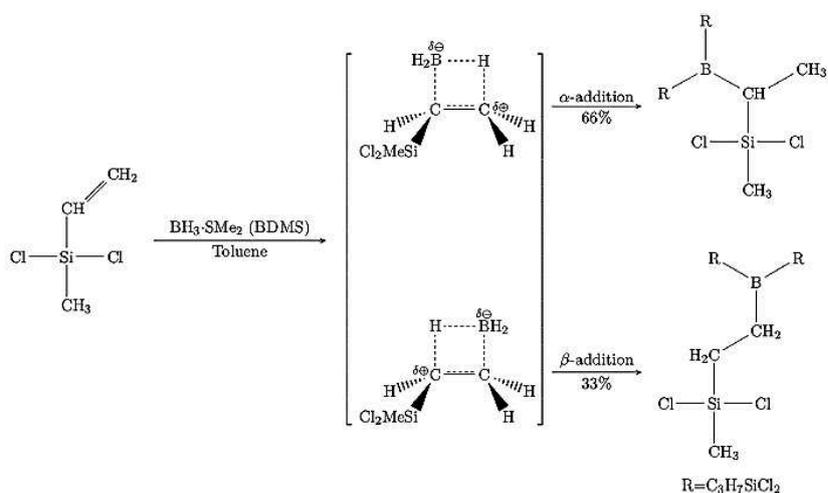


Figure I.32. Synthèse du tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane par hydroboration du dichlorométhylvinylsilane<sup>121</sup>

Ce TDSB sera polymérisé par polycondensation dans le THF à 0 °C par de l'ammoniac selon le schéma réactionnel présenté sur la Figure I.33.

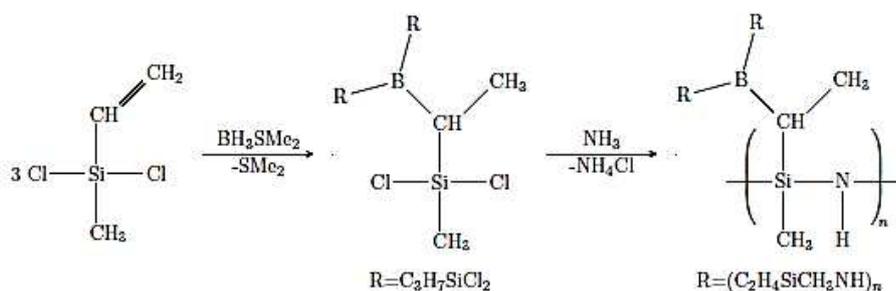


Figure I.33. Synthèse d'un polyborosilazane par Riedel<sup>121</sup>

Après filtration du chlorure d'ammonium et extraction du solvant à température ambiante, le solide blanc de type polyborosilazane, est obtenu avec un rendement de synthèse de 80 %. La conversion polymère-céramique s'effectue sous argon jusqu'à 1000 °C menant à une céramique amorphe de type SiBCN pour un rendement céramique de 62 %. Le matériau présente une stabilité thermique exceptionnelle jusqu'à 2000 °C sous hélium ouvrant la porte des matériaux thermostrostructuraux aux céramiques Si-B-C-N obtenues par la voie des polymères précéramiques monosourcés. Toutefois, ce précurseur n'est pas fusible et un filage en fondu est impossible, notamment du fait que les fonctions amines peuvent entraîner des réactions de polycondensation aux températures cibles de filage. Ces polymères sont construits au travers de cycles silazanes réticulés via des pont -C-B-C- au contraire de ceux de Jansen réticulés au travers de ponts -B-N-B-. La voie développée par R. Riedel permet notamment une plus grande latitude quant à la modification du précurseur et à la méthode de mise en forme choisie, notamment en termes de filage en fondu. Dans ce contexte, notre

groupe a développé un nouveau polymère précéramique en modifiant la structure moléculaire du précurseur développé par R. Riedel et notamment en évitant les groupements réactifs de types Si-H et N-H afin d'atteindre un polyborosilazane avec une rhéologie adaptable. Pour ce faire, Le TDSB est synthétisé de manière analogue à précédemment. L'ammoniac est remplacé par de la méthylamine permettant des réactions de polycondensation menant à un polyborosilazane avec des groupements méthylamino entre les atomes de silicium comme présenté sur la Figure I.34<sup>65,133</sup>.

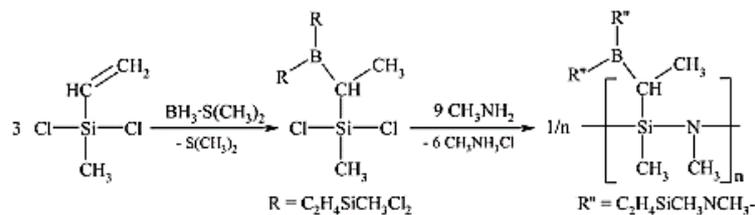


Figure I.34. Synthèse d'un polycarbaborosilazane par Bernard par hydroboration de dichlorométhylvinylsilane suivie de l'aminolyse par de la méthylamine du TDSB résultant<sup>133</sup>

Le précurseur ainsi synthétisé présente de bonnes propriétés viscoélastiques mais un très faible rendement céramique, de l'ordre de 7 %, pouvant être augmenté jusqu'à 29,6 % après traitement de réticulation sous ammoniac, tendant à remplacer les fonctions méthylamino par des groupements NH par réaction de transamination suivie d'une pyrolyse sous azote jusqu'à 1000 °C.

Pour outrepasser ce faible rendement céramique et ainsi éviter la dégradation du matériau lors de sa conversion céramique, notre équipe a développé un copolymère présentant à la fois les groupements méthylamino et les fonctions NH comme le présente la Figure I.35<sup>43,64,65</sup>. Ce co-polymère synthétisé peut combiner favorablement des propriétés rhéologiques adaptées au filage en fondu avec un rendement céramique compatible avec l'obtention de fibres conservant leur forme après conversion céramique.

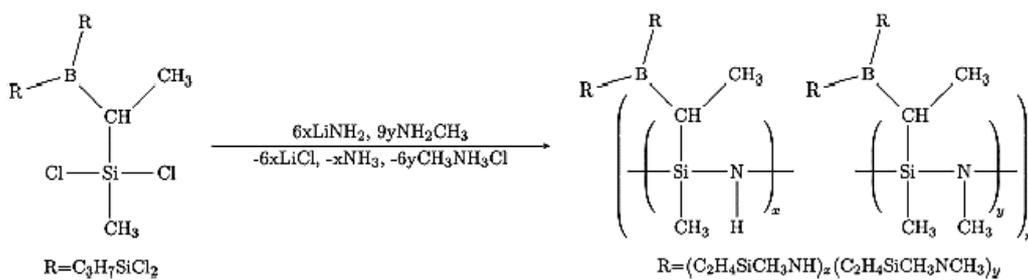


Figure I.35. Synthèse d'un polycarbaborosilazane par couplage d'une étape d'ammonolyse et d'aminolyse du TDSB<sup>64</sup>

A notre connaissance, il n'y a pas d'autres travaux faisant référence à l'élaboration de fibres Si-B-C-N en utilisant des précurseurs monosourcés. C'est cette stratégie que nous mettrons en œuvre dans la présente thèse pour préparer des fibres Si-B-C-N et Si-Al-C-N.

## V. Conclusion

Le premier chapitre de ce manuscrit s'est attaché à fournir un état de l'art sur les fibres céramiques. Les fibres présentant du silicium au sein de leur structure moléculaire ont focalisé notre attention, et en particulier les systèmes non-oxydes dérivés de carbure de silicium (SiC, SiCN, SiBCN...). Les classes de fibres céramiques ont été discutées et leurs procédés de synthèse et de mise en forme sont présentés.

Pour ce faire, nous avons choisi de porter notre intérêt sur l'utilisation de la voie PDCs pour Polymer-Derived Ceramics. Ces nombreux avantages ont été considérés en rapport avec sa mise en place plus simple que pour la synthèse classique de céramiques par technologie des poudres. De plus, le contrôle précis de la composition du matériau à l'échelle moléculaire ainsi que la versatilité permise, tant dans la structure moléculaire du précurseur que dans la mise en forme utilisable, font de la voie des précurseurs une méthode de choix dans le cadre de la synthèse de fibres céramiques, en particulier non oxydes.

Eléments stratégiques pour de très nombreuses applications industrielles, l'émergence des fibres SiC a été le point de départ à une multitude de recherches scientifiques, tant sur le plan académique qu'industriel. Ces matériaux ont surtout été étudiés dans le cadre du renforcement de structures, notamment pour des applications à hautes températures dans les composites à matrice céramique. L'augmentation des performances de ces matériaux est passée par l'optimisation de leur composition. Ainsi depuis le système binaire Si-C ont émergé les fibres de carbonitride de silicium (Si-C-N) puis celles de carbonitride de silicium modifié par du bore (Si-B-C-N).

Ces nouvelles fibres multi-éléments se sont développées, au milieu des années 1980, sous l'impulsion des travaux de Takamizawa et sont depuis très étudiées. L'ensemble du procédé d'obtention de ces fibres a été considéré, depuis la synthèse des précurseurs polymériques jusqu'à la conversion céramique en passant par la mise en forme au travers un filage en fondu et la réticulation nécessaire à l'infusibilité de la fibre lors de la transformation polymère-céramique. L'intérêt de l'ajout de bore dans la structure moléculaire de carbonitride de silicium a été discuté au regard de la grande stabilité thermique de la phase amorphe des céramiques Si-B-C-N permettant d'étendre leur utilisation en tant que matériaux thermostructuraux pour des applications à très hautes températures.

Ce chapitre 1 a permis d'introduire le contexte de notre étude et est donc suivi de 4 chapitres décrivant les matériaux et méthodes mis en œuvre dans ce travail (Chapitre 2), le développement de fibres Si-B-C-N à partir de copolymères synthétisés à façon (Chapitre 3), la modification de polysilazanes commerciaux par du bore (Chapitre 4 et 5) et le développement de céramiques de type Si-Al-C-N (chapitre 5) comme preuve de concept.

## Références

- (1) McKendrick, N. II. Josiah Wedgwood and Factory Discipline. *Hist. J.* **1961**, 4 (1), 30–55.
- (2) Aldinger, F.; Kalz, H.-J. The Importance of Chemistry in the Development of High-Performance Ceramics. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (5), 371–381.
- (3) Kaysser, W.; Petzow, G. Present State of Liquid Phase Sintering. *Powder Metall.* **1985**, 28 (3), 145–150.
- (4) Krenkel, W. *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications*.
- (5) Bansal, N. P.; Lamon, J. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*; John Wiley & Sons, 2014.
- (6) Yvon, P. *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*; Woodhead Publishing, 2016.
- (7) Cavalier, J. C.; Berdoyes, I.; Bouillon, E. Composites in Aerospace Industry. *Ind. Ceram.* **2009**, 29 (2).
- (8) Bacon, R. Chemistry and Physics of Carbon. *PL Walk. PA Thrower Eds* **1973**, 9.
- (9) Shoffner, J. E.; Keller, E. E.; SUTHERLAND, W. *CERAMIC MATRIC-CERAMIC FIBER COMPOSITE SYSTEMS*; GENERAL DYNAMICS CORP POMONA CA POMONA DIV, 1959.
- (10) Pysher, D. J.; Goretta, K. C.; Hodder Jr., R. S.; Tressler, R. E. Strengths of Ceramic Fibers at Elevated Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 (2), 284–288. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06115.x>.
- (11) Larsen, D. C. Ceramic Engineering and Science Proceedings - 11th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials\_ Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 8, Issue 7\_8 (1987, The American Ceramic Society); Cocoa Beach, FL, 1987.
- (12) Wilson, D. M.; Visser, L. R. High Performance Oxide Fibers for Metal and Ceramic Composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2001**, 32 (8), 1143–1153. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00176-7).
- (13) Wilson, D. M.; Lieder, S. L.; Lueneburg, D. C. Microstructure and High Temperature Properties of Nextel 720 Fibers. In *19th Annual conference on composites, advanced ceramics, materials, and structures-B: ceramic engineering and science proceedings*; 2008; Vol. 16, p 1005.
- (14) Chawla, K. K.; Xu, Z. R.; Ha, J.-S. Processing, Structure, and Properties of Mullite Fiber/Mullite Matrix Composites. *Mullite 94* **1996**, 16 (2), 293–299. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00136-0](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00136-0).
- (15) Flores, O.; Bordia, R. K.; Nestler, D.; Krenkel, W.; Motz, G. Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status. *Adv. Eng. Mater.* **2014**, 16 (6), 621–636. <https://doi.org/10.1002/adem.201400069>.
- (16) Rauch, H. *Refractory Materials: Series of Monographs, Vol. 3-Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*; Academic Press, 1968.
- (17) Ho, W. W.; Sirkar, K. K. Membrane Handbook. 1992. *WNR N. Y.* **1992**.
- (18) Iwamoto, Y.; Kawamoto, H. Trends in Research and Development of Nanoporous Ceramic Separation Membranes. *Sci. Technol. Q. Rev. No 32 J. Penelit. Pdf* **2009**.
- (19) Greenlee, L. F.; Lawler, D. F.; Freeman, B. D.; Marrot, B.; Moulin, P. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges. *Water Res.* **2009**, 43 (9), 2317–2348.
- (20) Scott, K. *Handbook of Industrial Membranes*; Elsevier, 1995.
- (21) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (10), 4638–4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>.
- (22) Kingsbury, B. F. K.; Li, K. A Morphological Study of Ceramic Hollow Fibre Membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, 328 (1), 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>.
- (23) Lee, K. H.; Kim, Y. M. Asymmetric Hollow Inorganic Membranes. In *Key Engineering Materials*; Trans Tech Publ, 1992; Vol. 61, pp 17–22.
- (24) Seufert, L. Alumina Fiber. US3808015A.

- (25) Shozo Horikiri; Kozo Tsuji; Yasuaki Abe; Akio Fukui; Eiichi Ichiki. Process for Producing Alumina Fiber or Alumina-Silica Fiber. US4101615A.
- (26) Xu, L.; Lee, H. K. Zirconia Hollow Fiber: Preparation, Characterization, and Microextraction Application. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (14), 5241–5248. <https://doi.org/10.1021/ac070449b>.
- (27) Zhang, H. B.; Edirisinghe, M. J. Electrospinning Zirconia Fiber From a Suspension. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (6), 1870–1875. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01038.x>.
- (28) Schiestel, T.; Kilgus, M.; Peter, S.; Caspary, K. J.; Wang, H.; Caro, J. Hollow Fibre Perovskite Membranes for Oxygen Separation. *J. Membr. Sci.* **2005**, *258* (1–2), 1–4.
- (29) Tan, X.; Li, K. Inorganic Hollow Fibre Membranes in Catalytic Processing. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2011**, *1* (1), 69–76.
- (30) Tan, X.; Liu, N.; Meng, B.; Liu, S. Morphology Control of the Perovskite Hollow Fibre Membranes for Oxygen Separation Using Different Bore Fluids. *J. Membr. Sci.* **2011**, *378* (1–2), 308–318.
- (31) Liu, S.; Gavalas, G. R. Oxygen Selective Ceramic Hollow Fiber Membranes. *J. Membr. Sci.* **2005**, *246* (1), 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.028>.
- (32) Wang, M.; Song, J.; Wu, X.; Tan, X.; Meng, B.; Liu, S. Metallic Nickel Hollow Fiber Membranes for Hydrogen Separation at High Temperatures. *J. Membr. Sci.* **2016**, *509*, 156–163.
- (33) Zhu, B.; Duke, M.; Dumée, L.; Merenda, A.; des Ligneris, E.; Kong, L.; Hodgson, P.; Gray, S. Short Review on Porous Metal Membranes—Fabrication, Commercial Products, and Applications. *Membranes* **2018**, *8* (3), 83.
- (34) Zhuang, L.; Li, J.; Xue, J.; Jiang, Z.; Wang, H. Evaluation of Hydrogen Separation Performance of Ni-BaCe<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> Cermet Membranes. *Ceram. Int.* **2019**.
- (35) Naslain, R.; Langlais, F. CVD-Processing of Ceramic-Ceramic Composite Materials. In *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*; Springer, 1986; pp 145–164.
- (36) Schawaller, D.; Clauß, B.; Buchmeiser, M. R. Ceramic Filament Fibers – A Review. *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297* (6), 502–522. <https://doi.org/10.1002/mame.201100364>.
- (37) Tan, X.; Liu, S.; Li, K. Preparation and Characterization of Inorganic Hollow Fiber Membranes. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188* (1), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00369-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00369-6).
- (38) Flores, O.; Bordia, R. K.; Bernard, S.; Uhlemann, T.; Krenkel, W.; Motz, G. Processing and Characterization of Large Diameter Ceramic SiCN Monofilaments from Commercial Oligosilazanes. *RSC Adv.* **2015**, *5* (129), 107001–107011.
- (39) Fitzer, E. Pan-Based Carbon Fibers—Present State and Trend of the Technology from the Viewpoint of Possibilities and Limits to Influence and to Control the Fiber Properties by the Process Parameters. *Carbon* **1989**, *27* (5), 621–645.
- (40) Riggs, D. M.; Shuford, R. J.; Lewis, R. W. *Handbook of Composites*; Van Nostrand Reinhold New York, 1982.
- (41) Jain, M. K.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursor Fibres to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (1), 278–300.
- (42) Balasubramanian, M.; Jain, M. K.; Bhattacharya, S. K.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursors to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (11), 3864–3872.
- (43) Viard, A. Structure, Élaboration, Propriétés et Modification de Surface de Fibres Creuses Non-Oxydes à Partir de Polymères Pré-Céramiques Pour Des Applications Membranaires. Thèse, Université de Montpellier, 2016.
- (44) Viard, A.; Fonblanc, D.; Lopez-Ferber, D.; Schmidt, M.; Lale, A.; Durif, C.; Balestrat, M.; Rossignol, F.; Weinmann, M.; Riedel, R.; et al. Polymer Derived Si–B–C–N Ceramics: 30 Years of Research. *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20* (10), 1800360. <https://doi.org/10.1002/adem.201800360>.
- (45) Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93* (7), 1805–1837. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>.

- (46) Lale, A.; Proust, V.; Bechelany, M. C.; Viard, A.; Malo, S.; Bernard, S. A Comprehensive Study on the Influence of the Polyorganosilazane Chemistry and Material Shape on the High Temperature Behavior of Titanium Nitride/Silicon Nitride Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37* (16), 5167–5175.
- (47) Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Pre-ceramic Polymers. *Nanomaterials* **2015**, *5* (2), 468–540.
- (48) Fonblanc, D.; Lopez-Ferber, D.; Wynn, M.; Lale, A.; Soleilhavoup, A.; Leriche, A.; Iwamoto, Y.; Rossignol, F.; Gervais, C.; Bernard, S. Crosslinking Chemistry of Poly(Vinylmethyl-Co-Methyl)Silazanes toward Low-Temperature Formable Pre-ceramic Polymers as Precursors of Functional Aluminium-Modified Si–C–N Ceramics. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (41), 14580–14593. <https://doi.org/10.1039/C8DT03076F>.
- (49) Fritz, G.; Raabe, B. Bildung Siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Si (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286* (3-4), 149–167.
- (50) Ainger, F. W.; Herbert, J. M. The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids. *Spec. Ceram.* **1960**, 168–182.
- (51) Chantrell, P. G.; Popper, P. Special Ceramics 1964. *Ed Popper P Acad. Press N. Y.* **1965**, 87.
- (52) Verbeek, W. *Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride*; Google Patents, 1974.
- (53) Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength. *Chem. Lett.* **1975**, *4* (9), 931–934.
- (54) Miele†, P.; Bernard, S.; Cornu, D.; Toury, B. Recent Developments in Polymer-Derived Ceramic Fibers (PDCFs): Preparation, Properties and Applications – A Review. *Soft Mater.* **2007**, *4* (2–4), 249–286. <https://doi.org/10.1080/15394450701310228>.
- (55) Rice, R. W. Ceramics from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- a Materials Perspective. *AM CERAM SOC BULL Am Ceram Soc Bull* **1983**, *62* (8), 889.
- (56) Wynne, K. J.; Rice, R. W. Ceramics via Polymer Pyrolysis. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14* (1), 297–334.
- (57) Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, T. Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer Precursor. *Nature* **1978**, *273* (5663), 525.
- (58) Yajima, S. Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers. *AM CERAM SOC BULL Am Ceram Soc Bull* **1983**, *62* (8), 893.
- (59) YAJIMA, Seishi, OKAMURA, Kiyohito, et HASEGAWA, Yoshio. Method of Producing Silicon Carbide Fibers. U.S. Patent No 4,283,376, August 11, 1981.
- (60) Blum, Y. D.; Schwartz, K. B.; Laine, R. M. Pre-ceramic Polymer Pyrolysis. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24* (5), 1707–1718.
- (61) Bushnell-Watson, S. M.; Sharp, J. H. The Thermal Behaviour of Potential Polymeric Precursors for Silicon Carbide Fibres. *Thermochim. Acta* **1994**, *240*, 11–22.
- (62) Edie, D. D. The Effect of Processing on the Structure and Properties of Carbon Fibers. *Carbon*. 1998.
- (63) DD Edie, MG Dunham. Melt Spinning Pitch-Based Carbon Fibers. *Carbon*. *27*(5), 647–655. 1989.
- (64) Viard, A.; Gottardo, L.; Lopez-Ferber, D.; Soleilhavoup, A.; Salameh, C.; Samal, S.; Gueguen, Y.; Rouxel, T.; Motz, G.; Babonneau, F. Molecular Design of Melt-Spinnable Co-Polymers as Si–B–C–N Fiber Precursors. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (39), 13510–13523.
- (65) Gottardo, L.; Bernard, S.; Gervais, C.; Inzenhofer, K.; Motz, G.; Weinmann, M.; Balan, C.; Miele, P. Chemistry, Structure and Processability of Boron-Modified Polysilazanes as Tailored Precursors of Ceramic Fibers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (16), 7739–7750.
- (66) Peuckert, M.; Vaahs, T.; Brück, M. Ceramics from Organometallic Polymers. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (9), 398–404.

- (67) Kokott, S.; Motz, G. Cross-Linking via Electron Beam Treatment of a Tailored Polysilazane (ABSE) for Processing of Ceramic SiCN-Fibers. *Soft Mater.* **2007**, *4* (2–4), 165–174.
- (68) He, W.; Chen, L.; Xu, T.; Wei, D.; Wang, Y. Synthesis of Borosilazane as UV-Curable Borazine-Type Single Source Precursor for SiBCN Ceramic Materials. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (9), 10448–10455.
- (69) Wang, S.-J.; Fan, X.-D.; Kong, J.; Liu, Y.-Y. Synthesis, Characterization, and UV Curing Kinetics of Hyperbranched Polycarbosilane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (6), 3812–3822.
- (70) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (1), 141–146.
- (71) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry Investigation of the Thermal Conversion of Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia. 2. Poly (Silazanes). *Chem. Mater.* **1992**, *4* (6), 1263–1271.
- (72) Gérardin, C.; Taulelle, F.; Bahloul, D. Pyrolysis Chemistry of Polysilazane Precursors to Silicon Carbonitride. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (1), 117–126.
- (73) Bahloul, D.; Pereira, M.; Gerardin, C. Pyrolysis Chemistry of Polysilazane Precursors to Siliconcarbonitride. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (1), 109–116.
- (74) Flores, O. Development of Large Diameter Amorphous Ceramic SiCN Fibres from Selective Chemical Cross-Linked Oligosilazanes, Universität Bayreuth, 2012.
- (75) Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A. The Effects of Electron Beam and G-Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical properties of polymers handbook*; Springer, 2007; pp 867–887.
- (76) Duperrier, S.; Gervais, C.; Bernard, S.; Cornu, D.; Babonneau, F.; Miele, P. Controlling the Chemistry, Morphology and Structure of Boron Nitride-Based Ceramic Fibers through a Comprehensive Mechanistic Study of the Reactivity of Spinnable Polymers with Ammonia. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (30), 3126–3138.
- (77) Greil, P. Active-filler-controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78* (4), 835–848.
- (78) Technical Information - KDT Ceraset Polysilazane 20 - Kion Defense Technologies, INC. 2019.
- (79) Laine, R. M.; Zhang, Z. F.; Rahn, J.; Chew, K. W.; Kannisto, M.; Scotto, C. Synthesis and Processing of SiC Based Materials Using Polymethylsilane. *Precursor-Deriv. Ceram.* **1999**, 61.
- (80) Yajima, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M.; OKAMURA, K. Development of a Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength. *Nature* **1976**, *261* (5562), 683–685. <https://doi.org/10.1038/261683a0>.
- (81) Birot, M., Pillot, J. P., & Dunogues, J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics. *Chemical reviews.* *95*(5), 1443–1477. 1995.
- (82) Ishikawa, T.; Ichikawa, H.; Teranishi, H. Strength and Structure of SiC Fiber after Exposure to High Temperature. In *Symposium on High Temperature Materials Chemistry- IV, Honolulu, HI*; 1988; pp 205–217.
- (83) Ichikawa, H. Polymer-Derived Ceramic Fibers. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, *46*, 335–356.
- (84) Ichikawa, H.; Okamura, K.; Seguchi, T. *Oxygen-Free Ceramic Fibers from Organosilicon Precursors and e-Beam Curing*; American Ceramic Society, Westerville, OH (United States), 1995.
- (85) Takeda, M.; Imai, Y.; Ichikawa, H.; Ishikawa, T.; Kasai, N.; Seguchi, T.; Okamura, K. Thermomechanical Analysis of the Low Oxygen Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilane. In *Proceedings of the 17th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Wiley Online Library, 1993; pp 540–547.

- (86) Bunsell, A. R.; Berger, M.-H. Fine Diameter Ceramic Fibres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20* (13), 2249–2260. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00090-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00090-X).
- (87) Yamamura, T.; Ishikawa, T.; Shibuya, M.; Hisayuki, T.; Okamura, K. Development of a New Continuous Si-Ti-CO Fibre Using an Organometallic Polymer Precursor. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23* (7), 2589–2594.
- (88) Ichikawa, H.; Ishikawa, T. *Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis), Comprehensive Composite Materials, Vol. 1, Eds. A. Kelly, C. Zweben, and T. Chou*; Elsevier Science Ltd., Oxford, England, 2000.
- (89) Yamamura et al. Inorganic Fiber and Process for the Production Thereof. *US Pat. No 5240888* **1993**.
- (90) Ishikawa, T.; Kohtoku, Y.; Kumagawa, K.; Yamamura, T.; Nagasawa, T. High-Strength Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable to 2,200 C. *Nature* **1998**, *391* (6669), 773.
- (91) Ishikawa, T.; Oda, H. Heat-Resistant Inorganic Fibers. *Adv. High Temp. Ceram. Matrix Compo Sites Mater. Sustain. Dev. Ceram. Trans. Vol. CCLXIII* **2017**, *263*, 7–18.
- (92) Singh, M.; Ohji, T.; Dong, S.; Koch, D.; Shimamura, K.; Clauss, B.; Heidenreich, B.; Akedo, J. *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development*; John Wiley & Sons, 2017; Vol. 263.
- (93) Lipowitz, J.; Rabe, J. A.; Zank, G. A. Polycrystalline SiC Fibers from Organosilicon Polymers. In *Proceedings of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Wiley Online Library, 1991; pp 1819–1831.
- (94) Xu, Y.; Zangvil, A.; Lipowitz, J.; Rabe, J. A.; Zank, G. A. Microstructure and Microchemistry of Polymer-derived Crystalline SiC Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76* (12), 3034–3040.
- (95) Lipowitz, J.; Rabe, J. A.; Orr, L. D.; Androl, R. R. Polymer Derived, Stoichiometric SiC Fibers. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1994**, *350*.
- (96) Lipowitz, J.; Rabe, J. A.; Zangvil, A.; Xu, Y. Structure and Properties of Sylramic™ Silicon Carbide Fiber—A Polycrystalline, Stoichiometric B-SiC Composition. In *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Wiley Online Library, 1997; pp 147–157.
- (97) Okamura, K.; Sato, M.; Hasegawa, Y.; Amano, T. The Synthesis of Silicon Oxynitride Fibers by Nitridation of Polycarbosilane. *Chem. Lett.* **1984**, *13* (12), 2059–2060.
- (98) Okamura, K.; Sato, M.; Hasegawa, Y. Silicon Nitride Fibers and Silicon Oxynitride Fibers Obtained by the Nitridation of Polycarbosilane. *Ceram. Int.* **1987**, *13* (1), 55–61.
- (99) Vaahs, T.; Brück, M.; Böcker, W. D. Polymer-derived Silicon Nitride and Silicon Carbonitride Fibers. *Adv. Mater.* **1992**, *4* (3), 224–226.
- (100) An, L.; Riedel, R.; Konetschny, C.; Kleebe, H.-J.; Raj, R. Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (5), 1349–1352.
- (101) Riedel, R.; Kleebe, H.-J.; Schönfelder, H.; Aldinger, F. A Covalent Micro/Nano-Composite Resistant to High-Temperature Oxidation. *Nature* **1995**, *374* (6522), 526.
- (102) Verbeek, W. Materials Derived from Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Silicon Nitride and Methods of Their Production. *Ger Pat* **1974**, No. 2, 218.
- (103) Cannady, J. P. Silicon Nitride-Containing Ceramic Material Prepared by Pyrolysis Hydrosilazane Polymers from (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH and HSiCl<sub>3</sub>. *US Pat.* **1985**, *4*.
- (104) Sawyer, L. C.; JAMIESON, M.; Brikowski, D.; Haider, M. I.; CHEN, R. T. Strength, Structure, and Fracture Properties of Ceramic Fibers Produced from Polymeric Precursors: I, Base-line Studies. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70* (11), 798–810.
- (105) Perez, G.; Caix, O. Fiberamic R: A New Silicon Carbonitride Ceramic Fiber with High Thermal Stability. In *Developments in the Science and Technology of Composite Materials*; Springer, 1990; pp 573–579.
- (106) Chassagneux, E.; Caix, O. *Ceramic Fibers Having Improved Surface Properties/Rupture Strength*; Google Patents, 1991.

- (107) Rengstl, A. Method of Making Ceramic Fibres Containing Silicon Carbide. *Pat. NumberEP 0255132* **1988**.
- (108) Mocaer, D.; Pailler, R.; Naslain, R.; Richard, C.; Pillot, J. P.; Dunogues, J.; Gerardin, C.; Taulelle, F. Si-CN Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors : Part I The Organic/Inorganic Transition. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28* (10), 2615–2631.
- (109) Mocaer, D.; Pailler, R.; Naslain, R. Si-CN Ceramics with a High Micro-Structural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors. Part II. Effect of Oxygen Curing on Properties of Ex-PCSZ Monofilaments. *J Mater Sci* **1993**, *28*, 2632–2638.
- (110) Mocaer, D.; Pailler, R.; Naslain, R.; Richard, C.; Pillot, J. P.; Dunogues, J.; Darnez, C.; Chambon, M.; Lahaye, M. Si-CN Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors : Part IV Oxygen-Free Model Monofilaments. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3049–3058.
- (111) Mocaer, D.; Pailler, R.; Naslain, R.; Richard, C.; Pillot, J. P.; Dunogues, J.; Delverdier, O.; Monthieux, M. Si-CN Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors : Part III Effect of Pyrolysis Conditions on the Nature and Properties of Oxygen-Cured Derived Monofilaments. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28* (10), 2639–2653.
- (112) Hacker, J.; Motz, G.; Ziegler, G. Novel Ceramic SiCN-fibers from the Polycarbosilazane ABSE. *High Temp. Ceram. Matrix Compos.* **2001**, 52–55.
- (113) Motz, G.; Hacker, J.; Ziegler, G.; Schawaller, D.; Clauss, B. New SiCN Fibers from the ABSE Polycarbosilazane. In *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*; Wiley Online Library, 2002; pp 255–260.
- (114) Lücke, J.; Hacker, J.; Suttor, D.; Ziegler, G. Synthesis and Characterization of Silazane-based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites. *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11* (2), 181–194.
- (115) Grottenmüller, R.; Karunanandan, R.; Kita, F.; Lenz, H.; Wagner, D.; Dresel, A. *Hybrid Material for Use as Coating Means in Optoelectronic Components*; Google Patents, 2017.
- (116) Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G. Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic SiCN Fibres. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (48), 15406–15415. <https://doi.org/10.1039/C3TA13254D>.
- (117) Pope, E. J.; Hill, C. L. *Stoichiometric Silicon Carbide Fibers from Thermo-Chemically Cured Polysilazanes*; Google Patents, 2012.
- (118) Pope, E. J.; Hill, C. L.; Brabham, C. N.; King, J. M.; Morkunas, B. T. *Stoichiometric Silicon Carbide Fibers from Thermo-Chemically Cured Polysilazanes*; Google Patents, 2015.
- (119) Technical Information - SiC-1900X Stoichiometric SiC Ceramic Fiber - MATECH. 2012.
- (120) Technical Information - SiNC-1400X Ceramic Fiber - MATECH. *Technical information - SiNC-1400X Ceramic fiber - MATECH.* 2011.
- (121) Riedel, R.; Kienzle, A.; Dressler, W.; Ruwisch, L.; Bill, J.; Aldinger, F. A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2,000 C. *Nature* **1996**, *382* (6594), 796.
- (122) Baldus, P.; Jansen, M.; Sporn, D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. *Science* **1999**, *285* (5428), 699–703.
- (123) Raj, R. Fundamental Research in Structural Ceramics for Service near 2000 C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76* (9), 2147–2174.
- (124) Jalowiecki, A.; Bill, J.; Aldinger, F.; Mayer, J. Interface Characterization of Nanosized B-Doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramics. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **1996**, *27* (9), 717–721.
- (125) Riedel, R.; Bill, J.; Kienzle, A. Boron-modified Inorganic Polymers—Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics. *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10* (3-4), 241–256.
- (126) Viard, A.; Fonblanc, D.; Schmidt, M.; Lale, A.; Salameh, C.; Soleilhavoup, A.; Wynn, M.; Champagne, P.; Cerneaux, S.; Babonneau, F. Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (38), 9076–9090.

- (127) Seifert, H. J.; Lukas, H. L.; Aldinger, F. Development of Si-B-C-N Ceramics Supported by Phase Diagrams and Thermochemistry. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. vol. 102, no 9, pp. 1309–1313. 1998.
- (128) Bill, J.; Wakai, F.; Aldinger, F. Precursor-Derived Ceramics. *Wiley-VCH, Weinheim, New York*. 36th, 328th ed. 1999.
- (129) Krüger, C. R.; Rochow, E. G. Polyorganosilazanes. *J. Polym. Sci. A* **1964**, 2 (7), 3179–3189.
- (130) Hörz, M.; Zern, A.; Berger, F.; Haug, J.; Müller, K.; Aldinger, F.; Weinmann, M. Novel Polysilazanes as Precursors for Silicon Nitride/Silicon Carbide Composites without “Free” Carbon. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25 (2–3), 99–110.
- (131) Blum, Y.; Laine, R. M. Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes. *Organometallics* **1986**, 5 (10), 2081–2086.
- (132) Yamaoka, H.; Ishikawa, T.; Kumagawa, K. Excellent Heat Resistance of Si-Zr-CO Fibre. *J. Mater. Sci.* **1999**, 34 (6), 1333–1339.
- (133) Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (2), 289–299.
- (134) Viard, A.; Miele, P.; Bernard, S. Polymer-Derived Ceramics Route toward SiCN and SiBCN Fibers: From Chemistry of Polycarbosilazanes to the Design and Characterization of Ceramic Fibers. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, 124 (10), 967–980.
- (135) Zhang, C.; Liu, Y.; Cui, Y.; Jiang, M.; Han, K.; Zhang, H.; Yu, M. Synthesis and Characterization of a Novel Pre-ceramic Polymer for SiBNC Ceramic Fibers. *Fibers Polym.* **2018**, 19 (5), 956–964.
- (136) Takamizawa, M.; Kobayashi, T.; Hayashida, A.; Takeda, Y. *Organoborosilicon Polymer and a Method for the Preparation Thereof*; Google Patents, 1985.
- (137) Takamizawa, M.; Kobayashi, T.; Hayashida, A.; Takeda, Y. *Method for the Preparation of an Inorganic Fiber Containing Silicon, Carbon, Boron and Nitrogen*; Google Patents, 1986.
- (138) Wideman, T.; Cortez, E.; Remsen, E. E.; Zank, G. A.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. Reactions of Monofunctional Boranes with Hydridopolysilazane: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of New Processible Precursors to SiNCB Ceramic Materials. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (10), 2218–2230.
- (139) Chu, Zeng-Yong, Chun-Xiang Feng, and Yong-Cai Song. Development of a New Si-C-O-N-B Ceramic Fiber Using a Hybrid Precursor of Polycarbosilane and Polyborosilazane. *Journal of materials science letters*. 22(10), 725–728. 2003.
- (140) Baldus, H.-P.; Wagner, O.; Jansen, M. Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-BN and Si-BNC Employing Novel Precursor Compounds. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1992**, 271.
- (141) Baldus, H.-P.; Jansen, M.; Wagner, O. New Materials in the System Si-(N, C)-B and Their Characterization. In *Key Engineering Materials*; Trans Tech Publ, 1994; Vol. 89, pp 75–80.
- (142) Baldus, H.-P.; Jansen, M. Novel High-performance Ceramics—Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36 (4), 328–343.
- (143) Jansen, M.; Baldus, H.-P.; Wagner, O. *Silicon Boron Nitride Ceramic and Precursor Compounds, a Process for Their Preparation and Their Use*; Google Patents, 1993.
- (144) Baldus, H.-P.; Passing, G.; Scholz, H.; Sporn, D.; Jansen, M.; Göring, J. *Properties of Amorphous SiBNC-Ceramic Fibres*. In: *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications.; 1997.
- (145) Ji, X.; Shao, C.; Wang, H.; Wang, J.; Cheng, J.; Long, X.; Mao, T. A Simple and Efficient Method for the Synthesis of SiBNC Ceramics with Different Si/B Atomic Ratios. *Ceram. Int.* **2017**, 43 (10), 7469–7476.
- (146) Ji, X.; Wang, S.; Shao, C.; Wang, H. High-Temperature Corrosion Behavior of SiBCN Fibers for Aerospace Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (23), 19712–19720.
- (147) Ruwisch, L. M.; Dürichen, P.; Riedel, R. Synthesis of Silyl Substituted Organoboranes by Hydroboration of Vinylsilanes. *Polyhedron* **2000**, 19 (3), 323–330.

## Chapitre II



Chapitre II. Matériaux et méthodes.....	80
I. Introduction.....	80
II. Matériaux mis en oeuvre.....	80
II.1. Synthèse des polymères précéramiques.....	80
III. Techniques de mise en forme.....	87
III.1. Procédé d'extrusion à l'état fondu et d'étirage-Elaboration de fibres de faible diamètre.....	87
III.2. Procédé d'extrusion-Elaboration de capillaires.....	89
IV. Traitements thermiques.....	90
IV.1. Pyrolyse ( $T_{amb} \rightarrow 1000 \text{ °C}$ ).....	90
IV.2. Traitements à hautes températures ( $T_{amb} \rightarrow 1800 \text{ °C}$ ).....	91
V. Techniques de caractérisations.....	91
V.1. Analyses élémentaires.....	91
V.2. Analyses « carbone ».....	92
V.3. Spectroscopie IRTF.....	92
V.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	92
V.5. Spectroscopie Raman.....	92
V.6. Diffraction des Rayons X (DRX).....	93
V.7. Analyse Thermo-Gravimétrique couplée spectrométrie de Masse (ATG/MS).....	93
V.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	93
V.9. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	93
V.10. Mesures rhéologiques.....	93
V.11. Tests mécaniques.....	94



## Chapitre II. Matériaux et méthodes

### I. Introduction

Ce deuxième chapitre traite des matériaux et des techniques mises en œuvre dans ce travail de thèse. Il décrit dans une première partie la synthèse des polymères, leur mise en forme éventuelle ainsi que les traitements thermiques qui ont été appliqués. Dans une deuxième partie, il décrit les différents moyens de caractérisation qui ont été utilisés au cours de ce travail de thèse.

### II. Matériaux mis en oeuvre

#### II.1. Synthèse des polymères précéramiques

La majorité des réactifs chimiques utilisés au cours de cette thèse est sensible à l'air et à l'humidité, tout comme l'ensemble des polymères précéramiques. Toutes les synthèses chimiques sont ainsi réalisées sous atmosphère inerte au moyen d'une rampe vide/argon, présentée dans la Figure II. 1, en utilisant de la verrerie de type Schlenk.



Figure II.1. Rampe vide/argon utilisée pour les synthèses

La verrerie est systématiquement nettoyée dans une solution isopropanol/hydroxyde de sodium puis lavée successivement à l'éthanol puis à l'acétone avant d'être placée dans une étuve à 90 °C à minima la veille de la synthèse. Avant la synthèse, tous les éléments de verrerie, chauds, sont placés sous vide dynamique durant au moins 30 minutes avant de les raccorder au montage contenant les produits chimiques et chauffés simultanément avec un décapeur thermique. La mise sous vide s'effectue avec une pompe Agilent DS302 et les manipulations sont faites sous atmosphère d'argon. La purification du gaz inerte se réalise au travers d'une colonne de pentoxyde de phosphore afin d'en éliminer les traces d'humidité. La préparation des précurseurs ainsi que la manipulation des polymères précéramiques et leur stockage ont lieu dans des boîtes à gants MB 200B de MBraun (Institut Européen des Membranes, Montpellier) ou Campus-type de Jacomex (Institut de Recherche sur les Céramiques, Limoges). Dans les deux cas, la concentration en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est contrôlée

respectivement à 0,1 ppm et 0,8 ppm. Le Tableau II. 1 regroupe l'ensemble des réactifs utilisés dans le cadre de cette thèse.

Seul le dichlorométhylvinylsilane (DCMVS) est purifié avant son utilisation par une distillation à 117 °C. Du magnésium est ajouté afin d'aider à la purification. Le DCMVS purifié est stocké au réfrigérateur. Tous les autres réactifs sont utilisés sans modification préalable.

Les polymères précéramiques sont synthétisés par modification d'un dichlorosilane suivie de sa polymérisation par ammonolyse et aminolyse (*voie monomère*) ou par modification d'un polysilazane préformé (*voie polymère*). Au cours de cette thèse, nous avons mises en œuvre les deux voies pour préparer des polysilazanes modifiés par du bore et de l'aluminium.

Tableau II.1. Principaux réactifs chimiques utilisés et provenance

Nom du produit	Marque du produit	Référence fabricant	Pureté (%)
Alane N,N-dimethylethylamine complexé dans le toluène (0,5M)	Merck	400386	-
Amidure de lithium	Merck	213217	95
Diméthylsulfure de borane complexé dans le THF (2M)	Merck	192120	-
Diméthylsulfure de borane complexé dans le toluène (2M)	Merck	194824-2M	-
Borane diméthylamine	Merck	180238	97
Borohydrure de calcium bis tétrahydrofurane	Merck	389986	-
Dichlorométhylvinylsilane	Merck	104914-100G	97
Diéthyl Ether	Acros Organics	364330010	99,5
Durazane® 1800	Merck	214049	
Fluorure de tétrabutylammonium	Merck	216143	
Poudre de magnésium	Merck	13112-500G	> 99
Méthylamine gaz / 2M THF	Flucka / Merck	75781 / 395056	-
Tétrahydrofurane	Acros Organics	348450010	99,5
Toluène	Acros Organics	364410010	99,85
Polyméthylméthacrylate (PMMA)		Billes 25 µm	-

## II.1.1. Modification des précurseurs par du bore ou de l'aluminium

### II.1.1.1. La voie monomère

La voie monomère consiste en l'introduction de bore dans la structure chimique d'un composé moléculaire, le DCMVS, par réaction d'hydroboration suivie de la polymérisation du précurseur formé par réactions d'ammonolyse et d'aminolyse pour obtenir un polysilazane modifié par du bore.

L'incorporation de bore au sein de la structure moléculaire du DCMVS, présentée dans la Figure II.2 b), s'effectue par utilisation d'un Schlenk surmonté d'une ampoule d'addition. Le précurseur moléculaire est introduit dans le Schlenk et mélangé à du toluène. Le diméthylsulfure de borane (BDMS) (Figure II.2 a)) est introduit dans l'ampoule d'addition. Le

Schlenck est alors refroidi à 0 °C à l'aide d'un bain de glace et l'addition du borane se fait par un goutte-à-goutte lent. La réaction étant exothermique, l'élimination des surpressions s'effectue à travers un bulleur préalablement passivé. En fin d'addition, le mélange est maintenu à température ambiante sous agitation vive pendant trois jours. Au terme de ces trois jours le solvant est extrait.

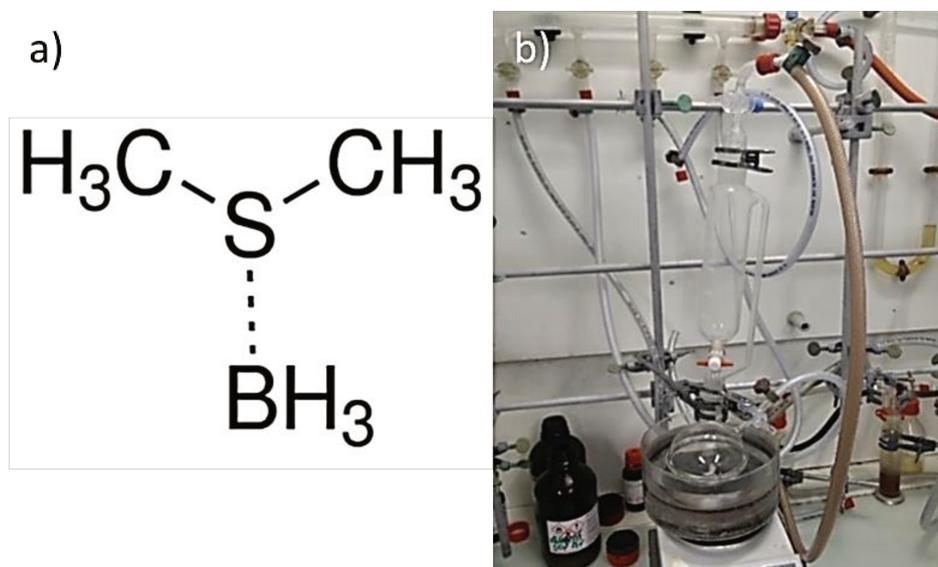


Figure II.2. a) Formule chimique du BDMS et b) montage d'hydroboration du DCMVS par du BDMS dans du toluène

La quantité de BDMS ajoutée est calculée par rapport à la quantité de fonctions vinyles présentes dans le DCMVS. Le bore étant relié à trois hydrogènes, une molécule de borane pourra réagir avec trois fonctions vinyles. Une mole de borane sera ainsi ajoutée pour trois moles de DCMVS. Après extraction du solvant, le tris(dichlorosilylméthyléthyl)borane (TDSB) est obtenu avec un rendement de synthèse de l'ordre de 95 %. Le schéma de la réaction est présenté Figure II.3.

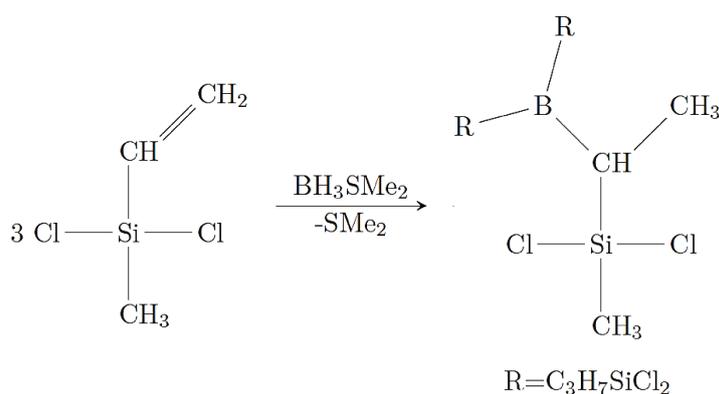


Figure II.3. Réaction d'hydroboration du DCMVS par du borane diméthylsulfide (BDMS) dans du toluène pour former le TDSB

Pour l'extraction du solvant, le Schlenk de synthèse est connecté à piège à azote par un pont à contre flux d'argon. Un vide statique est alors réalisé avant de plonger le piège dans de l'azote liquide. Le Schlenk contenant le milieu réactionnel est alors chauffé afin d'extraire la

majorité du solvant ainsi que d'éventuels résidus organiques, comme par exemple, du diméthylsulfide. Une fois la majorité du solvant extrait et piégé dans le ballon plongé dans l'azote liquide, le montage est mis sous vide dynamique durant une heure. Le Schlenk contenant le produit de la synthèse est alors isolé et mis sous vide dynamique à température ambiante pour une heure supplémentaire avant d'être introduit en boîte à gants. L'extraction du toluène après hydroboration du DCMVS s'effectue à 60 °C comme présenté dans la Figure II.4.

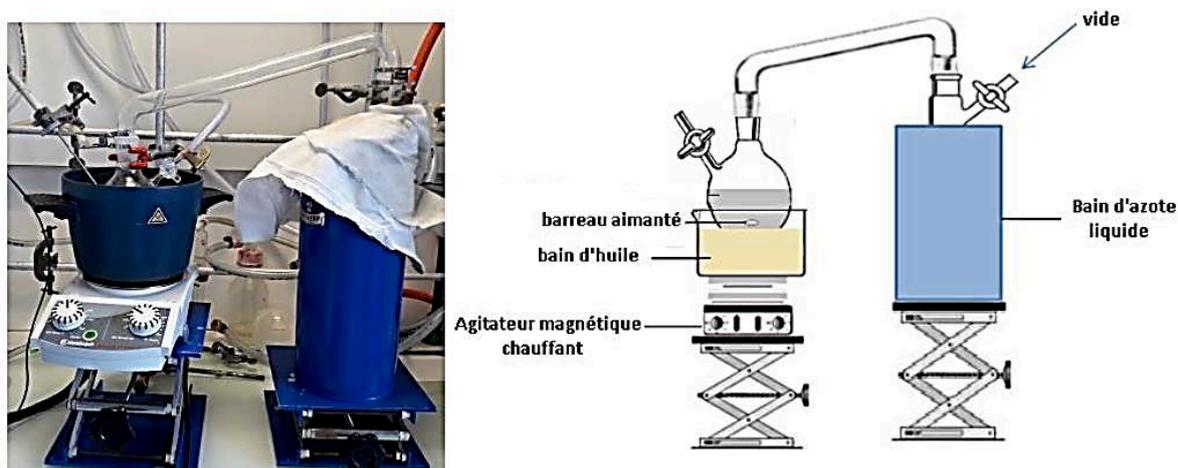


Figure II.4. Montage classique d'extraction de solvants

La co-polymérisation du TDSB s'effectue par ammonolyse puis aminolyse sur les fonctions chlorures de ce dernier afin d'introduire des fonctions NH et NCH<sub>3</sub> dans le réseau du polymère. L'ammonolyse s'effectue par réaction du TDSB avec une quantité contrôlée d'amidure de lithium qui est sous forme de poudre. Celui-ci est pesé en boîte à gants puis dissout dans l'éther diéthylique (afin de favoriser la précipitation du chlorure de lithium qui se forme au cours de la réaction) dans un ballon surmonté à la fois d'un réfrigérant connecté à un bulleur, et d'une ampoule d'addition. Le TDSB, dissout dans ce même solvant et incorporé dans l'ampoule d'addition, est additionné goutte-à-goutte sous agitation vigoureuse à 0 °C dans un bain de glace. Le système réactionnel est maintenu à température ambiante sous agitation pendant trois jours avant filtration du chlorure de lithium formé. Celle-ci s'effectue via une colonne munie d'un pad de Célite surmontant un ballon tricol muni d'un tube plongeant. Une surpression d'argon est réalisée dans la colonne de filtration quand le ballon schlenk est maintenu en légère sous pression. Ce gradient de pression va entraîner une migration du solvant contenant le précurseur SiBCN de la colonne vers le ballon, permettant la séparation du chlorure de lithium formé lors de l'ammonolyse.

L'aminolyse s'effectue sur les chlorures résiduels n'ayant pas réagi par ammonolyse. Comme la méthylamine (MA) présente plus d'affinité avec le tétrahydrofurane (THF) qu'envers l'éther diéthylique, du THF est donc ajouté dans le ballon contenant le filtrat de l'étape précédente. La méthylamine est d'abord solidifiée dans un tube plongé dans de l'azote liquide, permettant

de peser la quantité introduite dans le système réactionnel. Une fois la bonne quantité pesée, le piège est connecté au ballon muni d'un tube plongeant contenant le polymère partiellement polymérisé ammonolysé dissous dans du THF et de l'éther diéthylique. Le piège est sorti de l'azote liquide, ce qui permet à la méthylamine de s'évaporer à température ambiante. Le gaz passe par le tube plongeant pour venir réagir avec le précurseur moléculaire sur les groupements chlorures n'ayant pas réagi par ammonolyse. La température lors de l'addition est maintenue à 0 °C par un bain de glace. Un réfrigérant permet de limiter les départs gazeux dans un bulleur préalablement passivé. La réaction s'effectue une nuit à température ambiante sous agitation vigoureuse. Après filtration du chlorohydrate de méthylamine et extraction du solvant (éther et THF) à 30 °C sous vide, un copolymère de type **BmCPSX** (pour Boron-Modified Co-Polysilazane, ou X désigne le rapport molaire MA/TDSB) est obtenu avec un rendement de synthèse global de 67,5 % (pour le copolymère **BmCPS5,3**) selon le schéma réactionnel présenté sur la Figure II.5 à partir du TDSB.

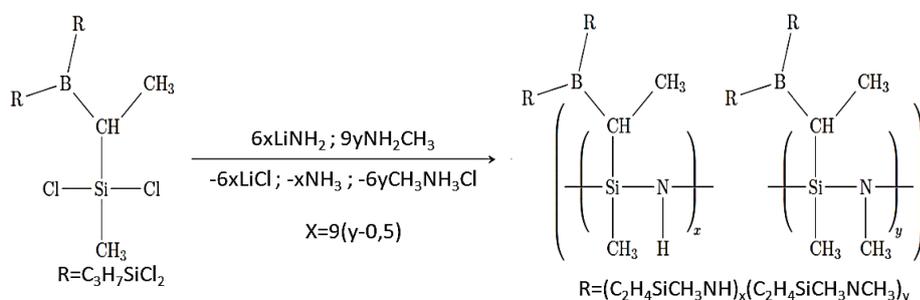


Figure II.5. Synthèse d'un **BmCPSX** (X = rapport molaire MA/TDSB) par ammonolyse puis aminolyse du TDSB  
La Figure II.6 présente les montages d'ammonolyse (a) et d'aminolyse (b).

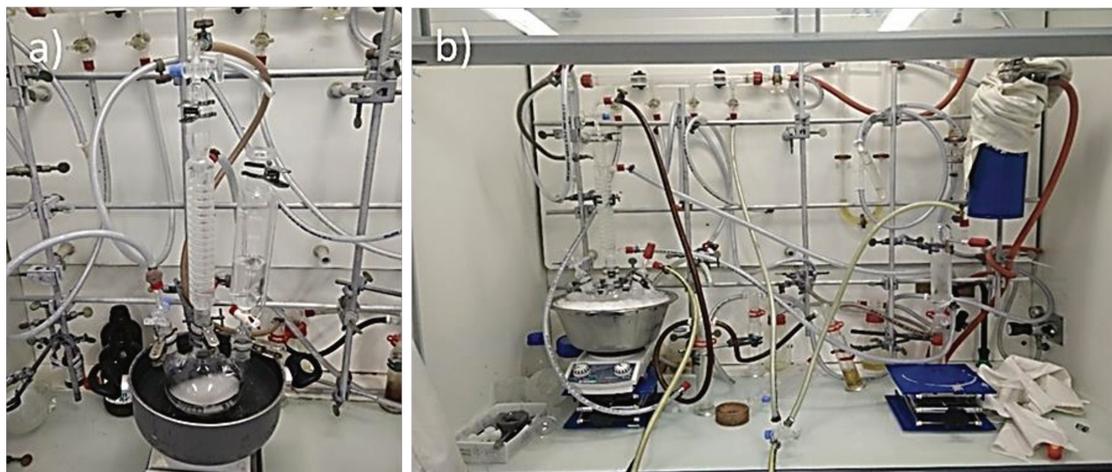


Figure II.6. Montages a) d'ammonolyse et b) d'aminolyse

Afin d'optimiser la synthèse qui est étudiée dans le chapitre 3, la méthylamine en solution dans le THF, fournie par Merck, a été utilisée ce qui nous affranchit de l'étape de condensation à froid de la méthylamine. Pour ce faire une ampoule de coulée identique à celle utilisée pour l'ajout du BDMS est utilisée ; le reste de la synthèse étant en tout point identique.

### II.1.1.2. La voie polymère

La voie polymère considère l'utilisation d'un polysilazane présentant des fonctions réactives sur lesquelles le bore (ou l'aluminium) sera additionné au moyen de précurseurs moléculaires. Au cours de ces travaux de thèse, le Durazane® 1800 a été utilisé. Sa structure moléculaire est présentée sur la Figure II.7.

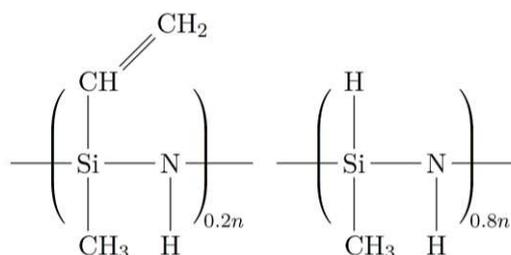


Figure II.7. Structure chimique du Durazane® 1800

Ce polymère est fourni par la société Merck et synthétisé par co-ammonolyse de dichlorométhylvinylsilane et de dichlorométhylsilane (rapport molaire 20/80). L'ajout de complexe de borane (ou de complexe d'alane) sur le Durazane® 1800 est réalisé en fixant différents rapports molaires entre le polymère (en considérant l'unité monomère,  $n = 1$ ) et les complexes (par conséquent différents rapports atomiques entre Si et B/Al) en suivant le mode opératoire développé précédemment pour la synthèse du TDSB. Le Tableau II.2 présente les différents polymères synthétisés par incorporation de bore et d'aluminium dans la structure chimique du Durazane® 1800.

Tableau II.2. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction entre le Durazane® 1800 et BDMS ou DMEA

Groupement réactifs considérés	Si/B	Si/Al	Nomenclature	État physique
10	30	-	<b>PSZB30</b>	Liquide
20	15	-	<b>PSZB15</b>	Liquide visqueux
40	7,5	-	<b>PSZB7,5</b>	Solide
60	5	-	<b>PSZB5</b>	Solide
80	3,75	-	<b>PSZB3,75</b>	Solide
120	2,5	-	<b>PSZB2,5</b>	Solide
10	-	30	<b>PSZAI30</b>	Liquide
20	-	15	<b>PSZAI15</b>	Liquide visqueux
30	-	10	<b>PSZAI10</b>	Solide
40	-	7,5	<b>PSZAI7,5</b>	Solide
60	-	5	<b>PSZAI5</b>	Solide
80	-	3,75	<b>PSZAI3,75</b>	Solide
120	-	2,5	<b>PSZAI2,5</b>	Solide

Il faut préciser qu'une réaction d'hydroboration ou d'hydroalumination est considérée comme totale si l'ensemble des fonctions vinyls (20 % molaire du précurseur) a réagi avec le complexe correspondant. L'incorporation de bore s'effectue comme précédemment par du diméthylsulfure de borane (BDMS) quand l'alane N,N-diméthylethylamine (DMEA) est utilisé comme source d'aluminium.

Certains des polymères modifiés par du bore (voie polymère) ont été fonctionnalisés par la méthylamine afin d'adapter leur rhéologie à une mise en forme par extrusion. Cette addition s'effectue de manière analogue à celle de la voie monomère, avec de la méthylamine gazeuse ou en solution. Les précurseurs obtenus après modification par du BDMS et de la méthylamine seront qualifiés de **PSZBXMAY** (pour PolySilaZane modifiés par du Bore et de la MéthylAmine) où X et Y désignent respectivement les rapports atomiques Si/B et molaires MA/B. Les précurseurs synthétisés avec les deux types de méthylamine différeront en rajoutant le suffixe « -l » ou « -g » selon que la méthylamine soit en solution ou sous forme gazeuse. Les différents précurseurs synthétisés sont compilés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction entre le Durazane® 1800 et le diméthylsulfure de borane (BDMS) puis fonctionnalisé par la méthylamine (MA)

Groupement réactifs considérés	Si/B	MA/B	Nomenclature	État physique
80	3,75	1,25	<b>PSZB3,75MA1,25l</b>	Solide
80	3,75	1,50	<b>PSZB3,75MA1,5l</b>	Solide
80	3,75	1,75	<b>PSZB3,75MA1,75l</b>	Solide
80	3,75	2,00	<b>PSZB3,75MA2l</b>	Gel
80	3,75	2,00	<b>PSZB3,75MA2g</b>	Solide

Dans le but de coupler l'addition du bore et de la méthylamine dans un seul et même procédé de synthèse, l'utilisation de borane diméthylamine (BDMA, Figure II.8) a été expérimentée pour réagir avec le Durazane® 1800.

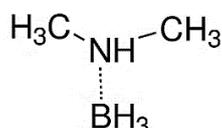


Figure II.8. Formule chimique du borane diméthylamine (BDMA)

Le BDMA est un solide à température ambiante, soluble dans le toluène et le THF. La quantité désirée est pesée en boîte à gant avant d'être solubilisée dans le toluène et/ou le THF. La solution est alors transférée dans une ampoule d'addition et sera ajoutée à un Schlenk contenant le polysilazane par goutte-à-goutte sous agitation à 0 °C. Le Tableau II.4 détaille la nomenclature utilisée pour qualifier ces précurseurs polymériques issus de la modification de Durazane® 1800 par du borane diméthylamine.

Tableau II.4. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés à partir de Durazane® 1800 et du BDMA

Groupement réactifs considérés	Si/B	Nomenclature	État physique
10	30	<b>PSZB30-BDMA</b>	Liquide
20	15	<b>PSZB15-BDMA</b>	Liquide
40	7,5	<b>PSZB7,5-BDMA</b>	Liquide
60	5	<b>PSZB5-BDMA</b>	Liquide
80	3,75	<b>PSZB3,75-BDMA</b>	Gel
120	2,5	<b>PSZB2,5-BDMA</b>	Gel

### II.1.1.3. Réticulations thermiques et chimiques des PSZBX-BDMA

Dans le but d'optimiser le comportement rhéologique des précurseurs de fibres, des études de réticulations thermiques et chimiques ont été réalisées avec différents polymères issus de la modification du Durazane® 1800 par du borane diméthylamine.

La réticulation thermique est réalisée en système ouvert sous atmosphère d'argon ou sous vide dynamique.

La réticulation chimique s'effectue avec du fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) en solution à 1 M dans le THF par une réticulation sélective des groupements NH et SiH. La réaction est stoppée par l'utilisation de borohydrure de calcium en tant qu'inhibiteur. Le degré de réticulation du précurseur peut être modifié à façon en jouant sur la concentration en agents catalytiques (TBAF) ainsi que sur la durée de réaction<sup>1-3</sup>.

Le Durazane® 1800 est dissout dans du THF et une quantité comprise entre 0,15 et 1,5 % massique de TBAF par rapport au polysilazane est ajoutée au goutte-à-goutte via une seringue sous agitation vigoureuse. Immédiatement un dégazage violent de dihydrogène a lieu. La solution est agitée pour une durée comprise entre 5 et 25 minutes avant de stopper la réaction avec 1,5 % molaire de borohydrure de calcium (bis tetrahydrofuran) par rapport aux ions fluorures du TBAF selon le schéma réactionnel proposé sur la Figure II.9.

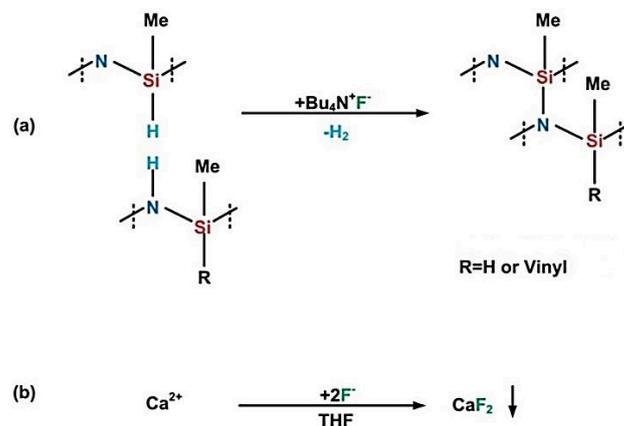


Figure II.9. Réticulation chimique du Durazane® 1800 par du TBAF

Les polymères sont alors synthétisés de manière analogue à précédemment.

## III. Techniques de mise en forme

### III.1. Procédé d'extrusion à l'état fondu et d'étirage-Elaboration de fibres de faible diamètre

L'appareil de filage utilisé pour la production de fibres provient de chez Matériau Ingénierie. Celui-ci, ainsi que l'ordinateur permettant son contrôle sont placés dans une boîte à gant afin de pouvoir procéder à la mise en forme sous atmosphère d'azote. La passivation de la boîte à gant s'effectue toute une nuit et les éléments constitutifs de la fileuse sont mis en chauffe pendant cette passivation afin d'éviter toute trace d'humidité. La température du four est réglée

sur la température d'extrusion avant l'introduction du polymère. Celui-ci sera laissé à fondre dans le four durant quelques minutes avant le début de l'extrusion. Des fibres de différentes formes peuvent être obtenues en jouant sur la géométrie de la filière utilisée. De même, le diamètre des fibres peut être modifié en variant la vitesse de rotation de la bobine récupératrice. L'ordinateur permet de contrôler la température du four, la pression exercée par le piston sur le précurseur (et donc la vitesse de filage), la vitesse de rotation de la bobine collectrice ainsi que sa vitesse de déplacement longitudinal. La Figure II.10 présente le dispositif utilisé.

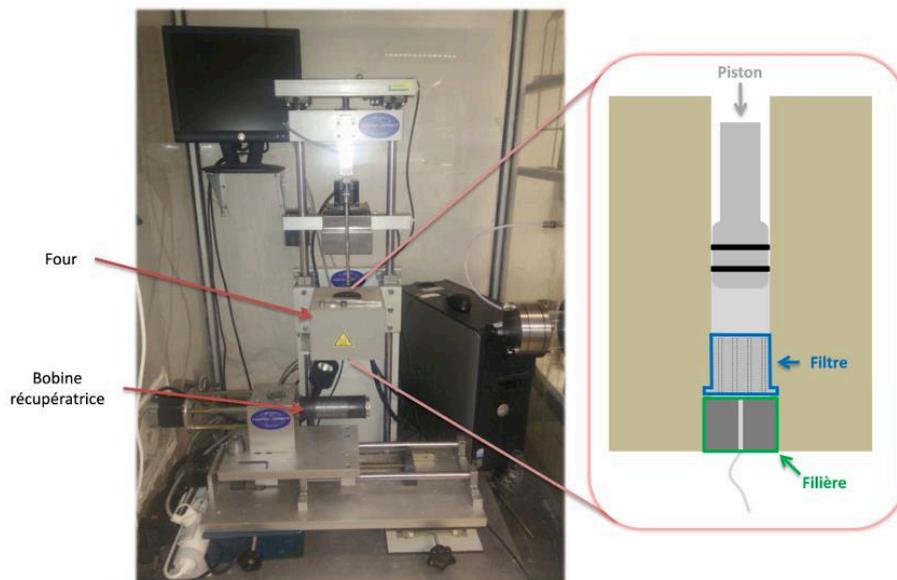


Figure II.10. Dispositif de filage en fondu

La fileuse est constituée d'un four tubulaire dans lequel est inséré le précurseur à extruder. Celui-ci est poussé dans le four au travers le filtre et la filière à l'aide d'un piston. La fibre obtenue en sortie de filière sera alors étirée par une bobine qui sert de poulie réceptrice située 15 centimètres sous la filière. Cette bobine se déplace également de manière latérale pour étirer la fibre de manière continue. La Figure II.11 présente des fibres crues enroulée sur une bobine réceptrice.



Figure II.11. Fibres crues obtenues par filage en fondu sur une bobine récupératrice

### III.2. Procédé d'extrusion-Elaboration de capillaires

L'extrusion de capillaires (fibres creuses de large diamètre) s'effectue de manière similaire au filage décrit précédemment sans étirage en sortie de filière. Cette filière s'apparente à un module d'extrusion en acier inoxydable présenté sur la Figure II. 12.

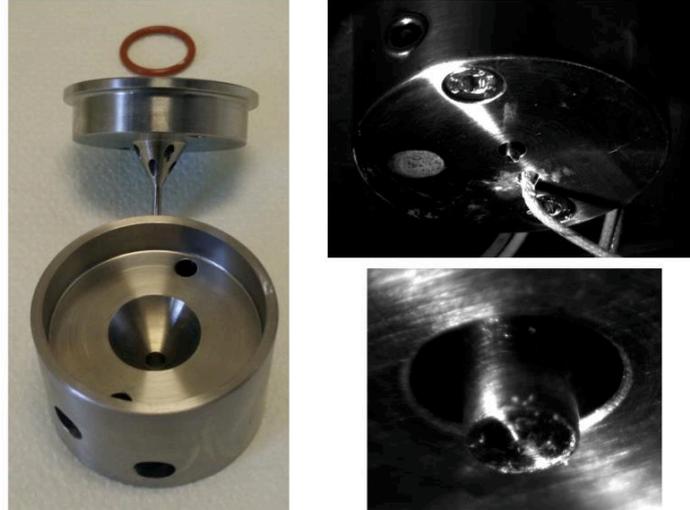


Figure II.12. Module d'extrusion utilisé pour la production de capillaires

L'ensemble de ce dernier peut être chauffé à l'aide de cartouches chauffantes insérées dans sa partie inférieure et dont la température de chauffe est contrôlée par un thermocouple. La tige centrale donne la taille de l'intérieur du capillaire mesure 1,5 mm de diamètre tandis que l'orifice donnant la taille extérieure du capillaire mesure 3,5 mm de diamètre. Il est donc possible d'extruder des capillaires crus de 3,5 mm de diamètres présentant des parois d'une épaisseur de 1 mm.

Une étape de broyage est nécessaire pour mener à des extrusions de qualité. Celle-ci permettra la meilleure répartition du précurseur dans le four et une homogénéité dans les pressions exercées par le piston sur l'ensemble du capillaire, permettant de limiter l'extrusion de gouttières. Le broyage préalable à l'extrusion s'effectue dans des broyeurs planétaires à billes en utilisant un appareil PM100 de Retsch ou Pulverisette de Fritsch. Ensuite, le précurseur est introduit dans le four dont la température a été fixée inférieure à celle d'extrusion. Le piston viendra en contact avec le précurseur et la température sera progressivement augmentée jusqu'à celle fixée pour l'extrusion. Le piston exercera alors une pression sur ce dernier qui sera contraint de traverser un filtre situé en partie supérieure du module d'extrusion. Ce dernier a pour but de limiter le passage d'agglomérats qui risqueraient d'entraîner une inhomogénéité dans l'extrusion. Le capillaire sortant du module d'extrusion est solide et l'utilisation d'un guide permet de limiter la courbure inhérente à son refroidissement. De par la bonne stabilité relative à l'air des précurseurs utilisés (en comparaison des précurseurs de fibres précédents), le procédé d'extrusion se déroule à l'air libre. Afin de développer la porosité des capillaires extrudés, il est possible de faire intervenir une charge

sacrificielle en tant qu'agent porogène. Celle-ci sera alors mélangée et broyée avec le polymère. Le procédé d'extrusion reste le même si ce n'est qu'à précurseur similaire, température et pression d'extrusion ne seront pas les mêmes en fonction de la charge en agent porogène.

Les formes polymères décrites précédemment sont convertie en céramiques dans la même forme par différents traitements thermiques présentés ci-dessous.

#### **IV. Traitements thermiques**

Les matériaux, céramiques ou intermédiaires réactionnels, qui ont subi un traitement thermique, sont nommés par ajout du premier ( $T < 1000\text{ °C}$ ) ou des deux premiers chiffres ( $T \geq 1000\text{ °C}$ ) de la température de traitement au nom du précurseur dont ils sont issus. **PSZB3,75\_10** représente la céramique amorphe issue de la conversion à  $1000\text{ °C}$  du polymère **PSZB3,75** quand **PSZAI30\_14** est la céramique issue du post traitement à  $1400\text{ °C}$  de la céramique **PSZAI30\_10** dérivée du polymère **PSZAI30**.

##### **IV.1. Pyrolyse ( $T_{\text{amb}} \rightarrow 1000\text{ °C}$ )**

Les polymères sous formes de poudres ou de capillaires sont placés dans des nacelles en alumine en boîte à gants et transportés dans un tube hermétique jusqu'à des fours tubulaires. Les bobines en graphite supportant les fibres sont quant à elle directement insérées dans le four. Les fours sont systématiquement ouverts à contre flux d'argon afin de limiter l'oxydation des matériaux. Le four est ensuite mis sous vide durant au moins 30 minutes puis la ligne du gaz de pyrolyse est ouverte avant de lancer le programme de chauffe. Différents fours ont été utilisés, dont un Nabertherm RS 80/500/11 et deux Thermoconcept ROK 70/500/11. Un de ceux-ci est présenté en fonctionnement sur la Figure II.13. Les différents gaz pouvant être utilisés sont l'azote, l'argon et l'ammoniac et les débits durant les traitements sont fixés à  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans le cas de poudres polymères, le programme de chauffe se compose d'une rampe de chauffe à  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1000\text{ °C}$  suivie d'un temps de palier de 2 heures. Une fois la mise en forme terminée, les fibres et capillaires sont convertis en céramiques via un traitement sous ammoniac ( $200\text{ °C}$ ) avec une rampe de température de  $0,5$  et  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement et un pallier de deux heures en vue de procéder à la réticulation du polymère pour rendre la fibre infusible puis une pyrolyse sous azote avec une rampe de chauffe de  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  avant de refroidir à température ambiante avec une vitesse de  $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le recours à des charges sacrificielles impose des traitements thermiques différents. Dans le cadre de l'ajout de sphères de polyméthylméthacrylate (PMMA), le capillaire est traité sous azote avec une rampe de  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $450\text{ °C}$  avec un temps de palier de 2 heures permettant le retrait des charges sacrificielles. Enfin, la céramisation a lieu sous azote jusqu'à  $1000\text{ °C}$  avec une rampe de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  et un pallier de deux heures.

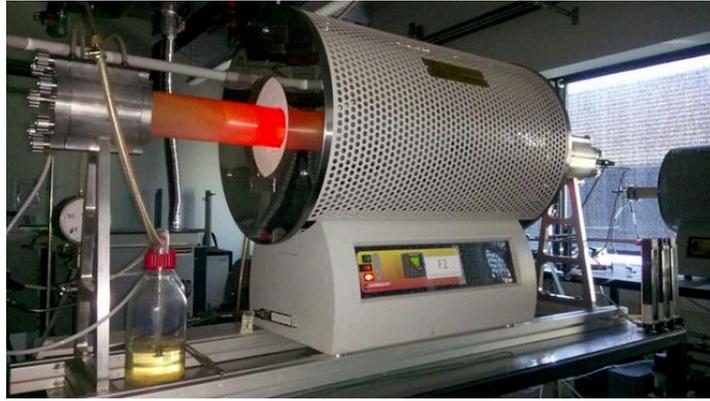


Figure II.13. Thermoconcept ROK 70/500/11 lors d'une pyrolyse sous azote à 1000 °C

## IV.2. Traitements à hautes températures ( $T_{\text{amb}} \rightarrow 1800 \text{ °C}$ )

L'évolution de la microstructure des céramiques synthétisées peut-être étudiée en les traitant à hautes températures. Pour ce faire, un four en graphite Nabertherm VHT-GR, présenté sur la Figure II.14, permettant d'atteindre 2100 °C en pointe est utilisé. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas entrepris des traitements au-delà de 1800 °C.

Les échantillons sont alors placés dans des nacelles en graphite qui seront disposées dans le four. Le vide est réalisé dans l'enceinte au moins 30 minutes avant de démarrer les traitements thermiques qui peuvent se réaliser sous azote ou sous argon. Les rampes de chauffe et de refroidissement sont de  $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  et les temps de pallier toujours de deux heures.



Figure II.14. Four Nabertherm VHT-GR permettant des traitements thermiques jusqu'à 2100 °C

## V. Techniques de caractérisations

### V.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des polymères ont été réalisées par l'intermédiaire de la société Mikroanalytisches Labor Pascher en Allemagne afin de déterminer le pourcentage de chacun des éléments constitutifs du matériau.

## V.2. Analyses « carbone »

Les teneurs en carbone dans les céramiques synthétisées sont déterminées à l'aide d'un analyseur Horiba EMIA fonctionnant par décomposition thermique. Des courbes étalons permettent de remonter à la composition du matériau.

## V.3. Spectroscopie IRTF

L'identification des différentes liaisons chimiques constitutives des précurseurs ou des céramiques a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) grâce à des spectromètres Nicolet 6700 et Nexus de Thermofisher sur une gamme spectrale de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $500\text{ cm}^{-1}$ . Les solides sensibles à l'air sont mélangés en boîte à gants à du bromure de potassium (KBr) et pressés sous forme de pastilles avant analyse. Les céramiques sont pastillées avec du KBr ou analysées par couplage avec un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance). Les gels et liquides sont, quant à eux, analysés en transmission entre deux fenêtres de KBr. L'acquisition et le traitement des données utilisent le logiciel OMNIC de Thermo Scientific.

## V.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses par résonance magnétique nucléaire en phase liquide permettent de connaître l'environnement chimique autour du proton, du bore et du carbone sur les polymères. Deux appareils ont été utilisés dans le cadre de ces travaux. Le premier est un Avance 300 MHz et le second un Avance III HD 500 MHz, tous deux de chez Bruker. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré. Les acquisitions se font avec le logiciel Topspin quand le traitement des données est réalisé avec le logiciel SpinWorks.

L'ensemble des analyses en phase solide a été réalisé par Christel Gervais au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) sur un Bruker Avance AV 300 MHz permettant d'analyser les environnements du bore ( $^{11}\text{B}$ ), du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ), du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et de l'azote ( $^{15}\text{N}$ ) et sur un Bruker Avance III 700 MHz pour les environnements de l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ).

## V.5. Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur un Renishaw InVia Reflex entre  $400$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre permet l'utilisation de lasers de  $785\text{ nm}$  et  $532\text{ nm}$ . Afin de limiter l'éventuelle dégradation du carbone pour une longueur d'onde de  $785\text{ nm}$ , un laser de  $532\text{ nm}$  est utilisé en pointés ou en cartographies de surface. Cette méthode non destructrice basée sur l'analyse du signal rétrodiffusé par l'échantillon d'un laser permet de remonter aux propriétés structurales du matériau. La spectroscopie Raman est particulièrement efficace dans le cadre de l'étude de la présence de carbone libre au sein de nos céramiques. En revanche, la réponse à l'excitation laser des liaisons C-C étant bien plus grande que celle des

liaisons Si-C, il est parfois difficile d'observer du carbure de silicium cristallin dans des céramiques présentant de fortes concentrations en carbone libre quand bien même celui-ci est clairement identifiable par diffraction des rayons-X.

Le logiciel WiRE de Renishaw est utilisé pour l'acquisition des données et leurs traitements.

#### **V.6. Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les phases cristallines des céramiques sont identifiées par un diffractomètre de rayons-X de type Brucker D8 Advance Serie II en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes sont enregistrés en géométrie Bragg-Brentano sur des angles de diffraction en  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps total d'analyse de 57 minutes. Les positions des pics sont ensuite comparées en rapport aux fiches PDF (Powder Diffraction File) grâce au logiciel EVA de Brucker puis exportées sous fichiers .txt pour traitement avec le logiciel Origin.

#### **V.7. Analyse Thermo-Gravimétrique couplée spectrométrie de Masse (ATG/MS)**

La conversion polymère-céramique a été étudiée par analyses thermogravimétriques (ATG) sous argon ou azote avec un appareil ATG STA 449 F3 de Netzsch avec des creusets en alumine et couplé à un analyseur de gaz Omnistar. Enfin, pour des analyses à hautes température, des creusets en tungstène ou graphite ont été utilisés sur un dispositif Setsys de Sétaram.

#### **V.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

L'observation des céramiques a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un Jeol IT 300 LV doté de l'analyse dispersive en énergie (EDS) Oxford AZtec permettant l'étude par pointés et par cartographies des échantillons observés. Un microscope Hitachi S4800-FEG présentant une haute résolution a également été utilisé.

#### **V.9. Microscopie Electronique en Transmission (MET)**

Les observations au microscope électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur un Jeol 2100F. La préparation des échantillons s'est effectuée par évaporation sur un support d'une goutte d'eau dans laquelle est dispersée de la poudre céramique broyée. Des lames minces sont obtenues et prêtes pour observation. Le logiciel ImageJ a permis l'interprétation des images.

#### **V.10. Mesures rhéologiques**

L'étude du comportement rhéologique de polymères a été entreprise en utilisant un rhéomètre rotationnel Mars III (Thermo Scientific), avec des géométries plan-plan de diamètre 35 mm, en mode dynamique, avec un entrefer de  $400 \mu\text{m}$ . Le plateau inférieur est fixe, tandis que le plateau supérieur, connecté au rotor du rhéomètre, permet l'acquisition des données rhéologiques. Les études se sont réalisées en régime viscoélastique linéaire. Le

comportement viscoélastique du polymère précéramique a ensuite été étudié *via* des analyses dynamiques dans le régime linéaire du matériau. Les modules élastique  $G'$  (ou de conservation), visqueux  $G''$  (ou de perte), ainsi que la viscosité complexe  $|\eta^*|$  ont été relevés sur une plage de fréquence d'oscillation  $f$  comprise entre 0,1 Hz et 100 Hz. Le domaine de température est sélectionné afin de contenir la température d'extrusion du polymère, et d'étudier l'évolution de ses propriétés rhéologiques en amont de sa température d'extrusion. Le logiciel Rheowin est utilisé pour l'acquisition. Différentes fréquences et températures permettent de remonter aux modules élastique et visqueux du polymère précéramique caractérisant sa capacité à être mis en forme par extrusion.

### V.11. Tests mécaniques

Afin de déterminer la résistance à la traction des fibres céramiques synthétisées, un dispositif Instron DY 30 a été utilisé. Le diamètre des fibres est déterminé sur un microscope optique Zeiss Axio Scope A1. Dans la mesure où les fibres sont trop fragiles pour être fixées directement sur les attaches métalliques, elles ont été enrésinées sur leur deux extrémités sur un cadre en papier (Figure II. 15, a)). Celui-ci a alors pu être fixé sur le dispositif de test (Figure II. 15, b)). La coupure du cadre avant le test de traction permet de rendre compte de la charge à la rupture d'une fibre lors de l'étirement avec un taux de contrainte de  $10^{-3}.s^{-1}$ .

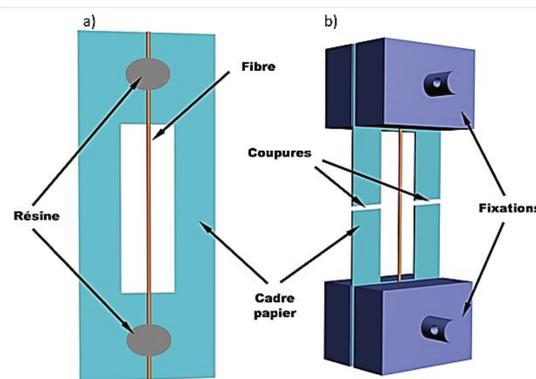


Figure II.15. Fibre enrésinée sur un cadre de papier a) qui sera découpé et inséré dans le module de test de traction b)



# CHAPITRE III



Chapitre III. Élaboration et caractérisation de fibres comme agents de renfort Si-B-C-N de seconde génération .....	100
I. Introduction .....	100
II. Synthèse optimisée du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ).....	101
II.1. Préambule .....	101
II.2. Synthèse et caractérisation du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ).....	103
II.3. Optimisation de la synthèse du copolymère .....	126
III. Conclusions .....	133
Références .....	134



## Chapitre III. Élaboration et caractérisation de fibres comme agents de renfort Si-B-C-N de seconde génération

### I. Introduction

Comme il l'a été discuté en détail dans la partie consacrée à l'état de l'art, la voie PDCs est sans doute la méthode la plus appropriée pour l'élaboration de fibres céramiques de type non-oxyde<sup>1,2</sup>. Celles-ci présentent un intérêt majeur en tant qu'éléments de renfort dans les composites à matrices céramiques. Parmi ces fibres céramiques, les systèmes binaires sont les plus fréquents, notamment représentés par les fibres de carbure de silicium (SiC). Toutefois, le coût élevé des polycarbosilanes précurseurs des systèmes fibreux SiC accentué par le monopole japonais sur la thématique reste une limitation majeure dans le développement des fibres céramiques non-oxydes sur le plan industriel. La recherche de précurseurs alternatifs aux polycarbosilanes a alors conduit à l'émergence d'autres systèmes céramiques tels que les systèmes de type carbonitride de silicium (Si-C-N). Toutefois, la stabilité thermostructurale de ces céramiques reste limitée à 1400-1500 °C (fonction de l'atmosphère) en raison de la réactivité entre la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le carbone libre, deux des phases présentes dans ce système ternaire. Dans ce contexte, la recherche s'est orientée vers des systèmes plus complexes. Par exemple, l'ajout de bore au sein de la structure chimique de polysilazanes permet d'aboutir à des céramiques de carbonitride de silicium et de bore (Si-B-C-N) qui étendent la stabilité des céramiques Si-C-N vers de plus hautes températures<sup>3</sup>. Sous forme de fibres, on dispose de candidats de choix pour des applications à haute température<sup>4</sup>.

La majorité de ces fibres céramiques est obtenue par filage à l'état fondu de polymères précéramiques. La modularité de la structure des polymères précéramiques permet en effet l'incorporation de fonctions chimiques qui permettent une mise en forme par filage à l'état fondu. L'étude développée dans ce chapitre 3 suit deux études menées dans notre équipe sur la synthèse de fibres céramiques de type Si-B-C-N. La première a permis la synthèse d'un polymère filable de formule chimique  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) et le développement de fibres Si-B-C-N dites de 1<sup>ère</sup> génération<sup>5</sup>. Cependant, le très faible rendement céramique de ce précurseur ne permet pas la rétention de la forme fibreuse lors de la conversion céramique des fibres crues. Bien que des traitements de réticulation sous ammoniac permettent de limiter ce phénomène, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une 2<sup>ème</sup> génération de fibres Si-B-C-N à partir de co-polymères de formule théorique  $B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_x(NH)_y)_3$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) avec  $0 \leq x, y \leq 1$ <sup>6</sup>. En particulier, le co-polymère  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) est filable et présente un rendement céramique qui permet d'envisager une rétention de la forme fibreuse lors de la conversion céramique mais les caractérisations doivent être approfondies alors que

le procédé nécessite d'être optimisé pour démontrer un intérêt de ce co-polymère dans la synthèse des fibres Si-B-C-N de 2<sup>ème</sup> génération. Dans ce contexte, ce chapitre présentera dans une première partie la caractérisation du co-polymère  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) et des fibres dérivées durant leur conversion en fibres céramiques puis, dans une seconde partie l'optimisation de sa synthèse. Nous concluons alors sur les études complémentaires à apporter à ce travail.

## II. Synthèse optimisée du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ )

Cette partie de chapitre prolonge les recherches précédentes<sup>6</sup> sur la synthèse d'un copolymère filable combinant avantageusement les propriétés rhéologique et thermique de deux précurseurs développés précédemment<sup>3,5,7</sup>. Afin de bien cerner la stratégie de synthèse mise en œuvre, il nous a semblé indispensable de décrire les réactions d'hydroboration, d'aminolyse et d'ammonolyse mises en jeu lors de la synthèse du copolymère  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ).

### II.1. Préambule

#### II.1.1 Hydroboration du dichlorométhylvinylsilane

Traditionnellement, les réactions d'hydroborations permettent de convertir des alcènes en carboboranes à travers l'utilisation de diborane<sup>8</sup>. Les boranes sont commercialement disponibles, notamment dans leur forme complexée dans un solvant organique. Du fait de l'orbitale moléculaire vacante sur le bore, ces composés sont de puissants acides de Lewis. Dans le cas de la modification du dichlorométhylvinylsilane (DCMVS), le diméthylsulfure de borane (BDMS) est utilisé<sup>3</sup>. La dissociation de ce dernier en borane ( $BH_3$ ) et diméthylsulfide intervient dans la première étape d'hydroboration (Figure III. 1).

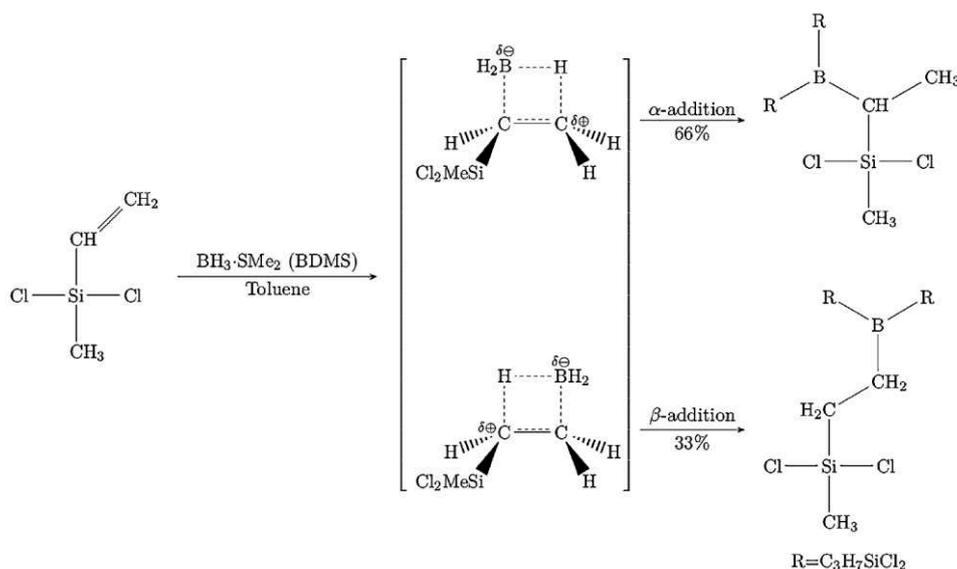


Figure III. 1. Hydroboration du dichlorométhylvinylsilane par Riedel et al.<sup>3,9</sup>

Dès lors, trois liaisons B-H seront disponibles pour l'hydroboration sur les fonctions vinyles du précurseur. L'incorporation de bore à travers des liaisons B-C accompagnée de la formation de liaisons C-H s'effectue via un état de transition dans lequel le bore se voit charger négativement quand le carbone est chargé positivement. Ruwisch et al. ont étudié cette réaction d'hydroboration<sup>9</sup>. Il a été montré que les deux premières hydroborations ont lieu sur le carbone en position  $\alpha$  par rapport au silicium du DCMVS quand l'encombrement stérique favorise l'addition en position  $\beta$  pour la dernière. Ainsi, un mélange de composés de types Markovnikov ( $\alpha$ ) et anti-Markovnikov ( $\beta$ ) est obtenu. Ce type d'hydroboration est similaire à la réaction des boranes avec des alkenylsilanes étudiée par Soderquist et al. et aux observations stéréochimiques effectuées dès lors<sup>7</sup>. Le tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane (TDSB), qui représente précurseur composé d'un groupement  $BC_3$  pontant trois unités dichlorométhyléthylsilane, est ainsi synthétisé selon le schéma réactionnel proposé sur la Figure III.1. Ce dernier peut être polymérisé, notamment par réactions d'aminolyse et d'ammonolyse menant à des précurseurs de la céramique Si-B-C-N.

### II.1.2. Aminolyse du TDSB vers le polymère $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ )

La réaction d'aminolyse consiste à l'ajout de méthylamine ( $CH_3NH_2$ ) sur le TDSB pour substituer les groupements  $-Cl$  du TDSB par des groupements  $-NHCH_3$  qui condenseront alors pour former le réseau polymérique fait d'une succession d'unités monomériques  $[-R_2Si-NCH_3-]$  avec  $R = CH_3$  et  $CH(B)-CH_3$  et/ou  $CH_2-CH_2-B-$ . On forme ainsi le polymère de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) développé par notre groupe, et présenté sur la Figure III.2<sup>7</sup>.

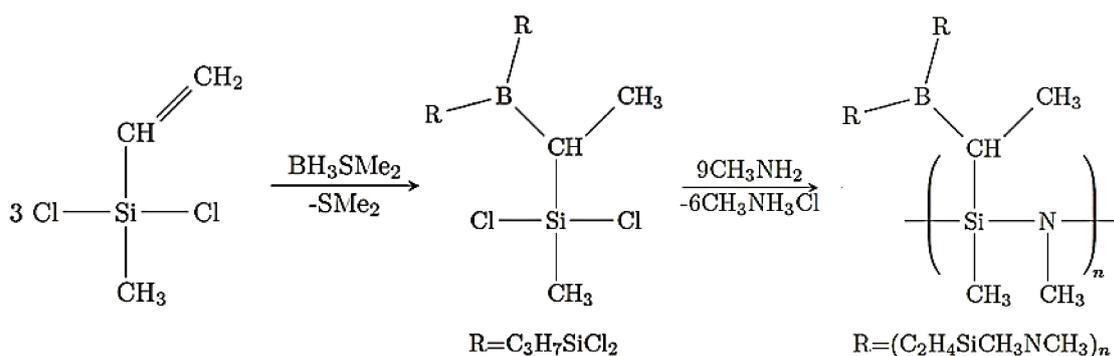


Figure III.2. Schéma réactionnel de la synthèse du polymère  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) à partir du DCMVS

Il faudra utiliser 6 équivalents molaires de méthylamine par rapport au TDSB pour conduire à une aminolyse totale. La condensation des fonctions amines des unités ainsi synthétisées intervient par réaction entre un doublet non liant d'un azote et un silicium d'une seconde unité menant à la formation d'unités  $-Si-N-Si-$  accompagnée de la formation de méthylamine. La polycondensation s'achève lorsque l'ensemble des fonctions amines disponibles a pu réagir. Le chlorure d'hydrogène éliminé lors de l'étape précédente pourra réagir avec la méthylamine

éliminée lors de la polycondensation afin de former un sel de méthylamine. Afin de neutraliser l'ensemble du chlorure d'hydrogène, 3 équivalents molaires supplémentaires de méthylamine sont introduits lors de la réaction d'aminolyse, soit 9 équivalents molaires de méthylamine par rapport au TDSB. Le précurseur ainsi synthétisé présente un comportement rhéologique adapté à une mise en forme par filage en fondu mais le faible rendement céramique induit un manque de rétention de la mise en forme lors de la conversion céramique<sup>7,11</sup>.

### II.1.3. Ammonolyse du TDSB, vers le polymère $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$

La réaction d'ammonolyse consiste à l'ajout d'ammoniac ( $NH_3$ ) ou d'amidure de lithium ( $LiNH_2$ ) sur le TDSB pour substituer les groupements  $-Cl$  du TDSB par des groupements  $-NH_2$  qui condenseront alors pour former le réseau polymérique fait d'une succession d'unités monomériques  $[-R_2Si-NH-]$  avec  $R = CH_3$  et  $CH(B)-CH_3$  et/ou  $CH_2-CH_2-B-$ . On forme ainsi le polymère de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) développé par Riedel et al.<sup>3</sup> puis notre groupe<sup>12</sup>. La synthèse telle que nous l'avons réalisée dans notre groupe est présentée sur la Figure III.3. Le TDSB présente 6 atomes de chlores dans sa structure moléculaire. Ainsi, une ammonolyse est totale si l'ensemble des halogènes a pu intervenir dans la réaction par l'utilisation de 6 équivalents molaires d'amidure de lithium par rapport au TDSB.

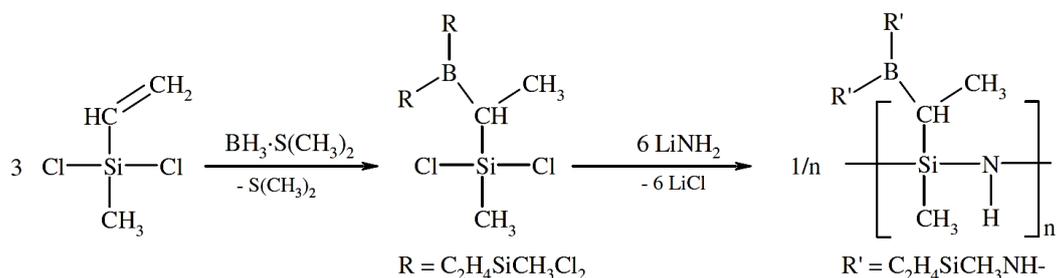


Figure III.3. Schéma réactionnel de la synthèse du polymère  $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CH-CH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) à partir du DCMVS<sup>12</sup>

Bien que le rendement céramique de ce précurseur soit amélioré assez nettement par rapport au polymère de type  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  ( $CH_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ), il est infusible ce qui ne permet pas de mettre en œuvre le filage à l'état fondu de ce polymère.

### II.2. Synthèse et caractérisation du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CHCH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ )

Dans l'idée de combiner les propriétés rhéologiques adéquates du précurseur  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  avec le comportement thermique (rendement céramique) du polymère  $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ , un copolymère de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_x(NH)_y)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) avec  $0 \leq x, y \leq 1$  composé à la fois d'une proportion contrôlée d'unités  $NCH_3$  (x) et  $NH$  (y) a été synthétisé. L'influence du rapport molaire x/y et de la teneur en groupements  $NCH_3$  sur les propriétés de filabilité du polymère a été étudié en détail dans une étude précédente. Nous avons observé qu'il fallait introduire un excès de 18 mol% de

groupements NCH<sub>3</sub> au copolymère de formule théorique [B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(NH)<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = CHCH<sub>3</sub> et/ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) pour obtenir un copolymère filable<sup>6,13</sup>. Ce copolymère de formule théorique [B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>(NH)<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = CHCH<sub>3</sub> et/ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), nommé **BmCPS5.3MA** (en référence aux 5,3 moles de MA additionnées à 1 mole de TDSB), est l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

### II.2.1. Synthèse du copolymère [B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>(NH)<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = CH-CH<sub>3</sub> et/ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

La Figure III.4 rend compte de l'ensemble du procédé de synthèse du copolymère [B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>(NH)<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = CHCH<sub>3</sub> et/ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Le TDSB subit une réaction d'ammonolyse par de l'amidure de lithium de manière à introduire 50 % de fonctions NH dans la structure moléculaire du copolymère final. Après une première étape de filtration du chlorure de lithium, le filtrat contenant le précurseur partiellement ammonolysé pourra subir une réaction d'aminolyse avec de la méthylamine. Une quantité nécessaire à l'obtention de 59 % de groupement NCH<sub>3</sub> dans le copolymère est utilisée, soit 5,3 équivalents molaires de méthylamine par rapport au TDSB. Le polymère obtenu, **BmCPS5.3MA**, est un solide blanc très sensible à l'air et à l'humidité dont la structure chimique sera l'objet des prochaines parties du chapitre.

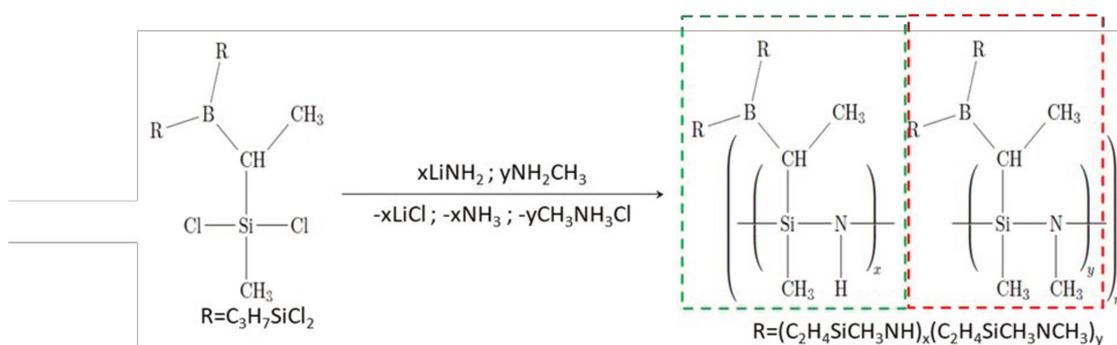


Figure III.4. Schéma réactionnel de synthèse du copolymère **BmCPS5,3MA**; unités monomères B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub> encadrée en vert<sup>9</sup> et B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> encadrée en rouge<sup>14</sup>

### II.2.2. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont permis de déterminer la composition chimique de l'échantillon **BmCPS5.3MA**. Les pourcentages massiques ainsi que la formule empirique sont présentés dans le Tableau III. 1.

Tableau III.1. Analyse élémentaire de l'échantillon **BmCPS5,3MA**

Échantillon	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	H (m%)	O (m%)	Formule empirique (rapportée à Si <sub>3,0</sub> )
<b>BmCPS5.3MA</b>	25,0	3,3	43,8	16,6	9,9	1,6	Si <sub>3,0</sub> B <sub>1,0</sub> C <sub>12,3</sub> N <sub>4,0</sub> H <sub>33,2</sub> O <sub>0,3</sub>

Les analyses élémentaires ont permis d'accéder à un rapport atomique Si/B de 3 comme le suggère la structure du polymère reportées dans la Figure 4 en adéquation avec le rapport atomique Si/B théorique fixé dans le TDSB suite à la réaction entre le BDMS et le DCMVS.

Par rapport à la formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) qui donne une composition monomérique  $Si_{3,0}B_{1,0}C_{10,8}N_{3,3}H_{27,9}$ , on note un excès de carbone, d'azote et d'hydrogène ce qui tend à montrer que le copolymère contient des groupements de fin de chaîne de type  $-NHCH_3$  puisque sa composition se rapproche de celle dont la formule est  $[B(C_2H_4SiCH_3(NHCH_3)_{1.2}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) ( $Si_{3,0}B_{1,0}C_{12,6}N_{5,1}H_{36,9}$ ) qui correspond à des réactions de transamination incomplètes lors de l'addition de MA sur le BDMS. Le faible pourcentage massique d'oxygène identifié est le signe que les protocoles de manipulations sont contrôlés. On peut donc dire que le polymère possède une structure faite de cycle silazanes  $-(Si-NCH_3)_n-$  et  $-(Si-NH)_n-$  reliés entre eux par des ponts  $BC_3$  et contenant des groupements de fin de chaîne de type  $-NHCH_3$ .

### II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été mise en œuvre afin de mieux comprendre la structure moléculaire de l'échantillon **BmCPS5.3MA**. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure III.5.

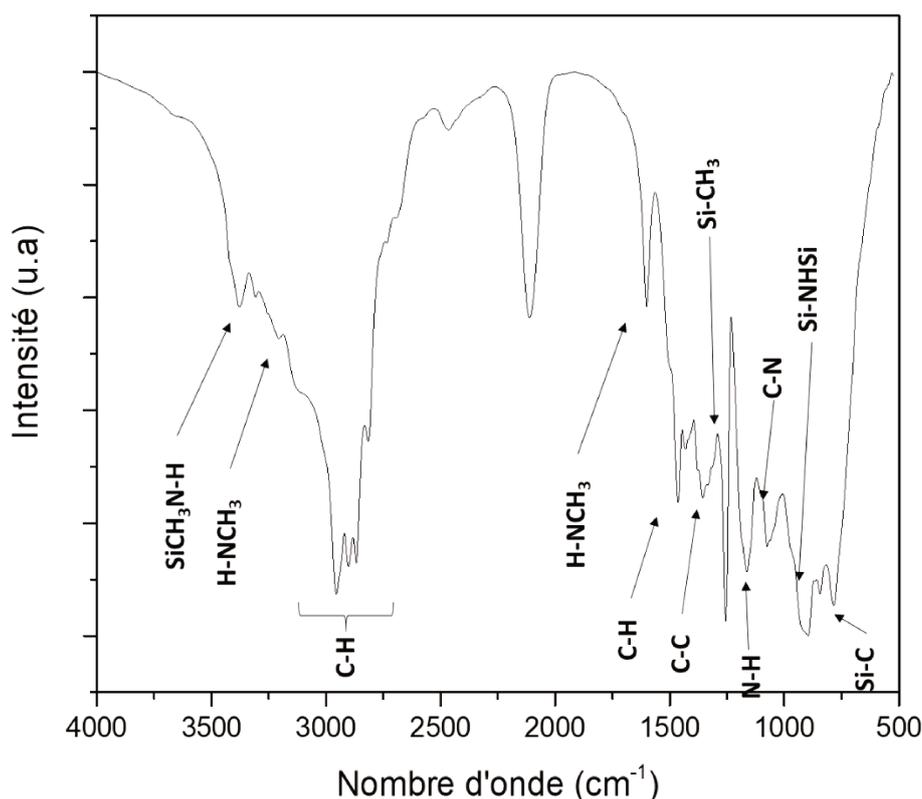


Figure III.5. Spectre IRTF du copolymère **BmCPS5.3MA**

Le spectre de la Figure III.5 reporte une bande d'absorption à  $3374\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H induites par les ponts NH entre les atomes de silicium dans l'unité monomérique  $-(Si-NH)-$ . Une bande d'absorption imputable à des liaisons N-H est présente à  $3205\text{ cm}^{-1}$  et correspond à l'élongation de ces liaisons dans des groupements méthylamino  $HNCH_3$  rendant bien compte de la présence de groupements de

fin de chaîne. La bande à  $1596\text{ cm}^{-1}$  rend compte de la déformation de ces liaisons N-H dans ces mêmes groupements  $\text{HNCH}_3$ . Les vibrations d'élongations de liaisons C-H sont également présentes. La bande caractéristique de ces dernières dans les unités  $\text{SiCH}_3$  est repérée à  $2955\text{ cm}^{-1}$ . Le signal caractéristique de l'élongation des liaisons C-H est présent à  $2900\text{ cm}^{-1}$  alors que la bande à  $2867\text{ cm}^{-1}$  rend compte de l'élongation de cette même liaison au sein de groupements  $\text{CH}_3$ . La bande d'absorption sortant à  $2812\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à leur élongation dans les unités  $\text{NCH}_3$  voire  $-\text{NHCH}_3$ . Les déformations asymétriques des liaisons C-H dans les unités  $\text{CH}_3$  transparissent à travers la bande d'absorption à  $1463\text{ cm}^{-1}$ . La présence des liaisons -C-C- est confirmée par la bande caractéristique de leur élongation à  $1355\text{ cm}^{-1}$  (ce qui démontre que l'hydroboration est effective) quand les déformations de  $\text{Si-CH}_3$  provoquent une bande d'absorption à  $1254\text{ cm}^{-1}$ . Le signal visible à  $1163\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la déformation des liaisons N-H. L'épaule à  $1187\text{ cm}^{-1}$  à gauche de cette bande est caractéristique des ponts C-B-C et rend compte de l'incorporation du bore, à travers des réaction d'hydroboration, au sein de la structure moléculaire de l'échantillon **BmCPS5.3MA**. L'élongation des liaisons C-N provoque une bande d'absorption centrée à  $1063\text{ cm}^{-1}$ . La bande large, centrée à  $910\text{ cm}^{-1}$ , signe les déformations des liaisons Si-N dans les unités monomériques ( $-\text{Si-NH}-$ ). Le signal à  $870\text{ cm}^{-1}$  pourrait être caractéristique de la déformation des liaisons B-N bien que ces liaisons ne soient pas attendus dans la structure moléculaire du copolymère. La présence de liaisons Si-C est remarquée pour de faibles nombres d'ondes, notamment au travers du signal à  $780\text{ cm}^{-1}$ . Dans ce spectre, deux bandes difficiles à attribuer ne sont pas attendues. Une première bande d'absorption large apparaît à  $2110\text{ cm}^{-1}$ . En première approximation, celle-ci pourrait être attribuée aux liaisons Si-H caractéristiques des polysilazanes <sup>15</sup>. Toutefois, ces unités ne sont pas attendues dans le copolymère **BmCPS5.3MA**. A cette valeur de nombre d'onde, nous pouvons trouver la bande caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les alcynes ce qui signifierait que l'hydroboration n'est pas complète. Cette bande n'est toutefois pas présente dans le TDSB. Nous pouvons également assigner ces bandes aux vibrations d'élongation des unités  $\text{N=C=N}$ . Il y a également une bande peu intense mais large entre  $2250$  et  $2550\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait rendre compte de la présence de méthylamine complexifiant le bore ; bandes que l'on trouve dans les complexes amine-borane. Afin d'élucider au mieux la structure de ce polymère, nous avons réalisé des études par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton en phase liquide dans du chloroforme deutéré avant de mettre en œuvre la RMN à l'état solide.

## II.2.4. Résonance magnétique nucléaire

### II.2.4.1. En phase liquide

Du fait du caractère polymérique du matériau, le spectre RMN autour des atomes d'hydrogènes, présenté sur la Figure III.6, expose des signaux larges complexifiant son

interprétation. Toutefois, la présence des unités  $\text{SiCH}_3$  est confirmée par le signal large émergeant autour de 0,00 ppm. Les groupements  $\text{NH}$  sont également repérés par le signal entre 0,35 ppm et 0,78 ppm. La présence de nombreux dérivés d'amines et de groupements terminaux qui induisent de multiples unités élargit le signal. Les unités de type  $\text{C}_2\text{H}_4$  incorporées dans l'étape d'hydroboration du DCMVS se retrouvent dans le spectre RMN du proton par la présence de nombreux signaux entre 0,80 ppm et 1,20 ppm. Les multiples signaux qui ressortent entre 2,30 ppm et 2,80 ppm sont assignés à la présence de groupements méthylamino  $\text{NCH}_3/\text{NHCH}_3$  induits notamment par l'étape d'aminolyse. La présence d'unités  $\text{SiH}$  serait caractérisée par un signal centré à 4,70 ppm. L'absence de ce groupement dans la structure moléculaire du polymère permet d'affirmer les hypothèses formulées lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge. Pour finir, les deux signaux fins présents à 1,85 ppm et 3,76 ppm sont induits par la présence de tétrahydrofurane résiduel après l'extraction du solvant<sup>16</sup>.

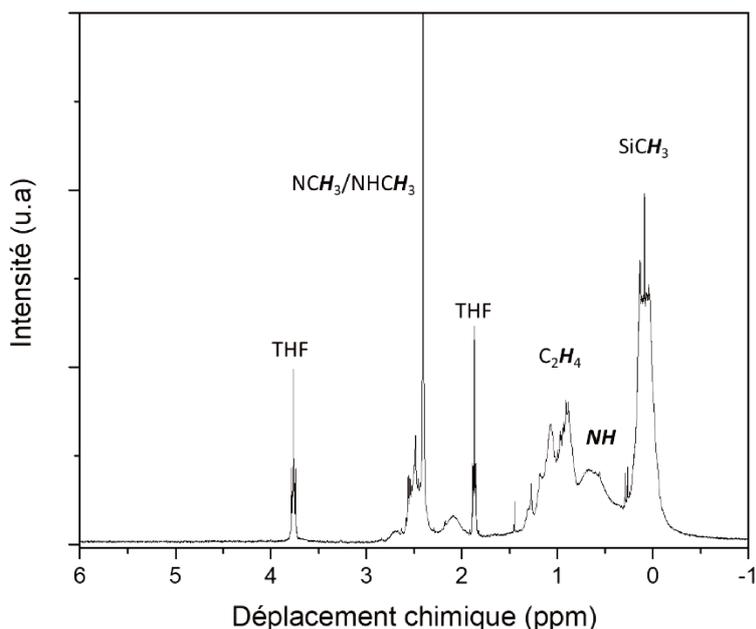


Figure III.6. Spectre  $^1\text{H}$  RMN du copolymère **BmCPS5.3MA**

## II.2.4.2. En phase solide

### - RMN $^{11}\text{B}$

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) autour des noyaux de bore ( $^{11}\text{B}$ ) a été entreprise en phase solide sur l'échantillon **BmCPS5.3MA**. Afin de gagner en précision, un champ magnétique de 11,7 T a été utilisé. Le spectre ainsi obtenu est présenté sur la Figure III.7. Le signal peut se décomposer en deux contributions différentes. Pour des déplacements chimiques compris entre 10 ppm et 90 ppm, une contribution large et peu intense est repérée. A l'inverse, un signal étroit, centré autour de -5 ppm, est remarqué. Ces deux contributions différentes sont attribuées respectivement à la présence de différentes unités de bore tri- et tétracoordinées.

La présence de bore tricoordiné est représentée par une série d'unités structurales du type  $BC_xN_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) avec toutefois une prévalence des environnements riches en azote tels  $BCN_2$  et  $BN_3$ <sup>17</sup>. Par ailleurs, la formation de bore tétracoordiné est issue de la grande affinité de la méthylamine envers le bore<sup>7</sup> ce qui pourrait expliquer la présence de la bande large entre 2250 et 2550  $cm^{-1}$  dans le spectre IRTF. Il n'est cependant pas démontré que la méthylamine introduite lors de l'étape d'aminolyse réagisse directement avec le bore incorporé lors de l'hydroboration du dichlorométhylvinylsilane. En revanche, la seconde partie de la réaction d'aminolyse consiste en la condensation de méthylamine (Figure III.2). Il est possible que ce coproduit réagisse avec le bore permettant d'obtenir une présence de 74 % de bore tétracoordiné dans l'échantillon **BmCPS5.3MA**<sup>13</sup>.

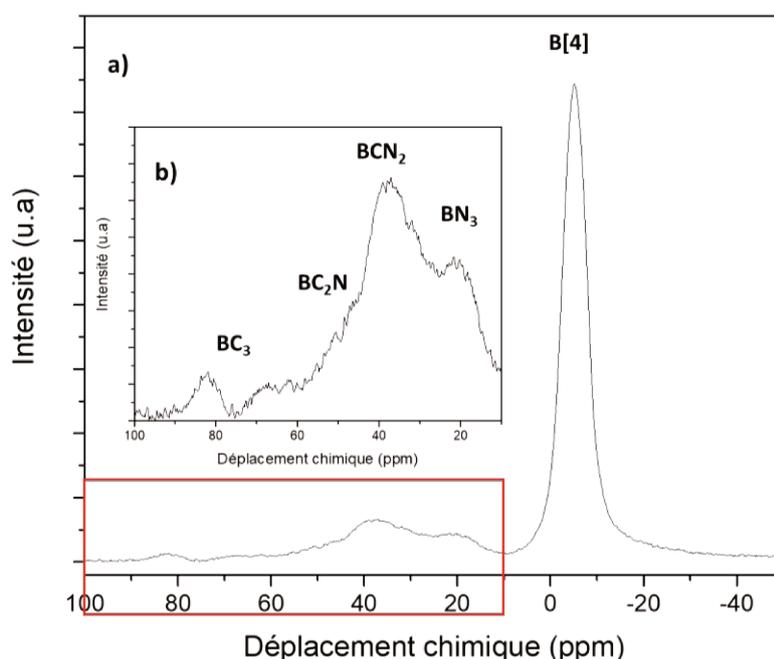


Figure III.7. Spectres RMN  $^{11}B$  du copolymère **BmCPS5.3MA** enregistré à 11,7 T a) et zoom sur la gamme 10-100 ppm b)

#### - RMN $^{15}N$ , $^{13}C$ et $^{29}Si$

Les études par spectroscopie RMN en phase solide se sont poursuivies par l'analyse des environnements autour des atomes d'azote, de carbone et de silicium. Les résultats sont présentés sur la Figure III.8.

Le spectre  $^{15}N$  présente un signal principal centré aux alentours de -330 ppm. Ce dernier peut être assigné aux unités  $Si-N-Si$ <sup>18</sup>. La présence de bore lié à un atome d'azote n'est pas observable dans le spectre RMN  $^{15}N$  dans la mesure où le signal majoritaire masque les contributions des environnements B-N<sup>19</sup>. Cependant, la présence d'un épaulement autour de -340 ppm peut être interprété comme lié à la présence d'azote dans un environnement tétracoordiné du bore.

Le spectre obtenu pour l'environnement du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) présente trois contributions majeures. La première entre -5 ppm et 5 ppm est attribuée à l'unité  $\text{SiCH}_3$ <sup>20</sup>. Le signal majoritaire présent entre 5 ppm et 20 ppm est représentatif du carbone lié à de l'hydrogène dans des unités aliphatiques issues de l'hydroboration du DCMVS vers la formation de TDSB. En fonction de l'addition de bore en positions  $\alpha$  ou  $\beta$  par rapport au silicium du DCMVS, les unités  $-\text{Si-CH(B)-CH}_3$  et  $-\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-B-}$  sont présentes<sup>21,22</sup>.

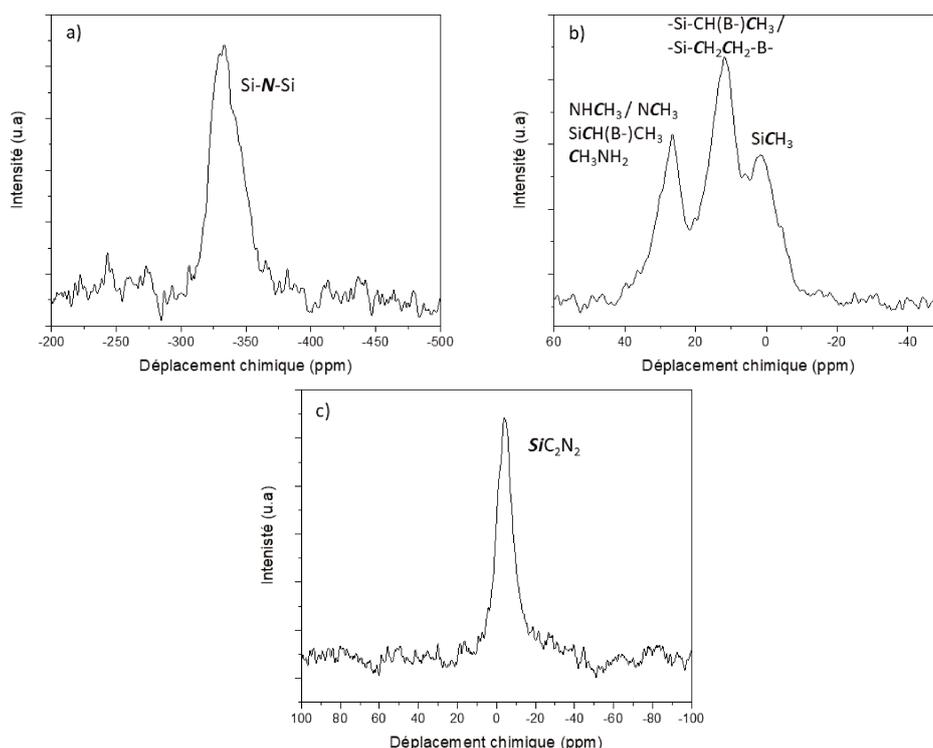


Figure III.8. Spectres RMN du copolymère **BmCPS5.3MA** : a)  $^{15}\text{N}$ , b)  $^{13}\text{C}$  et c)  $^{29}\text{Si}$

Le dernier signal majeur est situé entre 20 ppm et 40 ppm et peut être associé aux unités  $\text{NHCH}_3$  (29,6 ppm),  $\text{NCH}_3$  (31 ppm) ou encore  $\text{SiCH(B-)CH}_3$  (26,8 ppm). La présence d'unités  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , notamment lié à du bore est également envisageable à 26,1 ppm<sup>7,13</sup>. La présence d'unités  $\text{N=C=N}$  qui avait été suggérée par IRTF n'est pas confirmée avec la RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$ . Enfin, le spectre du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) présente un signal unique centré autour de -4,0 ppm. Il faut savoir qu'une valeur de déplacement chimique de -5 ppm en RMN  $^{29}\text{Si}$  est attendue pour les unités  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  dans les cyclosilazanes à six membres<sup>21</sup>, tandis que celles des groupes  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  dans les cycles à quatre ou huit membres apparaissent à 3,3 ppm ou à -8,7 ppm, respectivement. Les unités  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  linéaires présentent des valeurs de décalage chimique d'env. 2,2 ppm<sup>23</sup>. La présence de  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  organisé de manière cyclique avec des cycles silazanes à 6 éléments liés entre eux par des ponts  $-\text{C-B-C-}$  est ainsi fort probable. Comme nous avons pu le constater dans la partie consacrée à l'étude bibliographique, Wynne et Rice suggèrent que les polymères constitués de cycles et de liaisons pontées sont des candidats de choix dans le cadre d'une utilisation pour un filage en fondu dans la mesure où ils combinent

la bonne tenacité de la fibre permise par les polymères linéaires avec le bon rendement céramique des polymères cycliques<sup>24</sup>. Ainsi, l'aptitude au filage et le maintien de la structure fibreuse lors de la pyrolyse de **BmCPS5.3MA** semble déjà remarquables par RMN solide du silicium. Dans ce contexte, nous avons étudié l'aptitude au filage du copolymère **BmCPS5.3MA**.

## II.2.5. Filages du copolymère $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ ( $C_2H_4 = CH-CH_3$ et/ou $CH_2CH_2$ ) et conversion des fibres crues en fibres Si-B-C-N

### II.2.5.1. Filage à l'état fondu

Le copolymère **BmCPS5.3MA**, dont la structure chimique a été décrite précédemment, est un solide fusible en raison de la présence de groupements  $NHCH_3/NHCH_3$  qui joue le rôle d'agents plastifiants lors de l'élévation de la température à laquelle le polymère est exposé. Sa fusibilité a été testée sur un banc Kofler en boîte à gants et un ramollissement est déjà observé vers 60°C avant une fusion entre 80 et 90 °C. Sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) n'a pu être mise en évidence par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) probablement en raison d'une oxydation au cours de l'introduction du polymère dans la chambre de l'appareillage. Toutefois, afin de préciser une température maximale pour les tests de filage, il faut tout d'abord tenir compte de la température de décomposition du copolymère **BmCPS5.3MA**. L'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée à basse température (Figure III.9) montre que le polymère ne se décompose pas avant 110 °C sous azote (le filage est réalisé dans une boîte à gants sous azote) ce qui nous permet de réaliser des tests de filage entre 60 et 110 °C.

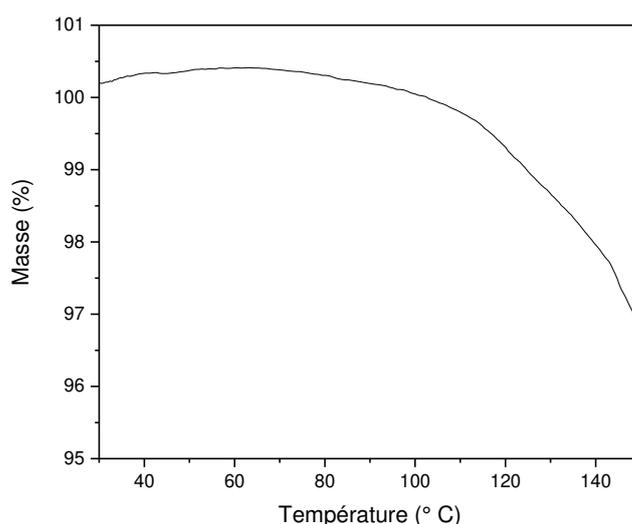


Figure III.9. Courbe ATG de **BmCPS5.3MA** enregistrées sous azote jusqu'à 150 °C

Le Tableau III.2 présente les principaux paramètres de filage du copolymère **BmCPS5.3MA** qui ont pu être fixés pour préparer les fibres crues présentées sur la Figure III.10. Une filière monocanal d'un diamètre de 200  $\mu m$  est utilisée.

Les tests de filage confirment les observations faites au banc Kofler : une température de filage de 80 °C est mesurée qui est dans la gamme de fusibilité observée au banc Kofler. Il est ainsi possible de synthétiser des fibres crues de faible diamètre en continu sans casse de la fibre et sans défaut apparent comme le montrent les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres (Figure III. 11).

Tableau III.2. Paramètres de filage du copolymère **BmCPS5.3MA**

Paramètres	BmCPS5.3MA
Température (°C)	80
Pression appliquée (N)	300
Vitesse de la bobine (tr.min <sup>-1</sup> )	100-200
Vitesse de trancannage (mm.min <sup>-1</sup> )	150
Diamètre des fibres crues (µm)	17-25

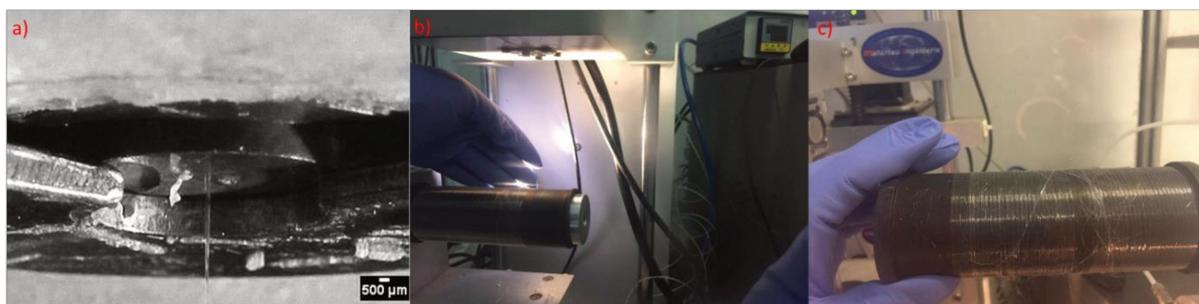


Figure III.10. Filage du copolymère **BmCPS5.3MA** a) avant étirage, b) durant le processus de filage et c) fibres crues récupérées sur la bobine collectrice en graphite

Toutefois, ces fibres ne sont pas manipulables ; elles, supportées sur la poulie de graphite, sont donc directement introduites dans un four de traitement thermique pour subir les étapes de réticulation et de pyrolyse.

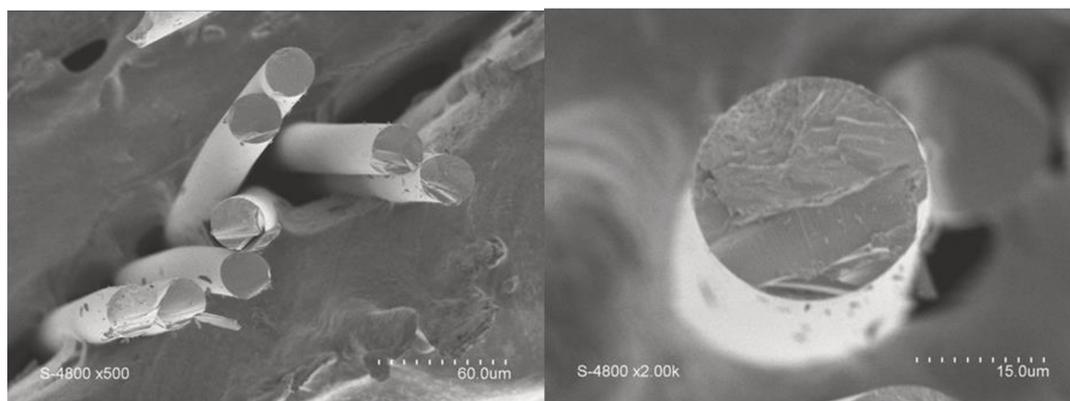


Figure III.11. Clichés de microscopie électronique à balayage des fibres crues dérivées du copolymère **BmCPS5.3MA**

### II.2.5.2. Pyrolyse

La pyrolyse des polymères précéramiques induit leur conversion en céramiques à travers un processus complexe fait de réactions multiples qui provoquent le départ de produits gazeux entraînant une perte de masse du polymère au cours de sa transformation. Le rendement céramique, représenté par  $(m_{\text{céramique}}/m_{\text{polymère}}) \times 100 \%$ , est un sujet d'importance majeure car il détermine l'« applicabilité » générale des polymères précéramiques en tant que précurseurs

de céramique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode courante pour suivre l'évolution de la perte de masse des polymères précéramiques au cours de leur pyrolyse et pour déterminer le rendement en céramique. Nous discutons des études ATG menées sur le copolymère **BmCPS5.3MA** entre la température ambiante ( $T_{amb}$ ) et 1000 °C sous flux d'azote. Nous avons fixé une température de 1000 °C qui représente en général la température minimale d'obtention des céramiques à partir de polymères précéramiques. Ces ATG sont couplées à une analyse de gaz par spectrométrie de masse mais il faut noter que celle-ci ne peut être réalisée que sous argon. Pour obtenir une meilleure vision des variations de masses en fonction de la température, les vitesses de décomposition (données thermogravimétriques différentielles ou dTG) enregistrées au cours des expériences ATG ont été rapportées. Ensuite, nous avons caractérisé des intermédiaires réactionnels isolés au cours de la transformation des polymères en céramiques par spectroscopie IRTF. Les matériaux obtenus à 1000 °C seront ensuite caractérisés par spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X (DRX) et analyse élémentaire. La courbe ATG est présentée sur la Figure III.12.

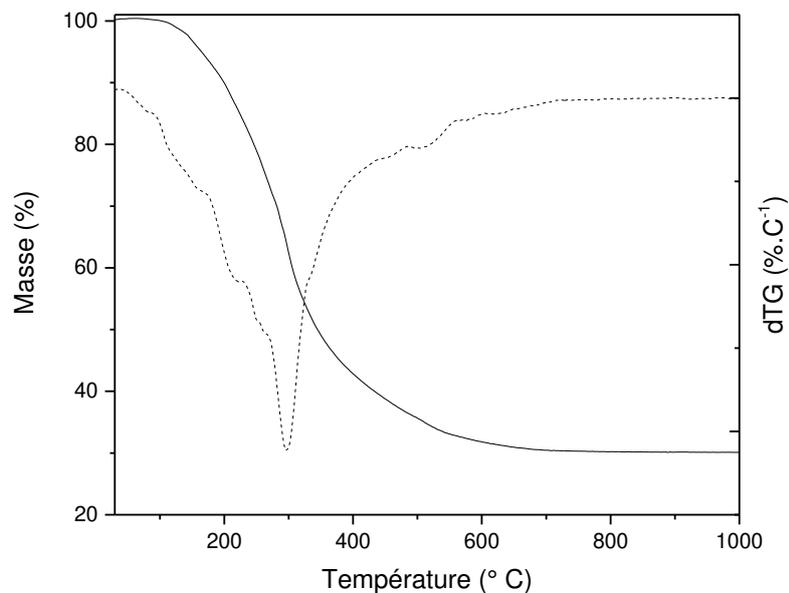
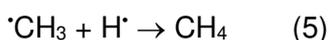
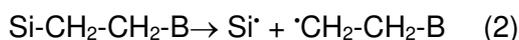


Figure III.12. Courbe ATG du copolymère **BmCPS5.3MA** enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C

Lors d'une ATG sous azote, une perte de masse unique entre 100 et 800 °C est observée. Un rendement céramique de 30,1 % est mesuré pour le copolymère **BmCPS5.3MA**. En analysant les courbes DTG, on observe un signal unique qui englobe plusieurs contributions indiquant une multitude d'étapes liées à la conversion du polymère en céramique. Afin d'identifier les espèces gazeuses qui sont éliminées au cours de la décomposition des polymères, les ATG ont été couplées à une analyse des gaz par spectroscopie de masse (SM). A travers cette technique, chaque molécule se décompose par ionisation en plusieurs ions avec des rapports masse/charge ( $m/z$ ) caractéristiques. La détection de ces rapports de masse est, ici, limitée à  $m/z=50$ . La Figure III.13 reporte les rapports  $m/z$  des principales molécules chargées

identifiées au cours des expériences ATG pour le copolymère **BmCPS5.3MA**. Tout d'abord, le couplage ATG-SM a permis d'identifier un maximum de dégagement de gaz entre 100 et 400 et entre 400 et 700 °C. Ensuite, le couplage a permis de détecter principalement 5 molécules chargées avec des rapports  $m/z$  = variant de 2 à 44. Les principaux rapports  $m/z$  des gaz éliminés lors de la pyrolyse peuvent correspondre à la perte de dihydrogène ( $m/z=2$ ), de méthane ( $m/z=12, 13$  et  $15$ ), d'éthane/éthylène ( $m/z=25, 26$  et  $27$ ), de méthylamine ( $m/z=30$  et  $31$ ) et de méthylsilanes ( $m/z=44$ ). Toutefois, on pourrait aussi attribuer certains de ces rapports  $m/z$  à des dérivés à base de bore lié à des groupements hydrogènes, méthyles ou azotés ( $m/z = 12, 13, 15, 25, 26$  et  $27$ ) rendant difficile l'analyse des courbes obtenues. Ces mesures couplées avec les courbes de perte de masse permettent toutefois de séquencer la pyrolyse en plusieurs étapes : on voit que les amines sont plutôt éliminées entre 100 et 400 °C alors que les réarrangements structuraux impliquant une libération importante des autres molécules ont plutôt lieu à températures intermédiaires entre 400 et 700 °C. Ces réarrangements sont dus aux nombreuses réactions de condensation (Équation (1)) favorisant le départ d'amine - plutôt à basse températures - et radicalaires (Équations (2) à (5)) favorisant le départ d'éthane et d'éthylène - plutôt à températures intermédiaires - qui se produisent au sein du polymère.



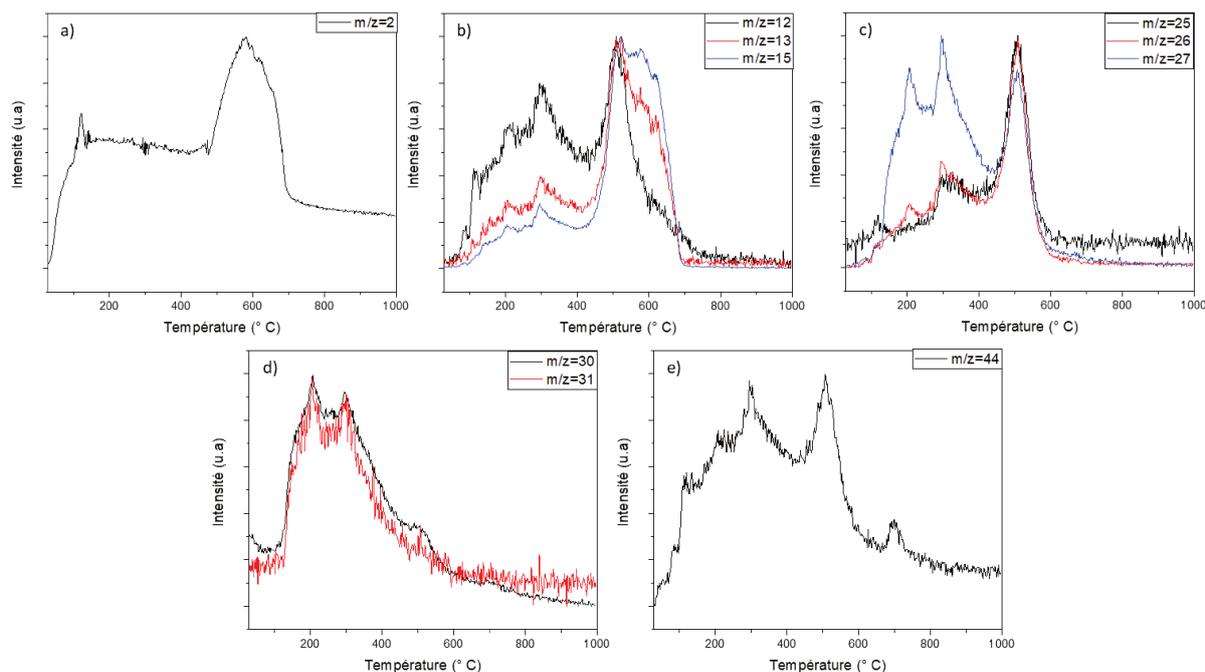


Figure III.13. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du copolymère **BmCPS5.3MA**

Ces équations mettent bien en évidence le dégagement d'éthylène, de méthane et la formation de radicaux à base de Si et B qui peuvent également se lier à d'autres atomes pour former des espèces gazeuses.

Afin d'éviter la fusion du copolymère et des fibres crues dérivées de ce polymère au cours de la montée en température sous azote, un prétraitement sous ammoniac est imposé. L'objectif de ce prétraitement réalisé à 200 °C est de réticuler la structure du copolymère et de rendre ainsi les fibres crues infusibles au cours de la pyrolyse *via* des réactions de transamination (Equation (6)). Le copolymère réticulé est appelé **BmCPS5.3MANH**.



Ainsi les fibres retiennent leur cohésion après pyrolyse à 1000 °C. La Figure III.14 montre que ce prétraitement stabilise le polymère à basse température et permet d'améliorer le rendement céramique de 13 % avec notamment une limitation marquée de la perte de masse entre 350 °C et 700 °C imputable à l'élimination d'éthane/éthylène.

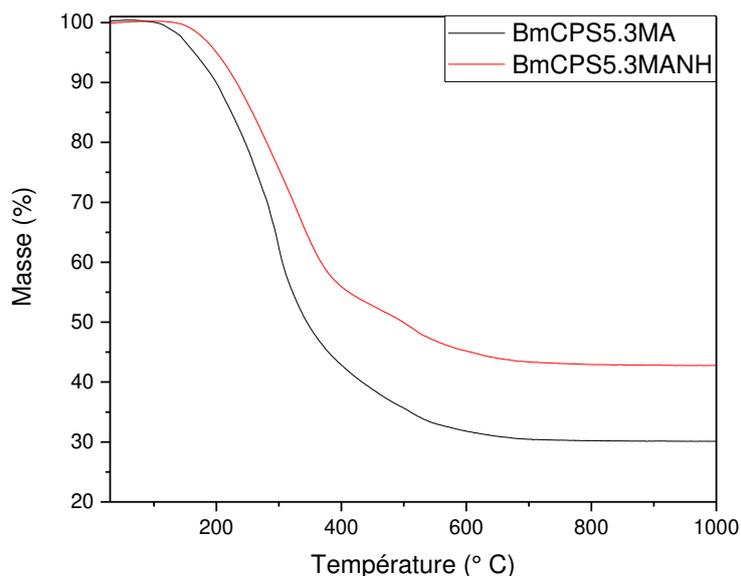
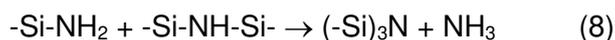
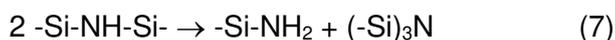


Figure III.14. Courbes ATG des échantillons **BmCPS5.3MA** et **BmCPS5.3MANH** enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C

Ce prétraitement n'a pas trop de conséquence sur la nature des gaz émanant de l'échantillon **BmCPS5.3MANH** (Figure III.15) par rapport aux gaz détectés sur le copolymère sans réticulation (**BmCPS5.3MA**) durant la pyrolyse qui s'en suit. On note toujours les rapports  $m/z=2, 12, 13, 15, 25, 26, 27, 30, 31$  et  $44$  comme étant les principaux rapports  $m/z$  des gaz éliminés lors de la pyrolyse et qui peuvent correspondre à la perte de dihydrogène ( $m/z=2$ ), de méthane ( $m/z=12, 13$  et  $15$ ), d'éthane/éthylène ( $m/z=25, 26$  et  $27$ ), de méthylamine ( $m/z=30$  et  $31$ ) et de méthylsilanes ( $m/z=44$ ). On observe également la courbe d'évolution du rapport  $m/z = 17$  beaucoup plus définie que celle obtenue pour l'échantillon **BmCPS5.3MA** (non présentée). Elle indique par conséquent un plus fort dégagement d'ammoniac. Ce dégagement rend compte de réactions de transamination qui sont détaillées dans les équations (7), (8) et (9)<sup>25</sup> pendant la pyrolyse en raison de la présence d'unités -Si-NH-Si- suite à l'addition du  $\text{LiNH}_2$  sur le TDSB et suite à la réticulation du copolymère **BmCPS5.3MA** sous ammoniac qui a permis de substituer une partie des unités  $-\text{NCH}_3/\text{NHCH}_3$  par des groupements -NH.



On note qu'il n'y a que peu de dégagement en-dessous de 200°C (surtout visible sur les courbes  $m/z = 12, 13, 25, 26$  et  $27$ ) alors que le dégagement de ces gaz commence vers 100°C pour le polymère non réticulé (**BmCPS5.3MA**). Ceci démontre l'efficacité du

prétraitement sous ammoniac qui tend à stabiliser le polymère à basse température comme déjà mentionné précédemment à propos de la courbe ATG.

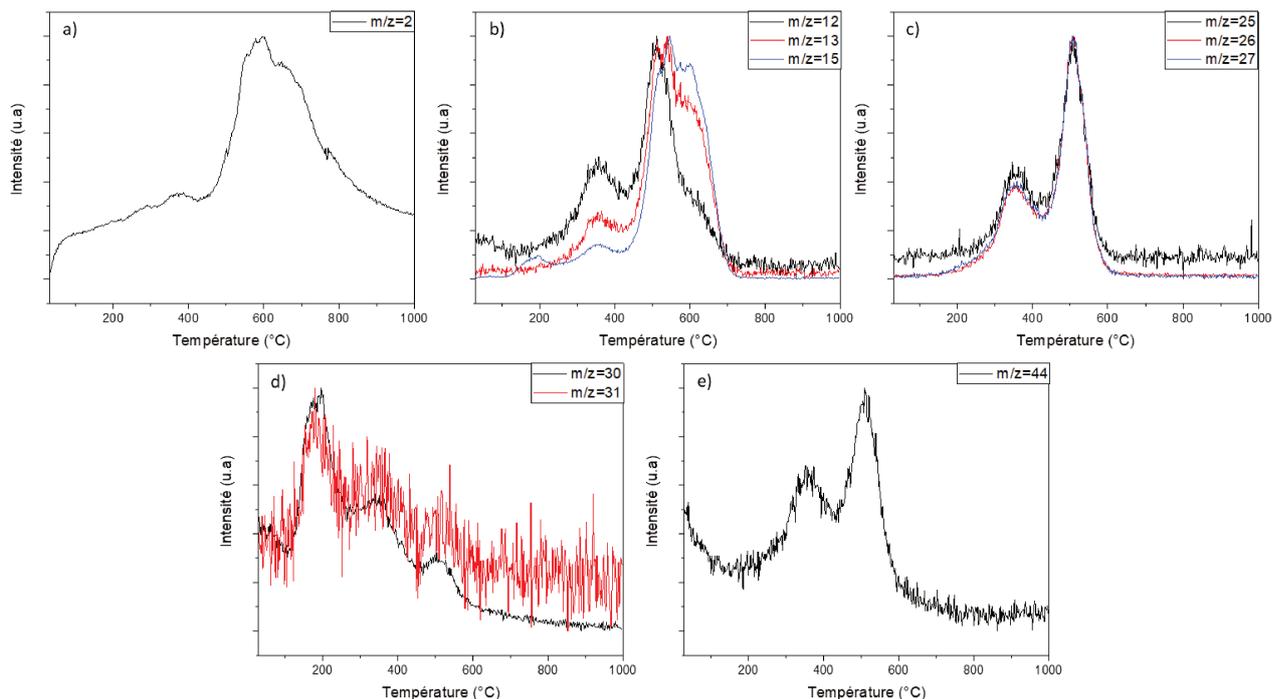


Figure III.15. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG de l'échantillon **BmCPS5.3MANH**

La spectroscopie IRTF a été mise en œuvre afin de confirmer le rôle de l'ammoniac dans la substitution des groupement  $-NHCH_3$  par des fonctions  $-NH$ . Les spectres obtenus après traitements de réticulation sous ammoniac (**BmCPS5.3MANH**) et après pyrolyse à  $1000\text{ °C}$  sous azote (**BmCPS5.3MANH\_10**) sont présentés sur la Figure III.16 et comparés avec le spectre de l'échantillon **BmCPS5.3MA**. Le changement majeur entre les échantillons **BmCPS5.3MA** et **BmCPS5.3MANH** s'observe aux hauts nombres d'onde entre  $2800$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $2812\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation des liaisons C-H dans les unités  $NCH_3$  s'atténue au bénéfice de la bande caractéristique des liaisons N-H à  $3470\text{ cm}^{-1}$ . On note aussi l'apparition d'une bande très large centrée vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  qui rend compte de l'élongation des liaisons N-H dans les groupements  $NH_2$ . Il semblerait également que l'intensité de la bande à  $2110\text{ cm}^{-1}$  diminue ce qui tend à confirmer qu'elle pourrait être attribuée à des groupements réactif vis-à-vis de l'ammoniac tout comme les groupements représentés par la bande large entre  $2250$  et  $2450\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît. On peut également remarquer une diminution (légère) de l'intensité de la bande caractéristique des groupements  $SiCH_3$  à  $1254\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait indiquer une réaction (minoritaire) de ces groupements avec  $NH_3$  pour libérer du méthane et former des unités  $Si-NH_2$  et qui condenseront par la suite pour libérer de l'ammoniac.

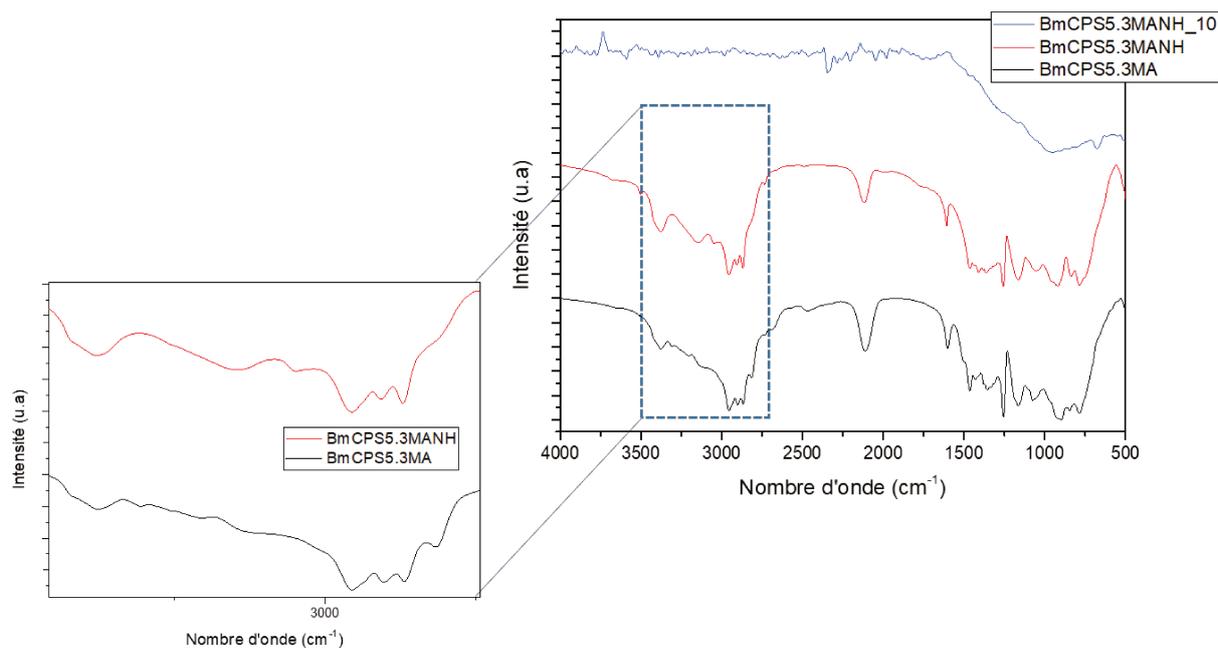


Figure III.16. Spectres IRTF des échantillons **BmCPS5.3MA**, **BmCPS5.3NH** et **BmCPS5.3NH\_10**

On confirme donc que le procédé de réticulation des fibres résulte principalement de la réaction de transamination qui induit l'apparition d'intermédiaires réactionnels contenant des groupements  $-NH_2$  ; groupements qui tendent à condenser pour former des unités Si-NH-Si par libération d'ammoniac. Le traitement thermique à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**) conduit à l'élimination de l'ensemble des groupements organiques. La largeur de la bande d'absorption à de faibles nombres d'ondes est typique des céramiques amorphes. Les nombreuses bandes qui se chevauchent ne permettent pas d'identifier de manière formelle les liaisons en présence après pyrolyse bien qu'elles soient le signe de la présence de Si-C, Si-N et/ou B-N. La suite de l'étude consiste à la caractérisation des matériaux préparés à 1000 °C.

### II.2.5.3. Caractérisation des matériaux

Nous avons tout d'abord caractérisé la résistance à rupture des fibres obtenues après pyrolyse à 1000°C. On sait que la résistance à la traction des matériaux fragiles est contrôlée par la population de défauts et, par conséquent, par la longueur des fibres (Figure III.17). Le défaut qui limite les résistances à la traction dans les fibres céramiques peut être dû à des défauts de surface ou des défauts granulaires<sup>26</sup>. La résistance à la traction des fibres (**BmCPS5.3MANH\_10**) se situe la gamme de 0,10 à 1,2 GPa en fonction de la longueur des fibres testées ; les longueurs les plus courtes conduisant aux meilleures propriétés mécaniques. Ces valeurs restent en deçà des valeurs obtenues pour les fibres SiC commerciales mais sont supérieures (pour les longueurs de tests les plus faibles) à celles des fibres de 1<sup>ère</sup> génération qui proposaient une résistance à la rupture maximale de 1,3 GPa.

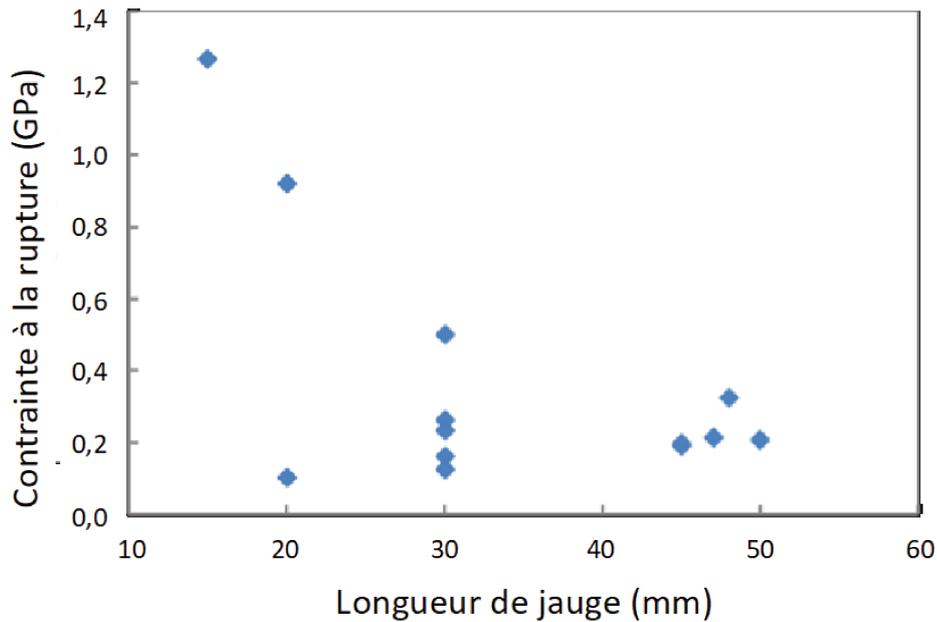


Figure III.17. Résistance à la traction en fonction la longueur des fibres

Les surfaces de fracture des fibres (Figure III.18) montrent très distinctement la zone de fracture. Le point de défaillance est typique de fibres présentant un défaut à partir duquel la fracture se réalise. Une région « miroir» entoure le point de défaut, qui est perpendiculaire à la contrainte de traction et qui est plate en raison de la faible vitesse de la défaillance de la fibre. Au fur et à mesure que la fissure se propage, elle s'accélère et le chemin de la fissure se modifie, ce qui se traduit par une région granuleuse, puis une zone plus striée avec des connexions entre les fissures résultant en une accélération catastrophique de la fracture.

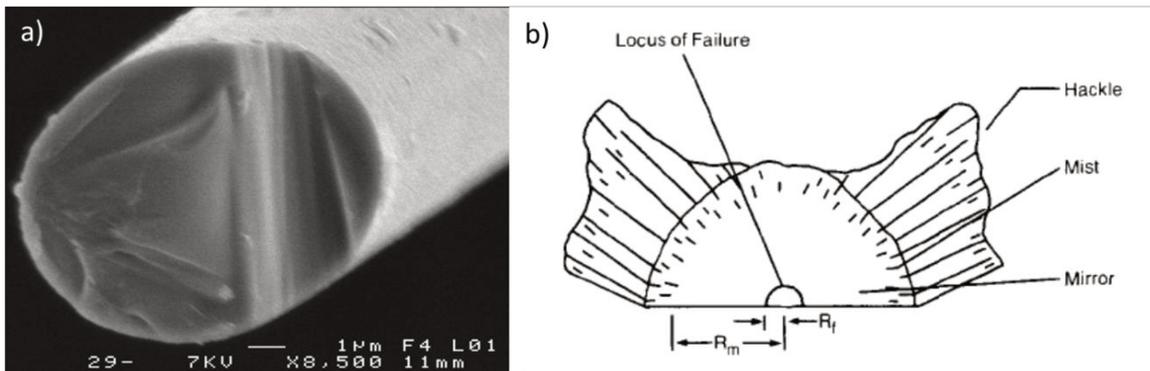


Figure III.18. Morphologie de surface des fibres BmCPS5.3MANH\_10 (a) et théorie de la surface de fracture (b)<sup>27</sup>

Bien que l'EDX ne soit pas la technique la plus appropriée pour doser les éléments légers d'une céramique, le matériau a été caractérisé en première approximation par cette technique. Les valeurs tirées de cette étude ont été moyennées à partir de 3 pointés de composition par EDX (Tableau III.3).

Tableau III.3. Pourcentages massiques de chacun des éléments dans les échantillons **BmCPS5.3MANH\_10**.

Échantillon	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Formule empirique (rapportée à Si <sub>3,00</sub> )
<b>BmCPS5.3MANH_10</b>	44,3	6,3	30,0	15,7	3,7	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.1</sub> C <sub>4.8</sub> N <sub>2.1</sub> O <sub>0.4</sub>
<b>BmCPS5.3MANH_18</b>	42,1	9,6	38,3	7,9	2,2	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.8</sub> C <sub>6.4</sub> N <sub>1.1</sub> O <sub>0.3</sub>

Le rapport atomique Si/B est en adéquation avec l'analyse élémentaire effectuée sur le polymère et présentée dans le Tableau III.1 ce qui signifie que l'évaporation de silanes et/ou de borane est très limitée durant la pyrolyse. En se référant à la formule empirique, on note notamment une présence assez importante de carbone libre dans le matériau. L'augmentation de la température de traitement thermique mène à une diminution assez nette de la teneur en azote au sein de la céramique traitée à 1800 °C associée à une augmentation de celle en carbone. Il devient difficile de déterminer le %<sub>massique</sub> de chaque phase puisqu'il semble que le bore soit également lié au carbone. Dans ce contexte, l'évolution structurale du matériau préparé à 1000 °C a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman en isolant des échantillons à 1400 °C (**BmCPS5.3MANH\_14**), 1500 °C (**BmCPS5.3MANH\_15**) et 1800 °C (**BmCPS5.3MANH\_18**). Nous reportons également les données obtenues sur les échantillons préparés à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**). La Figure III.19 présente les diffractogrammes obtenus.

Le diffractogramme de l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_10** présente des pics diffus caractéristiques d'un matériau amorphe. L'augmentation de la température induit une meilleure définition des raies de diffraction dans l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_14** et l'apparition de pics larges aux positions  $2\theta = 36,0^\circ$ ,  $42,0^\circ$ ,  $61,0^\circ$  et  $72,5^\circ$  associée à l'organisation à longue échelle des phases  $\beta$  du carbure de silicium et/ou du nitrure de silicium. On observe également un pic de diffraction à  $2\theta \sim 26,6^\circ$  qui pourrait correspondre aux plans (002) du carbone  $sp^2$  et confirmerait la présence de carbone libre dans le matériau préparé à 1400°C ou aux plans (200) de la phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF : 00-033-1160). Nous pouvons néanmoins considérer que cet échantillon est également amorphe en DRX et l'augmentation de la température à laquelle il est exposé à 1500 °C (**BmCPS5.3MANH\_15**) tend à confirmer la tendance observée dans l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_14** bien que le pic de diffraction à  $2\theta \sim 26,6^\circ$  disparaisse. De nombreux pics de diffraction sont visibles dans l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_18** et notamment ceux attribués aux différents polytypes du  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF : 00-033-1160) à  $23,4^\circ$  (110) ;  $27,1^\circ$  (200) ;  $33,7^\circ$  (101) ;  $36,0^\circ$  (210) ;  $41,4^\circ$  (201) ;  $49,9^\circ$  (130) ;  $52,2^\circ$  (301) ;  $57,9^\circ$  (221) ;  $61,3^\circ$  (230) ;  $64,1^\circ$  (002) ;  $70,1^\circ$  (231) et  $75,8^\circ$  (212)). On ne peut toutefois pas omettre la contribution de  $\beta$ -SiC (PDF : 00-029-1129) qui transparait au travers des pics de diffraction majeurs à  $35,6^\circ$  (111) ;  $60,0^\circ$  (220) et  $71,8^\circ$  (311). La présence de la phase  $\alpha$ -SiC (PDF : 00-029-1131) est également confirmée par l'épaule à  $35,6^\circ$  (102)

ainsi que les pics à 38,1° (103), 71,8° (116) et 73,4° (203). La formule de Scherrer a permis de remonter à la taille de certaines des cristallites de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en particulier sur les pics à 27,1° et 60,0° attribués respectivement au β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (200) et β-SiC (220). Il en ressort des tailles de cristallites respectivement de 23 nm et 11 nm. Il apparaît clairement un nitrure de silicium mieux organisé à longue échelle que le carbure de silicium.

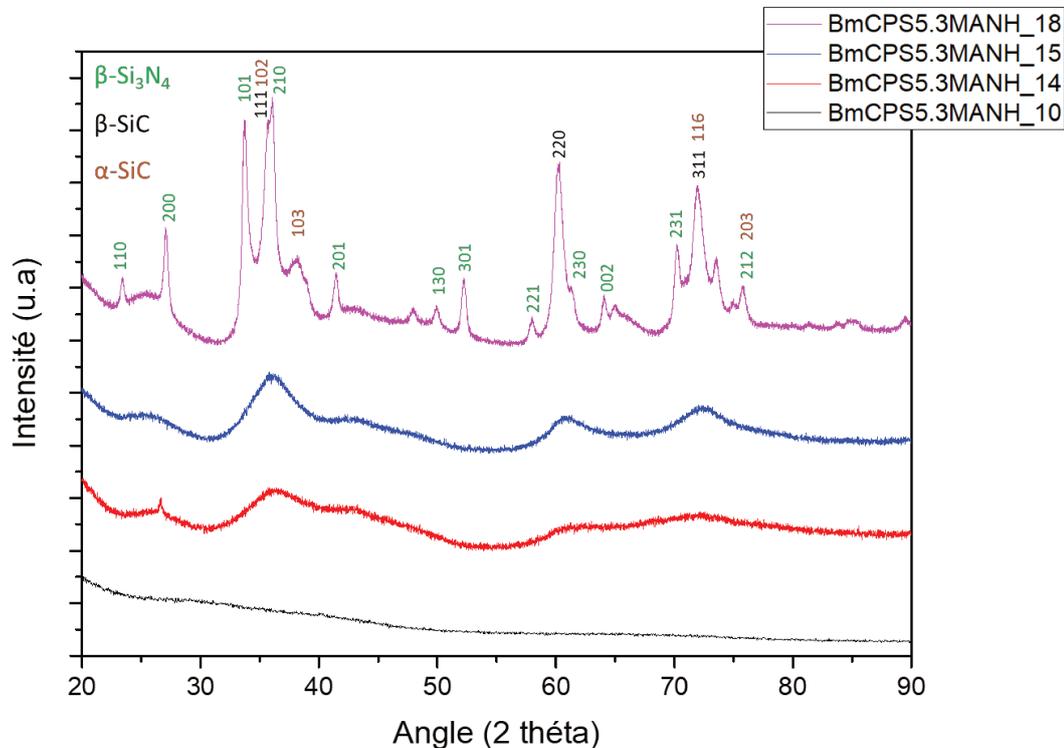


Figure III.19. Diffractogrammes RX des échantillons isolés à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**), 1400 °C (**BmCPS5.3MANH\_14**), 1500 °C (**BmCPS5.3MANH\_15**) et 1800 °C (**BmCPS5.3MANH\_18**)

Il faut noter qu'aucune phase à base de bore (nitrure de bore (BN) et carbure de bore (B<sub>4</sub>C)) n'est identifiée bien qu'il soit difficile de distinguer les pics DRX du B<sub>4</sub>C de ceux du SiC. La DRX n'a pas identifié de carbone libre (à part peut-être à 1400 °C) alors que les analyses EDX semblent indiquer la présence de carbone libre dans les matériaux isolés à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**) et à 1800 °C (**BmCPS5.3MANH\_18**). Dans ce contexte, nous avons caractérisé les échantillons précédents par spectroscopie Raman (Figure III.20). La spectroscopie Raman est l'une des techniques les plus sensibles pour caractériser le désordre des matériaux carbonés sp<sup>2</sup>. Bien que le pic du carbone sp<sup>2</sup> ne soit pas identifié dans les diffractogrammes, la présence de carbone libre est confirmée dans les spectres Raman de l'ensemble de ces échantillons à travers la présence des bandes D et G à 1325 et 1590 cm<sup>-1</sup>, respectivement (Figure III.20, a)). Le mode D est causé par une structure désordonnée dans les systèmes carbonés hybrides sp<sup>2</sup> alors que la bande G est plutôt caractéristique du carbone hautement ordonné (= graphite)<sup>28-30</sup>. On peut considérer que tous les échantillons ont une phase de carbone sp<sup>2</sup> désordonnée en raison de l'intensité plus grande de la bande D du carbone. Par ailleurs, quelle que soit la température, la présence de SiC, qui devrait être

identifiée vers  $790\text{ cm}^{-1}$ , n'est pas confirmée (Figure III.20,b))<sup>31</sup>. Ceci est en accord avec les analyses par DRX quant à une cristallisation limitée du SiC.

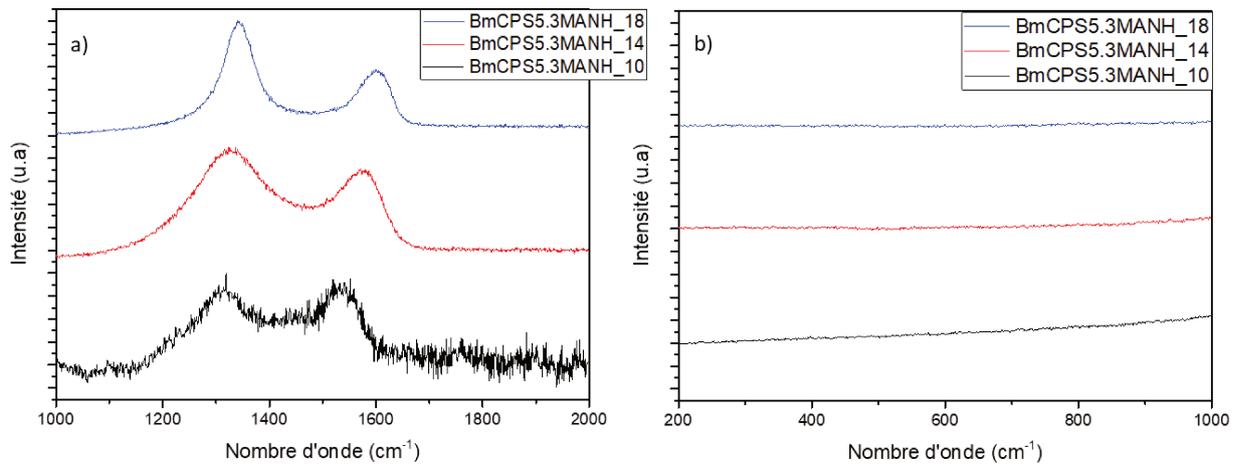


Figure III.20. Spectres Raman des échantillons isolés à  $1000\text{ °C}$  (**BmCPS5.3MANH\_10**),  $1400\text{ °C}$  (**BmCPS5.3MANH\_14**), et  $1800\text{ °C}$  (**BmCPS5.3MANH\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a)  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  et b)  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

L'identification, par DRX, des phases  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et C à haute température est surprenante si on se réfère aux diagrammes d'équilibre de ces phases en tenant compte de la pression d'azote et de la température. En effet, Seifert *et al.* ont étudié les systèmes ternaires Si-C-N et quaternaires Si-B-C-N<sup>32</sup>. A partir du système Si-C-N, les auteurs ont défini des diagrammes d'équilibre P-T reportant les domaines de stabilité des différentes phases constituant le système Si-C-N (SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C, Si) selon le rapport C/Si (Figure III.21).

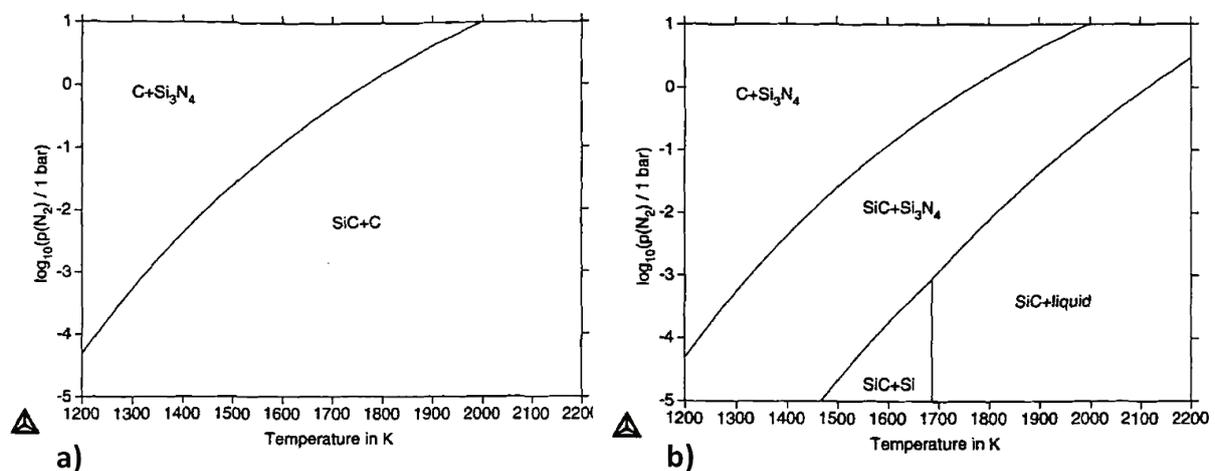


Figure III.21. Diagramme de phase du système Si-C-N avec a)  $C/Si > 1$  et b)  $C/Si < 1$ <sup>32</sup>

Dans les conditions du diagramme a) ( $C/Si > 1$ ), on peut voir que la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , en présence de carbone, n'est pas stable à  $1800\text{ °C}$ . Toutefois, cela n'est valable que pour le système Si-C-N. Le système Si-B-C-N est beaucoup plus complexe à étudier. Les auteurs ont défini des diagrammes d'équilibre P-T reportant les domaines de stabilité des différentes phases constituant le système Si-B-C-N (SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, C, Si) selon quatre rapports atomiques B/C/Si (Figure III.22). Le calcul présenté à la Figure III.22,c) représente les réactions de phase d'une

composition  $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$  (assez proche de la composition  $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.1}\text{C}_{4.8}\text{N}_{2.1}\text{O}_{0.4}$  de l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_10**) qui est connue pour proposer une stabilité thermique jusqu'à  $2027^\circ\text{C}$  ( $2300\text{K}$ ) sous gaz inerte<sup>3</sup>. Toutefois, on remarque sur le diagramme que cette phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne devrait pas être stable après traitement thermique à  $1800^\circ\text{C}$  alors qu'elle est présente dans le diffractogramme de l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_18**.

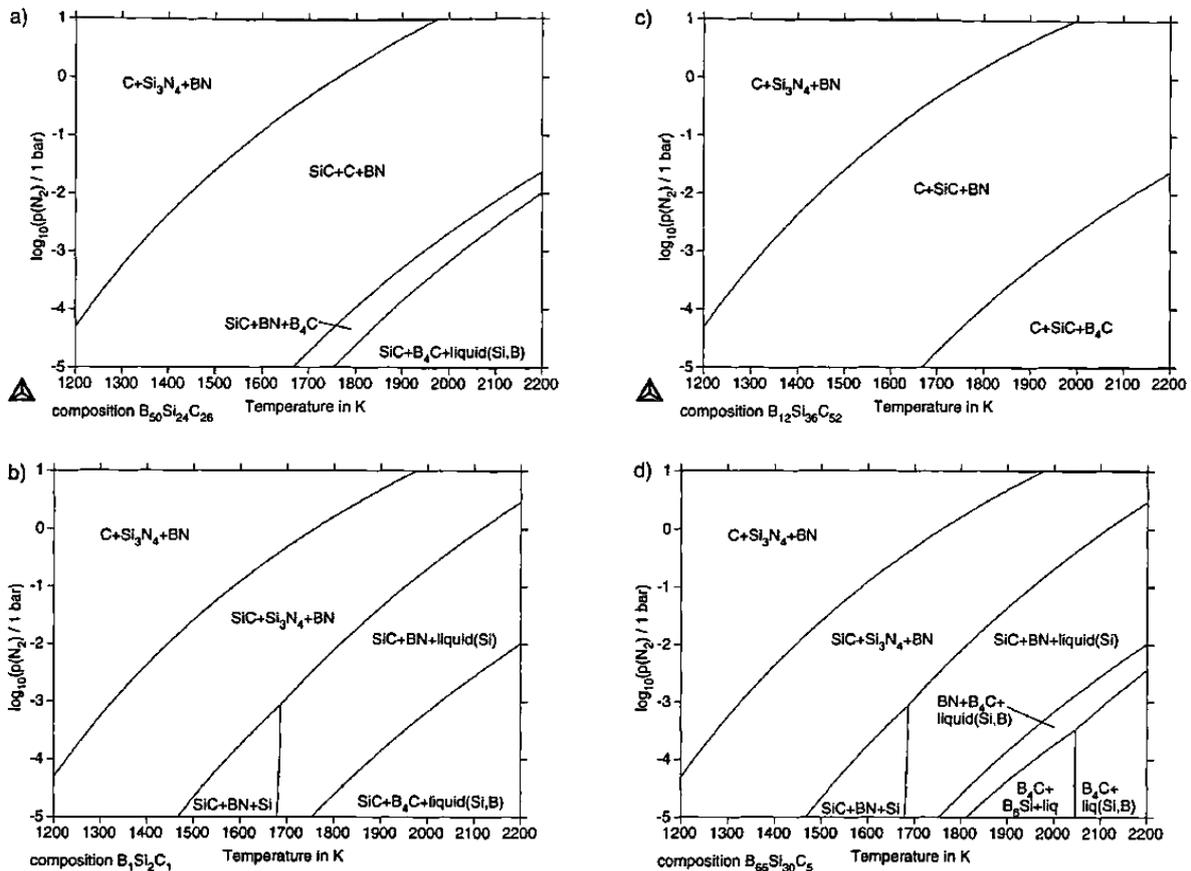


Figure III.22 Diagramme de phase du système Si-B-C-N pour différents rapports B/C/Si : a)  $\text{B}_{50}\text{Si}_{24}\text{C}_{26}$ , b)  $\text{B}_1\text{Si}_2\text{C}_1$ , c)  $\text{B}_{12}\text{Si}_{36}\text{C}_{52}$ , d)  $\text{B}_{65}\text{Si}_{30}\text{C}_{5}$ <sup>32</sup>

Des investigations de microscopie électronique en transmission menées par Jalowiecki et al.<sup>33</sup> ont révélé que des couches de nitrure voire carbonitride de bore turbostratique (B(C)N) ségrégiaient le long des joints de grains de nitrure et de carbure de silicium (Figure III.23).

Ainsi, trois effets combinés ont été proposés:

- (1) Les couches agissent comme une barrière de diffusion empêchant la réaction entre le  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  et le carbone libre pour former SiC.
- (2) L'encapsulation des grains  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  augmente la pression interne d'azote ce qui induit une augmentation de la température de réaction entre le  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  et le carbone libre (Figure III.24).
- (3) la phase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sera stabilisée.

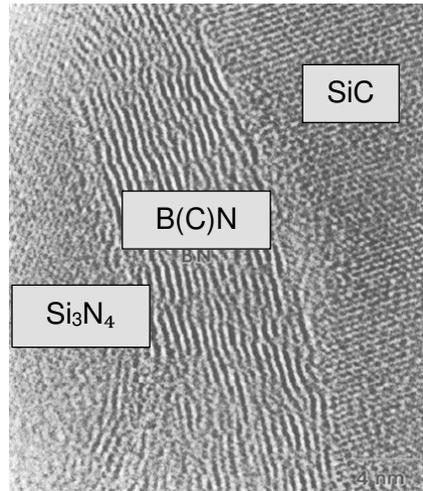


Figure III.23. Image de microscopie électronique en transmission d'une céramique Si-B-C-N montrant la ségrégation d'une phase B(C)N le long des cristaux SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>33</sup>

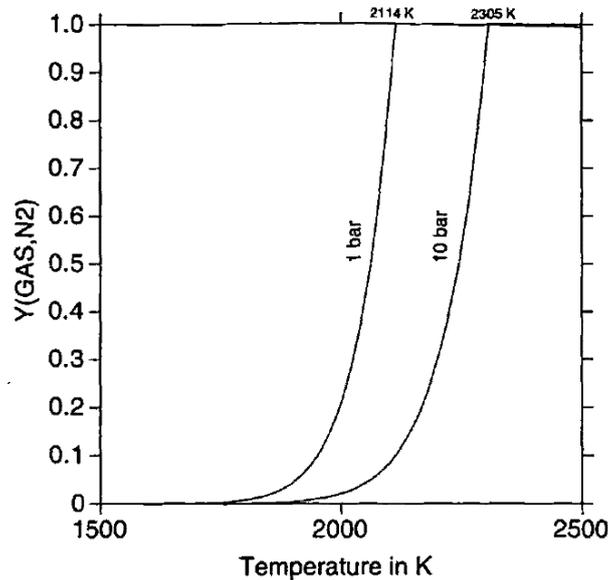


Figure III.24. Décomposition de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la température et de la pression d'azote<sup>32</sup>

Nous avons tenté de réaliser des observations par microscopie électronique afin de confirmer l'évolution structurale du matériau à haute température. Nous avons tout d'abord observé les fibres dérivées du copolymère **BmCPS5.3** par microscopie électronique à balayage (MEB) en isolant des échantillons à différentes températures lors des traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C. Les clichés sont présentés Figure III.25. Ces observations mettent en lumière l'évolution structurale des matériaux suivie par DRX. La pyrolyse à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**) de la fibre polymérique conduit à une fibre avec un faciès de rupture caractéristique des matériaux vitreux. Cette morphologie est conservée jusqu'à 1400 °C (**BmCPS5.3MANH\_14**). A partir de 1600 °C (**BmCPS5.3MANH\_16**), la surface se texture alors que la tranche est globalement caractéristique d'un matériau amorphe bien qu'il semble qu'une structuration soit initiée à l'extrémité du faciès. Les études par DRX montrent une cristallisation de carbure et nitrure de silicium entre 1500 °C et 1600 °C. Il semble que la

crystallisation des fibres soit effective après traitement thermique sous azote à 1600 °C. La morphologie des fibres traitées à 1700 °C (**BmCPS5.3MANH\_17**) et à 1800 °C (**BmCPS5.3MANH\_18**) sont caractéristiques d'un matériau cristallin en accord avec les résultats de DRX qui identifiaient les phases  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et/ou  $\text{SiC}$ .

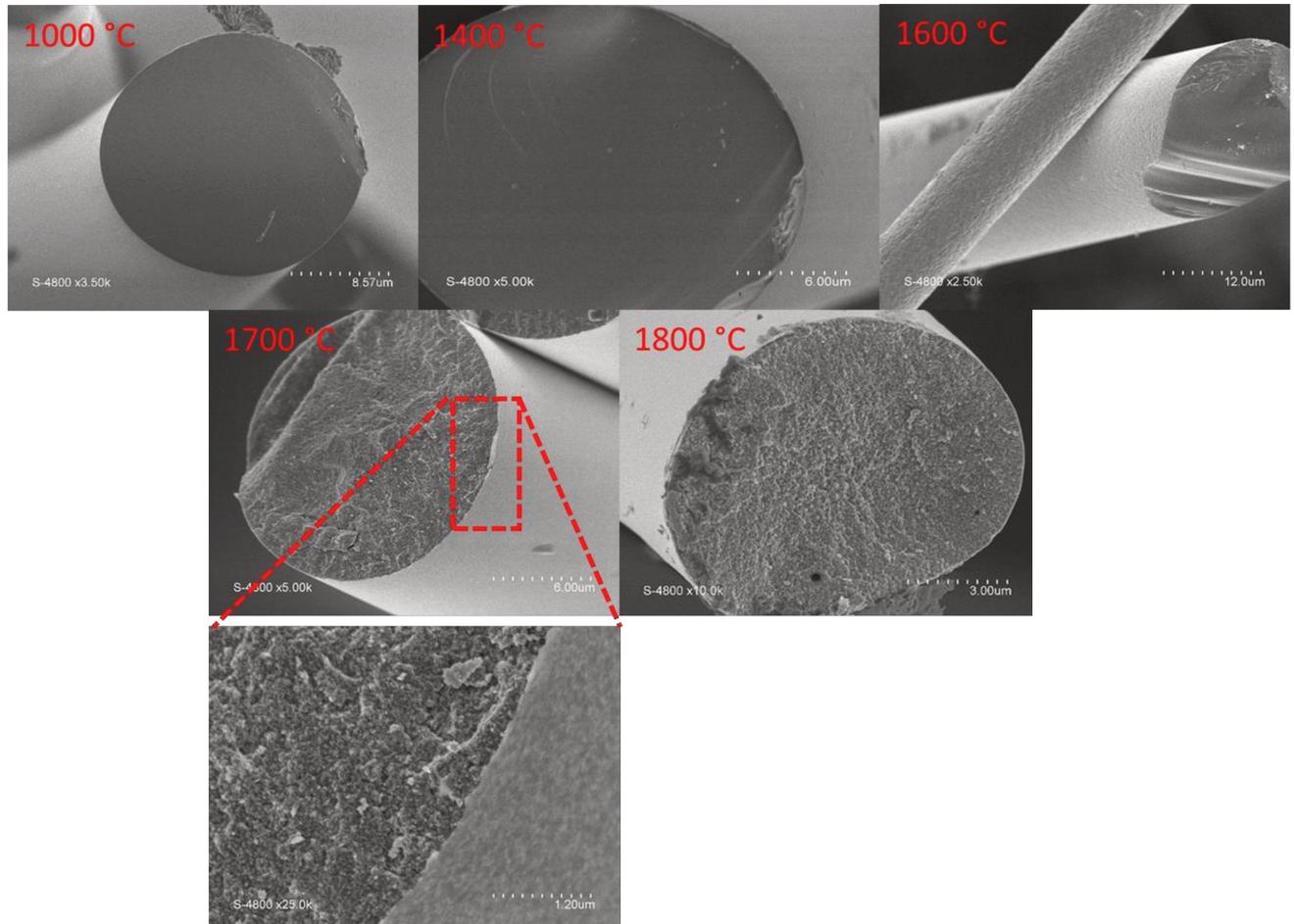


Figure III.25. Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres dérivées du copolymère **BmCPS5.3** et traitées à 1000 °C (**BmCPS5.3MANH\_10**), 1400 °C (**BmCPS5.3MANH\_14**), 1600 °C (**BmCPS5.3MANH\_16**), 1700 °C (**BmCPS5.3MANH\_17**) et 1800 °C (**BmCPS5.3MANH\_18**)

L'échantillon **BmCPS5.3MANH\_18** a été étudié par microscopie électronique en transmission (MET, Figure III.26). La découpe des fibres est très délicate et il est complexe de trouver un fragment complet d'une fibre. Néanmoins, nous avons pu observer la microstructure de cet échantillon. Bien que l'interprétation ne soit pas évidente et que nous n'avons pu analyser que les plus gros cristaux, il semble que ceux-ci, dont le cliché de diffraction (en haut à droite) indique la présence d'au moins une phase  $\beta$ -SiC, soient systématiquement entourés d'un derme plus ou moins cristallisé selon la zone analysée. Sur la photo en haut à droite, on voit par exemple des unités structurales représentées par un empilement de 3 voire 4 plans dont la distance inter-réticulaire est de 0,345 nm ce qui s'apparente à un empilement des plans (002) du carbone et/ou du BN turbostratique. Sur les autres clichés à fort grossissement, il semble que ce derme soit majoritairement amorphe et qu'il entoure des cristaux SiC. Il faut

tout de même préciser que la fibre reste peu cristallisée localement après un traitement à 1800 °C et qu'à ce niveau, elle reste moins cristallisée que la fibre de 1<sup>ère</sup> génération, ce qui s'avère intéressant pour des applications haute température. Toutefois, après un traitement à 1800 °C, il n'est pas possible de mesurer la contrainte à la rupture du matériau ; celui-ci étant trop fragile.

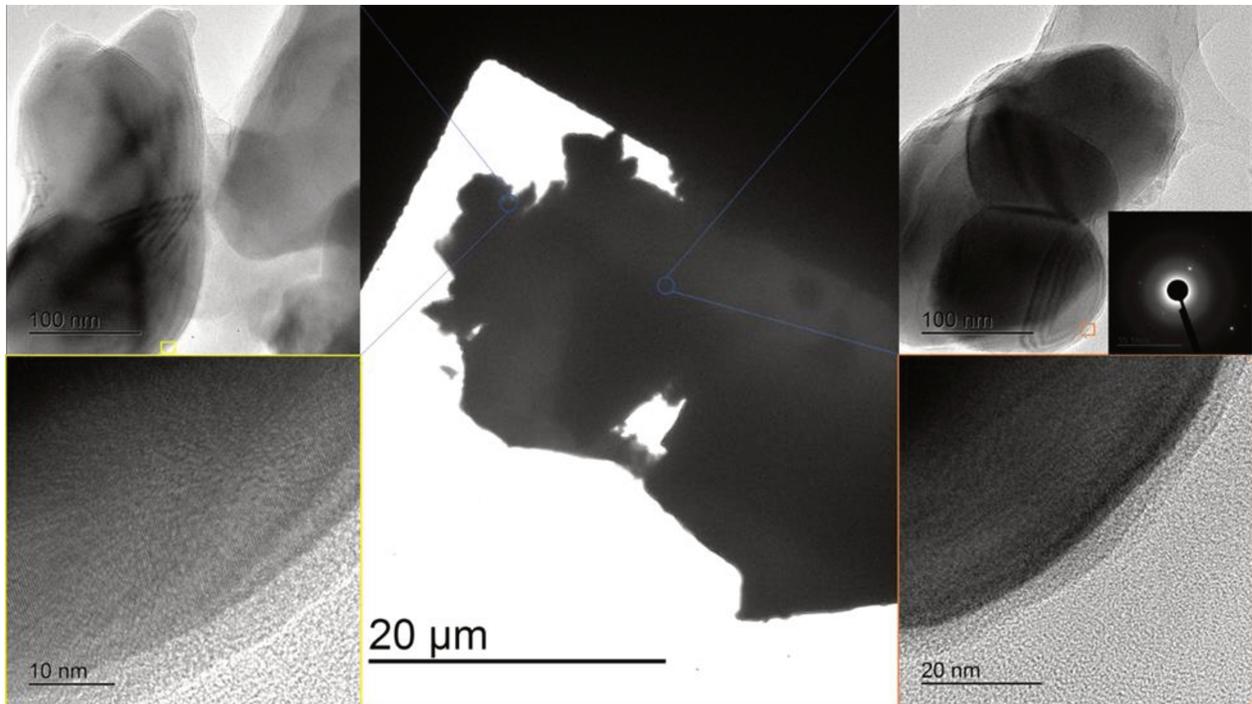


Figure III.26. Clichés de MET sur l'échantillon **BmCPS5.3MANH\_18**

## II.2.6. Conclusion

La réaction entre le BDMS et  $\text{LiNH}_2$  puis la méthylamine dans des rapports molaires contrôlés entraîne la formation d'unités NH et  $\text{NCH}_3$  dans le copolymère dérivé de formule théorique  $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{NCH}_3)_x(\text{NH})_y)_3]_n$  ( $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CHCH}_3$  et/ou  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) avec  $0 \leq x, y \leq 1$ . Parmi les copolymères pouvant être préparés, le copolymère **BmCPS5.3MA** de formule théorique  $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{NCH}_3)_{0.59}(\text{NH})_{0.5})_3]_n$  ( $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH-CH}_3$  et/ou  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) est un solide fusible proposant une structure faite de cycle silazanes  $-(\text{Si-NCH}_3)_n-$  et  $-(\text{Si-NH})_n-$  à six éléments reliés entre eux par des unités  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et contenant des groupements de fin de chaîne de type  $-\text{NHCH}_3$ . Ce copolymère a pu être employé pour élaborer des fibres crues par filage à l'état fondu puis des fibres  $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.1}\text{C}_{4.8}\text{N}_{2.1}\text{O}_{0.4}$  après réticulation sous ammoniac à 200 °C et pyrolyse à 1000 °C sous azote (Figure III.27).



Figure III.27. Fibres céramiques SiBCN sur bobine de graphite issues de la réticulation puis de la pyrolyse à 1000 °C sous azote de **BmCPS5.3MA**

Celles-ci ont une résistance à la rupture qui peut être supérieure à 1 GPa et retiennent leur structure amorphe jusqu'à 1500 °C. Les propriétés mécaniques sont étroitement liées aux conditions de filage et nous observons que la température de fusion, la qualité de filage et le comportement thermique peuvent être altérés d'un polymère à l'autre ce qui indique que les propriétés du polymère ne sont pas reproduites d'une synthèse à l'autre. Nous avons donc initié une étude sur la synthèse optimisée du copolymère.

### II.3. Optimisation de la synthèse du copolymère

Comme mentionné précédemment, la synthèse du copolymère **BmCPS5.3MA** est réalisée par addition de  $\text{LiNH}_2$  (solide en solution) puis de la méthylamine (gaz). Pour réaliser l'addition de méthylamine sur le précurseur, nous la piégeons d'abord à l'état liquide dans l'azote liquide et ensuite, le réchauffement naturel du piège permet d'« envoyer » la méthylamine dans la solution de TDSB partiellement ammonolysé. Bien que le milieu réactionnel soit surmonté d'un réfrigérant, il semble qu'une partie de la méthylamine s'échappe du milieu réactionnel sans réagir avec le réactif ; en particulier en raison d'un flux difficilement contrôlable. Dans ce contexte, l'utilisation de méthylamine en solution dans le tétrahydrofurane s'est avérée être une solution alternative et a donc été expérimentée dans le but de synthétiser le polymère **BmCPS5.3MA**. Nous nommerons le polymère obtenu **BmCPS5.3MAI** pour éviter toute confusion. Le protocole de synthèse est identique à la seule différence qu'une ampoule de coulée isobare est utilisée pour ajouter la méthylamine en solution. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre 2.

De manière évidente, l'utilisation de la méthylamine en solution implique des changements dans la structure chimique du copolymère synthétisé puisque le copolymère **BmCPS5.3MAI** est un gel très visqueux à température ambiante alors que le copolymère **BmCPS5.3MA** est un solide. Lors d'une étude précédente sur le polymère de formule théorique  $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3\text{NCH}_3)_3]_n$  ( $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CHCH}_3$  et/ou  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) qui a conduit aux fibres de 1<sup>ère</sup> génération<sup>7,11</sup>, nous avons montré que le rapport MA/TDSB influençait considérablement l'état physique du polymère et son comportement au filage et à la pyrolyse. En particulier, une augmentation du rapport molaire MA/TDBS au-dessus de 9 conduisait à l'obtention de solides

(MA/TDSB = 9,0-10,4) puis visqueux (10,6). La RMN solide couplée aux analyses élémentaires et à la spectroscopie IRTF montraient qu'un rapport MA/TDSB croissant augmentait la proportion de groupes HNCH<sub>3</sub> de fin de chaîne ainsi que la proportion de chaîne linéaire. Il nous a donc semblé opportun de comprendre l'influence du rapport molaire MA/TDSB sur la structure chimique du copolymère synthétisé et de synthétiser des copolymères en fixant des rapports molaires MA/TDSB ≤ 5,3. Le Tableau III.4 présente les différents précurseurs synthétisés en fonction du rapport molaire MA/TDSB qui a été varié de 4,5 (**BmCPS4.5MAI**) à 5,3 (**BmCPS5.3MAI**). Nous indiquons également dans ce tableau la référence, le copolymère **BmCPS5.3MA**.

Tableau III.4. Nomenclature et aspects physiques des copolymères synthétisés avec un rapport MA/TDSB fixé entre 4,5 et 5,3. Le copolymère **BmCPS5.3MA** de référence est indiqué en italique. \*g

Échantillons	MA/TDSB	TDSB		LiNH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		Etat physique
		g	mmol	g	mmol	mL	mmol	
<i>BmCPS5.3MA</i>	5,3	54,0	123,6	8,5	370,7	20,3*	654,8	Solide
<b>BmCPS5.3MAI</b>	5,3	10,0	22,9	1,6	68,6	60,65	121,3	Gel très épais
<b>BmCPS4.8MAI</b>	4,8	8,9	20,4	1,4	61,1	48,9	97,8	Solide
<b>BmCPS4.5MAI</b>	4,5	4,3	9,8	0,7	29,5	22,15	44,3	Solide

Le Tableau III.4 met en lumière l'influence du conditionnement de la méthylamine sur l'état physique des copolymères synthétisés. En considérant nos études antérieures<sup>7,11</sup>, il semble que la méthylamine en solution réagit plus efficacement avec le TDSB partiellement ammonolysé que la méthylamine piégée à froid. La suite de l'étude va consister à caractériser les copolymères synthétisés par spectroscopie infrarouge et analyse thermogravimétrique (ATG).

### II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF a tout d'abord été mise en œuvre pour caractériser le copolymère **BmCPS5.3MAI** et pour comparer la réponse obtenue à celle du copolymère **BmCPS5.3MA** caractérisé précédemment. Les spectres, normalisés, sont présentés sur la Figure III.28.

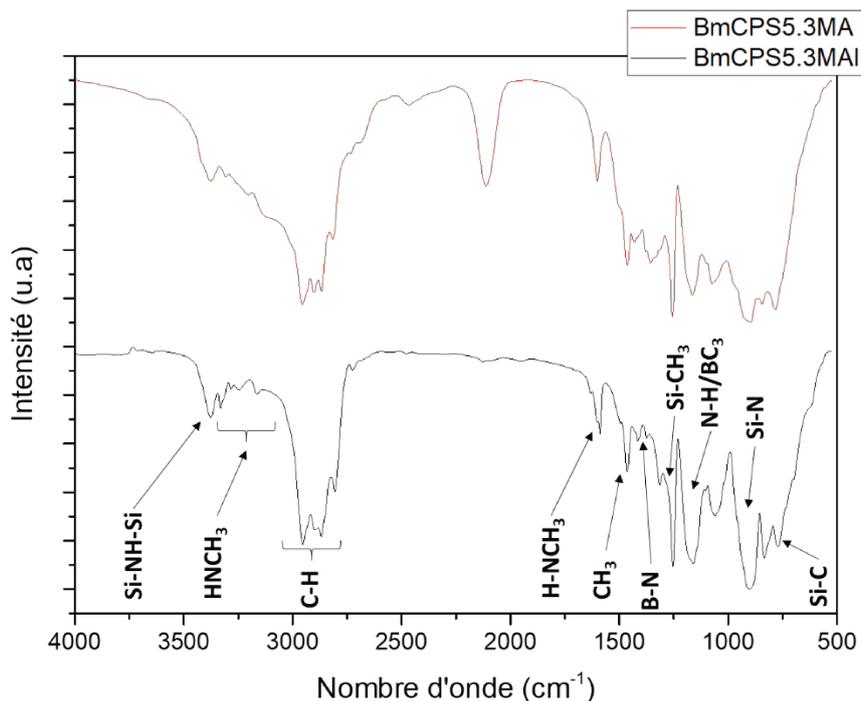


Figure III.28. Spectre IRTF du copolymère **BmCPS5,3MAI**.

\*le spectre IRTF du copolymère **BmCPS5,3MA** est rappelé à titre de comparaison

Comme dans le cas du copolymère **BmCPS5.3MA**, le spectre du précurseur **BmCPS5.3MAI** présente une bande à  $3378\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongations des liaisons N-H dans les unités Si-NH-Si et une série de bandes dans la gamme  $3160\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la signature des groupements HNCH<sub>3</sub>. A ce propos, la bande à  $1590\text{ cm}^{-1}$  caractérise la déformation de liaisons N-H dans de tels groupements. La polymérisation par des ponts méthylamino entre les atomes de silicium est donc effective, et la structure du copolymère **BmCPS5.3MAI** est en ce sens similaire à celle du copolymère **BmCPS5.3MA**. Les vibrations des liaisons C-H dans les groupements CH<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 3$ ) sont également remarquées pour des nombres d'ondes entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, les déformations asymétriques des liaisons C-H dans les unités CH<sub>3</sub> transparaissent à travers les bandes d'absorption à  $1463\text{ cm}^{-1}$  et à  $1373\text{ cm}^{-1}$  alors que la présence de liaisons Si-CH<sub>3</sub> est confirmée par la bande d'absorption issue de leur déformation à  $1252\text{ cm}^{-1}$ . Le signal large à  $1163\text{ cm}^{-1}$  est typique de la présence de ponts BC<sub>3</sub> et/ou des liaisons NH à  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Il faut tenir compte du fait que la bande à  $1373\text{ cm}^{-1}$  peut être caractéristique des vibrations de liaisons B-N, confirmée par la largeur du signal à  $900\text{ cm}^{-1}$  due aux liaisons Si-N et pouvant englober la bande propre aux déformations des liaisons B-N. La présence de bore tétracoordiné par de la méthylamine via des liaisons B-N peut donc être envisagée. Comme dans le cas du copolymère **BmCPS5.3MA**, la présence de liaisons Si-C est remarquée pour de faibles nombres d'ondes, notamment au travers du signal à  $780\text{ cm}^{-1}$  tout comme ou Si-N à  $930\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ . La principale différence dans les spectres réside dans l'absence des bandes d'absorption centrées à  $2110\text{ cm}^{-1}$  et entre

2250 et 2450  $\text{cm}^{-1}$  qui sont identifiées dans le spectre du copolymère **BmCPS5.3MA** et qui n'ont pas pu être attribuées clairement. Nous avons alors étudié l'effet du rapport molaire MA/TDSB sur la réponse IRTF des copolymères (Figure III.29).

La comparaison confirme l'absence des bandes d'absorption centrées à 2110  $\text{cm}^{-1}$  et entre 2250 et 2450  $\text{cm}^{-1}$  dans tous les échantillons alors qu'elles sont identifiées dans le spectre du copolymère **BmCPS5.3MA**. Logiquement, l'augmentation du rapport MA/TDSB a tendance à estomper les bandes relatives aux liaisons N-H (3125-3300  $\text{cm}^{-1}$ ) et 1630  $\text{cm}^{-1}$  dans les groupements  $\text{NH}_2$  et à favoriser l'émergence de celles relatives aux liaisons N-H dans les groupements  $\text{NHCH}_3$  (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que celles relatives aux liaisons C-H dans les groupements  $\text{NCH}_3$  (2810  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est donc particulièrement complexe de distinguer les différences structurales des différents échantillons par spectroscopie IRTF.

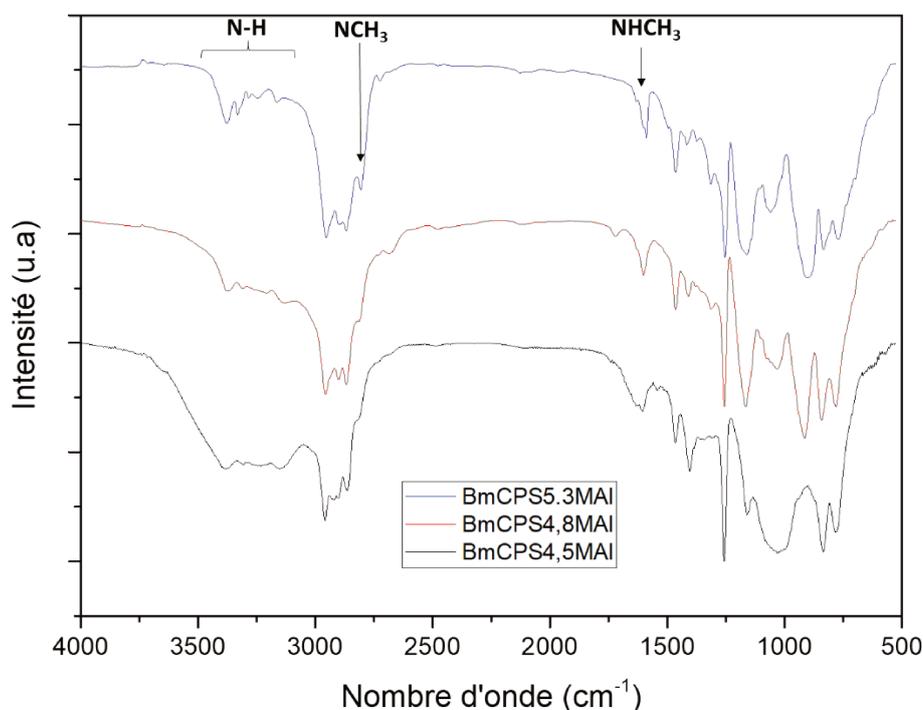


Figure III.29. Comparaison des spectres IRTF des copolymères **BmCPSXMAI** avec  $X = 4.5, 4.8$  et  $5.3$

### II.3.2. Comportement thermique

Même si nous n'avons pas réalisé de tests de filage sur ces polymères, nous avons pu constater à l'aide du banc Kofler que les échantillons **BmCPS4.5MAI** et **BmCPS4.8MAI** se ramollissent en température mais ne fondent pas alors que le **BmCPS5.3MAI** fond mais n'est pas solide à température ambiante. Ces polymères sont stables jusqu'à 110 °C comme le

montre la Figure III.30. Contrairement au copolymère **BmCPS5.3MA**, ces propriétés sont reproductibles d'une synthèse à l'autre.

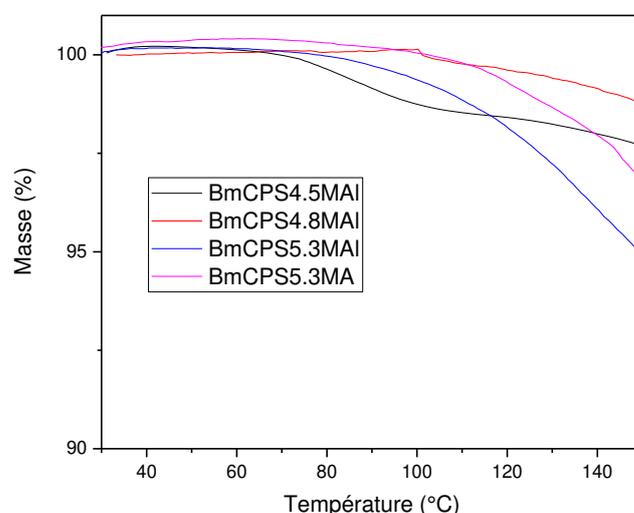


Figure III.30. Courbe ATG de BmCPS5.3MA et **BmCPSXMAI** enregistrées sous azote jusqu'à 150 °C

L'analyse thermogravimétrique à plus haute température de ces précurseurs permet de mesurer l'impact des rapports MA/TDSB sur les rendements céramiques des copolymères synthétisés. Les profils de pertes de masses jusqu'à 1000 °C sous argon sont donnés Figure III.31. Les profils de perte de masse sont très proches et ne sont décalés qu'en ordonnée : le copolymère **BmCPS4.5MAI** a une perte de masse mesurée à 1000 °C de 63,8 % (rendement céramique de 36,2 %) identique à celle du copolymère **BmCPS4.8MAI** alors que le copolymère **BmCPS5.3MAI** a une perte de masse de 72,2 % (rendement céramique de 27,8 %). On voit que ce dernier a une perte de masse légèrement plus faible que celle de son analogue **BmCPS5.3MAI** ce qui tend à confirmer la présence d'une plus forte proportion de groupements de fin de chaîne de type  $-NHCH_3$  dans sa structure - groupements qui sont éliminés au cours de la pyrolyse - et/ou de chaîne linéaire qui se décomposent plus facilement que des groupements cycliques.

De manière analogue au polymère **BmCPS5.3MA**, la réticulation à 200 °C sous ammoniac suivie de la pyrolyse à 1000 °C sous azote de **BmCPS4.5MAI** et **BmCPS4.8MAI** conduit respectivement aux céramiques **BmCPS4.5MAINH\_10** et **BmCPS4.8MAINH\_10**. L'évolution de la microstructure de ces céramiques en fonctions de la température de post-pyrolyse sous azote a été étudiée par diffraction des rayons-X entre 1000 °C et 1800 °C (Figure III.32).

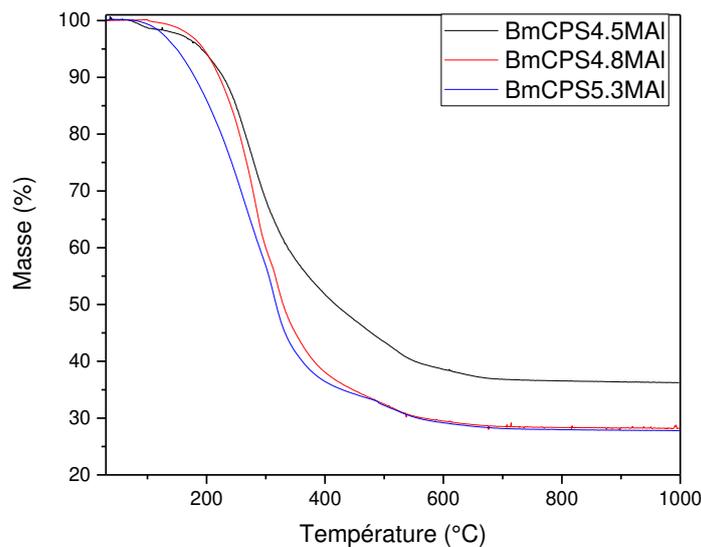


Figure III.31. Courbes ATG des échantillons **BmCPS4.8MAI**, **BmCPS4.8MAI** et **BmCPS5.3MAI** enregistrées sous azote jusqu'à 1000 °C

Les deux compositions présentent des diffractogrammes typiques de matériaux amorphes après pyrolyse à 1000 °C (**BmCPS4.5MAINH\_10** et **BmCPS4.8MAINH\_10**). Ce caractère amorphe est maintenu après un traitement thermique à 1400 °C. L'élévation de la température à 1800 °C mène aux échantillons **BmCPS4.5MAINH\_18** et **BmCPS4.8MAINH\_18** représentés sur la Figure III.32 a) et b), respectivement. Les pics de diffractions sont communs aux deux échantillons. Toutefois, la céramique **BmCPS4.5MAINH\_18** semble légèrement plus cristallisée que **BmCPS4.8MAINH\_18**. La phase majoritaire s'avère être le  $\beta$ -SiC (PDF : 00-029-1129) avec les pics de diffraction caractéristiques à 35,6° (111), 60,0° (220) et 71,8° (311). Toutefois, la présence d'autres polytypes de SiC et notamment 2H (PDF : 04-010-5696) est repérée à 33,6° (100), 38,1° (101), 65,5° (103), 70,5° (200), 73,3° (201), 75,5° (004) et 81,6° (202). La présence de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF : 00-033-1160) est confirmée à travers les pics de diffraction à 41,4° (201) et 49,9° (130). Cette cristallisation de nitrure de silicium est cependant limitée en comparaison de celle constatée dans **BmCPS5.3MANH\_18** (Figure III.19) montrant une stabilité moindre de **BmCPS4.5MAINH\_18** et **BmCPS4.8MAINH\_18** face à la réduction carbothermale. La formule de Scherrer a été appliquée sur le pic de  $\beta$ -SiC (220) à 60,0°. Il en ressort des tailles de cristallites de 23 nm et 21 nm respectivement pour les céramiques **BmCPS4.5MAINH\_18** et **BmCPS4.8MAINH\_18** contre 11 nm pour **BmCPS5.3MANH\_18**. Ainsi, alors que **BmCPS5.3MANH\_10** cristallise majoritairement vers du  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après traitement thermique à 1800 °C, les précurseurs synthétisés avec de la méthylamine en solution (**BmCPS4.5MAINH\_18** et **BmCPS4.8MAINH\_18**) évoluent à haute température vers des céramiques cristallisées principalement sous  $\beta$ -SiC. La taille des cristallites sur le pic à 60,0° ( $\beta$ -SiC (220)) rend compte d'une cristallisation plus franche dans **BmCPS4.5MAINH\_18**

que dans **BmCPS4.8MAINH\_18**. Plus d'informations quant à l'évolution de la microstructure à haute température des céramiques issues de l'utilisation de méthylamine en solution sont attendues, notamment par spectroscopies Raman et RMN solide à travers un stage Master 2.

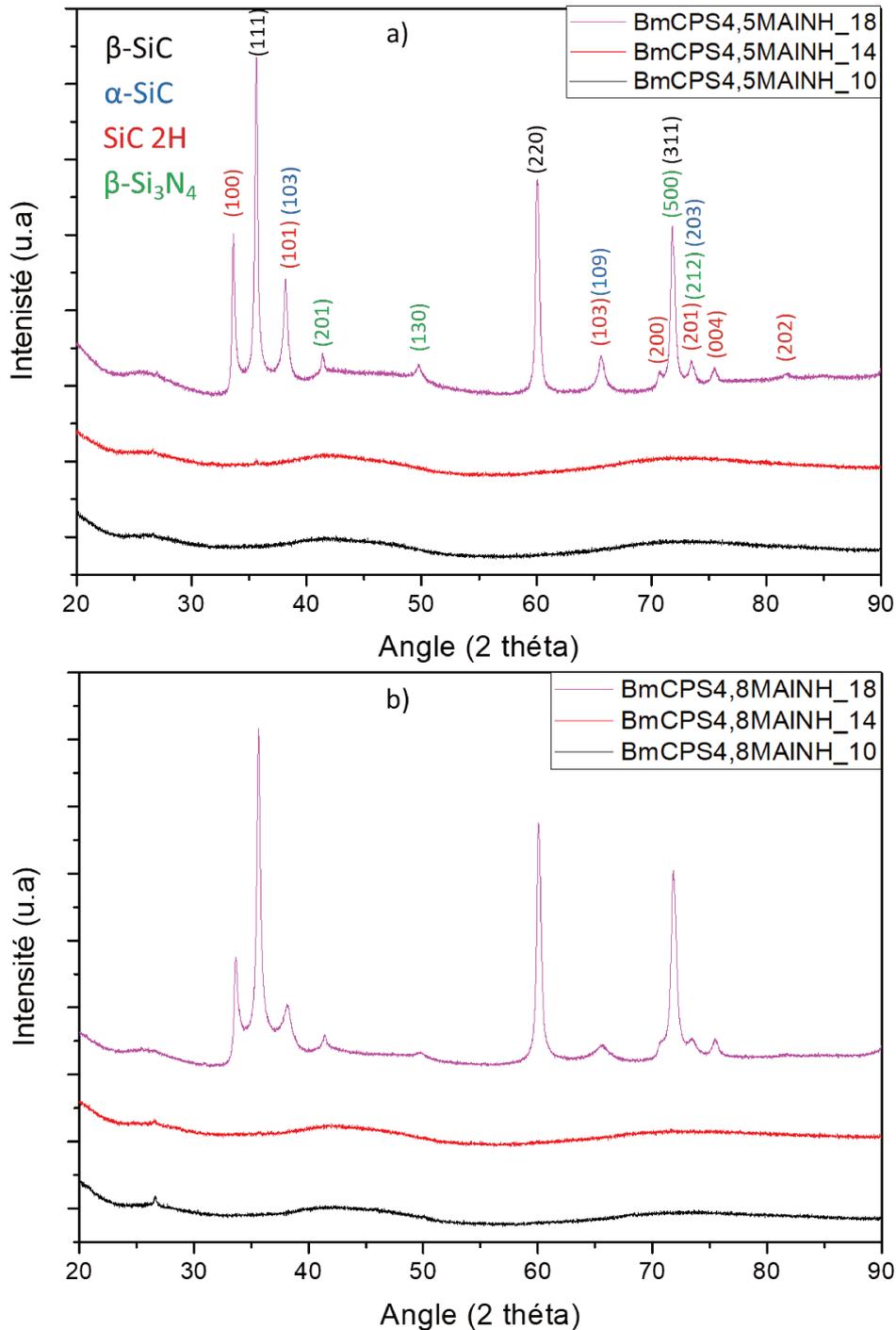


Figure III.32. Diffractogrammes RX des échantillons isolés à 1000 °C, 1400 °C et 1800 °C pour les céramiques dérivées de a) **BmCPS4,5MAINH** et b) **BmCPS4,8MAINH**

### II.3.3. Conclusion

Dans cette partie, le procédé de synthèse des copolymères a été revu, notamment à travers l'utilisation de la méthylamine en solution. Il s'avère que les synthèses en sont grandement simplifiées, et, à même rapport MA/TDSB, il apparaît que la réaction entre la méthylamine en solution et le TDSB soit plus efficace ce qui conduit à redéfinir le rapport MA/TDSB idéal pour obtenir un polymère filable qui puisse produire des fibres Si-B-C-N de façon reproductible. Un rapport MA/TDSB entre 4,8 et 5,3 semble être un bon compromis entre filabilité à l'état fondu et rendement céramique.

### III. Conclusions

Ce chapitre a considéré la synthèse de fibres céramiques Si-B-C-N de 2<sup>ème</sup> génération comme agents de renforts dans les composites à matrices céramiques. Notre approche a consisté à synthétiser des copolymères de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_x(NH)_y)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) avec  $0 \leq x, y \leq 1$  qui combinent les propriétés de filabilité des polymères de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3NCH_3)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ) et de comportement thermique des polymères de formule théorique  $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ). En particulier, le copolymère  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$  ( $C_2H_4 = CHCH_3$  et/ou  $CH_2CH_2$ ), composé solide et fusible, file à 80 °C pour produire des fibres crues de diamètre compris entre 17 et 25 microns et présente un rendement céramique qui permet d'envisager une rétention de la forme fibreuse lors de la conversion céramique pour produire des fibres amorphes de contrainte à la rupture supérieure à 1 GPa et dont la structure reste amorphe jusqu'à des températures d'au moins 1500 °C. Il s'avère cependant que l'utilisation de la méthylamine piégée à l'état liquide ne permette pas de reproduire les propriétés de filabilité d'un polymère à l'autre. Dans ce contexte, nous avons envisagé l'utilisation de méthylamine en solution (dans le tétrahydrofurane) qui s'est avérée être beaucoup plus réactive vis-à-vis du tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane (TDSB) puisqu'à même rapport MA/TDSB (5,3), elle conduit à un gel qui ne peut pas être mis en forme de fibres. Plus précisément, un rapport MA/TDSB compris entre 4,8 et 5,3 doit être fixé au cours de la synthèse du copolymère pour développer la filabilité reproductible du copolymère.

## Références

- (1) Viard, A.; Miele, P.; Bernard, S. Polymer-Derived Ceramics Route toward SiCN and SiBCN Fibers: From Chemistry of Polycarbosilazanes to the Design and Characterization of Ceramic Fibers. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124* (10), 967–980.
- (2) Flores, O.; Bordia, R. K.; Nestler, D.; Krenkel, W.; Motz, G. Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status. *Adv. Eng. Mater.* **2014**, *16* (6), 621–636. <https://doi.org/10.1002/adem.201400069>.
- (3) Riedel, R.; Kienzle, A.; Dressler, W.; Ruwisch, L.; Bill, J.; Aldinger, F. A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2,000 C. *Nature* **1996**, *382* (6594), 796.
- (4) Baldus, P.; Jansen, M.; Sporn, D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. *Science* **1999**, *285* (5428), 699–703.
- (5) Gottardo, L. Design, Process and Properties of Polymer Derived Ceramics SiBCN Fibers, Université de Lyon, 2009.
- (6) Viard, A. Structure, Élaboration, Propriétés et Modification de Surface de Fibres Creuses Non-Oxydes à Partir de Polymères Pré-Céramiques Pour Des Applications Membranaires. Thèse, Université de Montpellier, 2016.
- (7) Gottardo, L.; Bernard, S.; Gervais, C.; Inzenhofer, K.; Motz, G.; Weinmann, M.; Balan, C.; Miele, P. Chemistry, Structure and Processability of Boron-Modified Polysilazanes as Tailored Precursors of Ceramic Fibers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (16), 7739–7750.
- (8) Brown, H.; Rao, B. C. Communications-Selective Conversion of Olefins into Organoboranes Through Competitive Hydroboration, Isomerization and Displacement Reactions. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (9), 1137–1138.
- (9) Ruwisch, L. M.; Dürichen, P.; Riedel, R. Synthesis of Silyl Substituted Organoboranes by Hydroboration of Vinylsilanes. *Polyhedron* **2000**, *19* (3), 323–330.
- (10) Soderquist, J. A.; Rivera, I.; Negron, A. 1-and 2-(Trialkylsilyl) Ethanol: New Silyl Reagents from Tin, Lithium, and Boron Chemistry. *J. Org. Chem.* **1989**, *54* (17), 4051–4055.
- (11) Ouyang, T.; Gottardo, L.; Bernard, S.; Balan, C.; Miele, P. Tuning of the Viscoelastic Properties of Melt-Spinnable Boron-and Silicon-Based Preceramic Polymers. *J Appl Polym Sci* **2013**, *128*, 248–257.
- (12) Majoulet, O.; Alauzun, J. G.; Gottardo, L.; Gervais, C.; Schuster, M. E.; Bernard, S.; Miele, P. Ordered Mesoporous Silicoboron Carbonitride Ceramics from Boron-Modified Polysilazanes: Polymer Synthesis, Processing and Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140* (1–3), 40–50.
- (13) Viard, A.; Gottardo, L.; Lopez-Ferber, D.; Soleilhavoup, A.; Salameh, C.; Samal, S.; Gueguen, Y.; Rouxel, T.; Motz, G.; Babonneau, F. Molecular Design of Melt-Spinnable Co-Polymers as Si–B–C–N Fiber Precursors. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (39), 13510–13523.
- (14) Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (2), 289–299.
- (15) Viard, A.; Fonblanc, D.; Schmidt, M.; Lale, A.; Salameh, C.; Soleilhavoup, A.; Wynn, M.; Champagne, P.; Cerneaux, S.; Babonneau, F. Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (38), 9076–9090.
- (16) Fulmer, G. R.; Miller, A. J.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.

- (17) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*; Springer Science & Business Media, 2012; Vol. 14.
- (18) Gervais, C.; Framery, E.; Duriez, C.; Maquet, J.; Vaultier, M.; Babonneau, F. 11B and 15N Solid State NMR Investigation of a Boron Nitride Pre-ceramic Polymer Prepared by Ammonolysis of Borazine. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25* (2–3), 129–135.
- (19) Gastreich, M.; Marian, C. M. Ab Initio Prediction of 15N-NMR Chemical Shift in A-boron Nitride Based on an Analysis of Connectivities. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19* (7), 716–725.
- (20) Gervais, C.; Babonneau, F.; Ruwisch, L.; Hauser, R.; Riedel, R. Solid-State NMR Investigations of the Polymer Route to SiBCN Ceramics. *Can. J. Chem.* **2003**, *81* (11), 1359–1369.
- (21) Schuhmacher, J.; Berger, F.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F.; Müller, K. Solid-state NMR and FT IR Studies of the Preparation of Si–B–C–N Ceramics from Boron-modified Polysilazanes. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (10), 809–819.
- (22) Berger, F.; Mueller, A.; Aldinger, F.; Mueller, K. Solid-state NMR Investigations on Si–B–C–N Ceramics Derived from Boron-Modified Poly (Allylmethylsilazane). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631* (2-3), 355–363.
- (23) Yive, N.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. 'Polyvinylsilazane: A Novel Precursor to Silicon Carbonitride. *New J Chem* **1991**, *15* (1), 85–92.
- (24) Wynne, K. J.; Rice, R. W. Ceramics via Polymer Pyrolysis. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14* (1), 297–334.
- (25) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (1), 141–146.
- (26) Sawyer, L. C.; JAMIESON, M.; Brikowski, D.; Haider, M. I.; CHEN, R. T. Strength, Structure, and Fracture Properties of Ceramic Fibers Produced from Polymeric Precursors: I, Base-line Studies. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70* (11), 798–810.
- (27) Crane, R. L.; Krukoni, V. J. Strength and Fracture Properties of Silicon Carbide Filament. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1975**, *54*, 184–188.
- (28) Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chem. Mater.* **1990**, *2* (5), 557–563.
- (29) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095.
- (30) Yan, M.; Song, W.; Zhao-hui, C. Raman Spectroscopy Studies of the High-Temperature Evolution of the Free Carbon Phase in Polycarbosilane Derived SiC Ceramics. *Ceram. Int.* **2010**, *36* (8), 2455–2459.
- (31) Nakashima, S. -i; Harima, H. Raman Investigation of SiC Polytypes. *Phys. Status Solidi A* **1997**, *162* (1), 39–64.
- (32) Seifert, H. J.; Lukas, H. L.; Aldinger, F. Development of Si–B–C–N Ceramics Supported by Phase Diagrams and Thermochemistry. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. vol. 102, no 9, pp. 1309–1313. 1998.
- (33) Jalowiecki, A.; Bill, J.; Aldinger, F.; Mayer, J. Interface Characterization of Nanosized B-Doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramics. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **1996**, *27* (9), 717–721.

# CHAPITRE IV



Chapitre IV. Elaboration et caractérisation de fibres comme capillaires Si-B-C-N.....	140
I. Introduction.....	140
II. Modification chimique du Durazane® 1800 par le BDMS.....	141
II.1. Préambule.....	141
II.1.1. Synthèse et caractérisation des polymères.....	141
II.2. Étude du comportement à haute température (1000 → 1800 °C) .....	154
II.3. Conclusions.....	170
III. Production de capillaires à partir du Durazane® 1800 modifié par du bore.....	171
III.1. Développement des propriétés d'extrusion des polymères.....	171
III.2. Synthèses et caractérisations de précurseurs modifiés par la méthylamine .....	172
III.2.1. Caractérisation spectroscopique.....	172
III.3. Conclusions partielles.....	186
IV. Conclusions.....	186
Références .....	188



## Chapitre IV. Elaboration et caractérisation de fibres comme capillaires Si-B-C-N

---

### I. Introduction

La voie PDCs permet d'envisager une multitude de formes de matériaux en la couplant avec des procédés de mise en forme qu'on met en œuvre habituellement pour des polymères organiques. Nous avons vu dans le chapitre 3 que le couplage du procédé de filage à l'état fondu et de la voie PDCs permettait de fabriquer des fibres céramiques de type Si-B-C-N de faible diamètre qui pourraient être employées comme agents de renforts dans les matériaux composites à matrice céramique. Toutefois, on a pu voir que la synthèse était complexe, longue et pouvait, dans certaines conditions, ne pas conduire à une reproductibilité des caractéristiques des polymères. Dans les chapitres 4 et 5, nous nous sommes efforcés à considérer des synthèses plus accessibles (ce qui est essentiel pour une application industrielle de ces matériaux) tout en étant reproductibles d'un polymère à l'autre (Chapitres 4 et 5) et qui nous amèneront notamment à changer la chimie du borane (chapitre 4) et à considérer un alane à la place du borane (Chapitre 5).

Dans ce chapitre 4, nous avons souhaité simplifier la synthèse du précurseur en considérant la réaction entre un polymère précéramique commercial et le BDMS. Bien que nous n'ayons pas pu élaborer de fibres de faible diamètre, des fibres céramiques de large diamètre ont néanmoins pu être élaborées par modification post-synthèse des polymères obtenus ou en changeant la nature du borane. Ces fibres de large diamètre n'ont que peu d'intérêt comme agent de renfort. Par contre, elles deviennent intéressantes si on les rend creuses avec éventuellement des parois poreuses. Cet axe de recherche a fait l'objet d'une étude préliminaire dans notre équipe à travers la thèse d'Antoine Viard<sup>1</sup>. Ces fibres creuses, présentant des diamètres de l'ordre du millimètre, seront qualifiées de capillaires dans la suite de ce chapitre. Ces capillaires pourraient être employés en tant que supports membranaires ou catalytiques.

Quelques études sont consacrées à la synthèse de capillaires céramiques, dont certaines ont été présentées dans la partie bibliographique. Une majorité de ceux-ci est dérivée de systèmes oxydes<sup>2-4</sup> dont certains sont commercialisés mais assez peu de travaux de recherches présentent l'utilisation de systèmes non oxydes. Nous pouvons citer par exemple la synthèse de capillaires de nitrure de silicium<sup>5,6</sup> ou de carbure de silicium<sup>7</sup>. Dans tous les cas, ces capillaires nécessitent une solidification par une étape de frittage après la céramisation. Dans un souci de réduction des impacts tant économiques qu'environnementaux induits par la synthèse de ces capillaires, l'emploi des polymères précéramiques s'avère judicieux. Il est en effet possible, par la modification à l'échelle moléculaire, d'obtenir un précurseur qui peut être extrudé sans utilisation de solvant, et converti en capillaire céramique de type Si-B-C-N par un simple traitement thermique jusqu'à 1000 °C.

Ainsi, ce chapitre reprend l'organisation et la méthodologie déployées dans le chapitre 3 : synthétiser un polymère précéramique thermoplastique qui puisse être extrudé à chaud en vue de former des capillaires crus qui pourront alors être transformés en capillaires céramiques en veillant à maintenir la forme capillaire durant la pyrolyse. La première partie présente la modification chimique d'un poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane, polymère commercial dont le nom commercial est Durazane® 1800, par différentes quantités de bore et l'impact de ce dernier sur les propriétés physico-chimiques du précurseur et de la céramique. Une étude du comportement de cette dernière à haute température sera notamment détaillée. La post modification de ce polymère sera étudiée dans une seconde partie afin d'en ajuster la rhéologie en vue d'une mise en forme par extrusion pour élaborer des fibres creuses de large diamètre.

## **II. Modification chimique du Durazane® 1800 par le BDMS**

Une étude complète sur la synthèse de céramiques Si-B-C-N dérivées du Durazane® 1800 a été publiée en 2017 par notre équipe<sup>8</sup>. Cette étude se focalisait principalement sur la synthèse des polymères, leur mise en forme (matériaux denses et poreux) et leur pyrolyse à 1000 °C. Il nous a semblé opportun de proposer un résumé de cette étude (dont la majorité des caractérisations a été reproduite et complétée (spectrométrie de masse, analyses élémentaires,...) dans cette thèse) liée à la modification du Durazane® 1800 par le bore en guise de préambule avant d'aborder le comportement à haute température de ces matériaux (1000 → 1800 °C) qui a fait l'objet d'une étude poussée dans le cadre de la présente thèse.

### **II.1. Préambule**

#### **II.1.1. Synthèse et caractérisation des polymères**

La synthèse des différents précurseurs s'effectue par addition du diméthylsulfure de borane (BDMS) sur le Durazane® 1800 commercial. Contrairement au chapitre 3 dans lequel l'addition du BDMS s'effectuait sur un précurseur moléculaire (= monomère), le DCMVS, via des réaction d'hydroboration uniques, ici l'addition du BDMS se fait sur le polymère déjà préformé. Alors que la première voie est appelée « voie monomère », la seconde est appelée « voie polymère ».

Le Durazane® 1800 est un poly[(méthylvinyl)-co-(méthyl)]silazane, précurseur de la phase Si-C-N dont les fonctions réactives comme les groupements vinylics (20 % molaire) et les fonctions NH (20 + 80 = 100 % molaire) permettent d'incorporer le bore via le BDMS (Figure IV. 1).

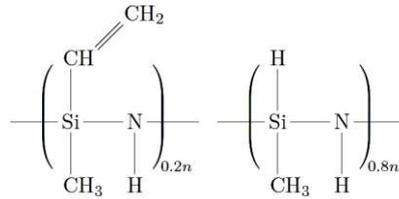


Figure IV.1. Structure théorique et simplifiée du Durazane® 1800

Les groupements vinylics interviennent dans la réaction d'hydroboration permettant d'incorporer le bore dans le précurseur comme il l'a été détaillé dans le chapitre 3. La présence de fonctions NH dans la structure de ce dernier (qui étaient absente dans le TDSB du chapitre 3), pourrait permettre d'envisager également des réactions de déhydrocouplage bien que cela n'ait jamais été démontré sur de tels polymères. Aux 20 % molaire de groupements vinylics, nous pouvons considérer toutes les unités NH (100 %) susceptibles de réagir avec le BDMS. Dès lors, une réaction totale entre le BDMS et le Durazane® 1800 équivaut à considérer 120 % de sites réactifs dans le Durazane® 1800. Les polyborosilazanes résultant de cette réaction ont été synthétisés et nommés **PSZBX** (pour PolySilaZanes modifiés par du Bore), où X désigne le rapport molaire Durazane® 1800/BDMS et donc le rapport atomique Si/B. Le Durazane® 1800 sera nommé PSZ dans la suite de ce chapitre. Différents rapports Si/B ont été fixés : ils varient de 30 (correspondant à la quantité nécessaire pour faire réagir 10 % molaire des groupements réactifs) à 2,5 (correspondant à la réaction de l'ensemble des fonctions réactives vinylics et NH, soit 120 % molaire des fonctions réactives en présence). Le Tableau IV.1 énumère les différents précurseurs synthétisés.

Tableau IV.1. Ensemble des précurseurs synthétisés par réactions entre le Durazane® 1800 (PSZ) et BDMS : rapports atomiques, nomenclature et état physique

Groupements réactifs considérés (%mol)	Rapport atomique Si/B	Nomenclature	Etat physique
0	0	<b>PSZ</b>	Liquide
10	30	<b>PSZB30</b>	Liquide
20	15	<b>PSZB15</b>	Liquide visqueux
40	7,5	<b>PSZB7,5</b>	Solide
60	5	<b>PSZB5</b>	Solide
80	3,75	<b>PSZB3,75</b>	Solide
120	2,5	<b>PSZB2,5</b>	Solide

La plupart des échantillons présentés ci-dessus a été analysé par analyse élémentaire dont les résultats sont présentés dans le Tableau IV.2. Les formules empiriques sont référencées par rapport à Si<sub>3,0</sub>. Tous les échantillons présentent de très faibles teneurs en oxygène, excepté pour **PSZB2,5** pour lequel il atteint 4,6 % massique sans doute en raison d'une mauvaise protection lors de l'envoi des échantillons pour analyse.

Tableau IV.2. Compositions et formules chimiques rapportées à Si<sub>3,0</sub> des différents échantillons synthétisés

Échantillon	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	H (m%)	Formule empirique (rapportée à Si <sub>3,0</sub> )	Si/B
PSZ	42,1	-	27,1	22,2	8,3	Si <sub>3,0</sub> C <sub>4,2</sub> N <sub>3,0</sub> H <sub>16,2</sub>	-
PSZB30	41,9	0,5	26,4	22,8	8,5	Si <sub>3,0</sub> B <sub>0,1</sub> C <sub>4,4</sub> N <sub>3,3</sub> H <sub>16,8</sub>	30
PSZB15	42,9	1,2	28,3	19,2	8,4	Si <sub>3,0</sub> B <sub>0,2</sub> C <sub>4,7</sub> N <sub>2,7</sub> H <sub>16,4</sub>	15
PSZB3,75	39,5	4,0	28,3	20,7	7,5	Si <sub>3,0</sub> B <sub>0,8</sub> C <sub>5,0</sub> N <sub>3,2</sub> H <sub>16,0</sub>	3,75
PSZB2,5	41,5	5,5	27,5	17,8	7,8	Si <sub>3,0</sub> B <sub>1,0</sub> C <sub>4,7</sub> N <sub>2,6</sub> H <sub>15,6</sub>	3,0

L'incorporation de bore se réalise de la manière escomptée, avec une bonne corrélation entre les rapports atomiques Si/B théoriques (fixés en amont lors de la synthèse) et expérimentaux (calculés). L'augmentation de la quantité de bore au-delà de celle qui suffirait pour une hydroboration totale (**PSZB15**) nous confirme que le BDMS réagit avec un autre groupement réactif présent dans le Durazane® 1800, probablement les fonctions NH même si l'analyse élémentaire ne nous permet pas de l'identifier. Néanmoins, pour une teneur en bore maximale (**PSZB2,5**), une dérive entre les valeurs théoriques et expérimentales du rapport Si/B est constatée. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique imposé par les groupements SiCH<sub>3</sub> et SiCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-B ou CH(B)-CH<sub>3</sub> autour des fonctions NH résiduelles ne leur permettant pas de réagir avec le BDMS. La présence de borane détectée dans le solvant après son extraction confirme cette hypothèse et la spectroscopie IRTF (Figure IV.2) met en lumière ces observations.

Le spectre infrarouge du PSZ présente les bandes caractéristiques des oligosilazanes<sup>9</sup>. Les vibrations d'élongation des liaisons N-H de SiN-H sont présentes à 3382 cm<sup>-1</sup> associées à celles de déformations de ces mêmes groupements à 1166 cm<sup>-1</sup> et aux vibrations d'élongation des liaisons Si-N de Si-NH-Si à 900 cm<sup>-1</sup>. Les bandes représentatives des vibrations d'élongation de liaisons C-H des groupements vinyls se retrouvent à 3046 cm<sup>-1</sup> et 3003 cm<sup>-1</sup> quand celle caractéristique des vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C issue de ces mêmes groupements est présente à 1592 cm<sup>-1</sup>. Diverses bandes d'absorption attribuées aux différents modes de vibrations des liaisons C-H dans les groupements CH<sub>x</sub> sont présentes. Parmi celles-ci, on reconnaît les élongations asymétriques et symétriques dans CH<sub>3</sub> respectivement à 2958 cm<sup>-1</sup> et 2850 cm<sup>-1</sup> ainsi que l'élongation dans CH à 2895 cm<sup>-1</sup>. La présence de fonctions CH<sub>2</sub> est également détectée par la bande à 1395 cm<sup>-1</sup>. La bande qui apparaît à 2123 cm<sup>-1</sup> est attribuée à l'élongation de la liaison Si-H quand celle présente à 1254 cm<sup>-1</sup> correspond à la déformation de la liaison C-H dans le groupement Si-CH<sub>3</sub>. Parmi les autres bandes d'absorption en deçà de 1000 cm<sup>-1</sup> apparaissent les déformations des liaisons C-H, C-C, Si-N ou encore Si-C. L'incorporation de bore en faible quantité (**PSZB30** et **PSZB15**) tend à diminuer l'absorption due aux fonctions vinyls à 3047 cm<sup>-1</sup> et 3005 cm<sup>-1</sup> tout en augmentant l'intensité des signaux des CH<sub>x</sub> aliphatiques positionnés entre 2839 cm<sup>-1</sup> et 2957 cm<sup>-1</sup>. Les bandes caractéristiques des liaisons C=C propres aux groupements vinyls sont encore visibles dans **PSZB15** alors que le rapport Si/B fixé est censé correspondre à une

hydroboration totale. Parallèlement, le taux de bore dans ce précurseur est conforme à ce qui est attendu.

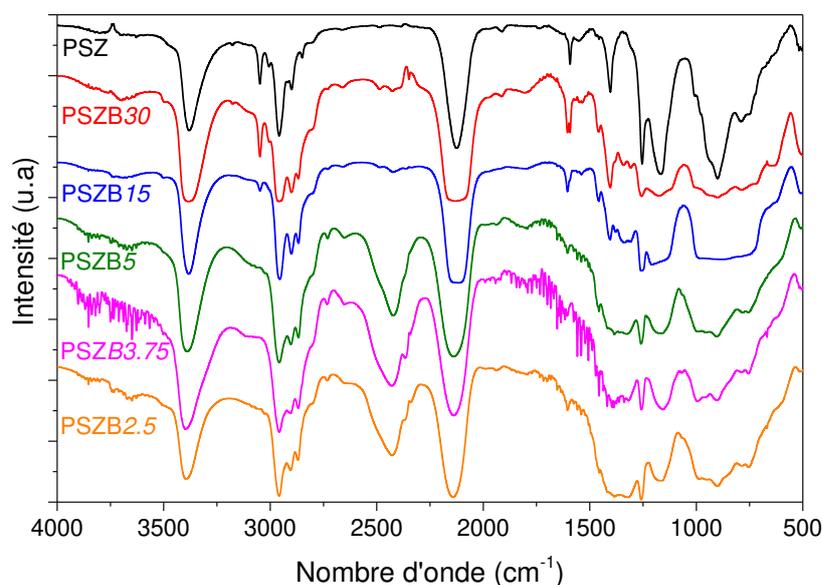
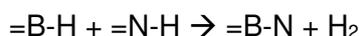


Figure IV.2. Spectres infrarouges des polymères en fonction de l'augmentation de la teneur en bore

Ces deux observations confirment que la réaction d'hydroboration ne participe pas seule à l'incorporation du bore dans la structure moléculaire des précurseurs. A partir de **PSZB5**, le signal caractéristique des groupements vinyliques n'apparaît plus, démontrant que l'hydroboration est effective avec un tel rapport atomique. Simultanément, le signal attribué à la liaison entre un atome de bore et trois atomes de carbone devrait apparaître à  $1181\text{ cm}^{-1}$  mais n'est pas détectable. L'augmentation de la teneur en bore du précurseur s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption très large vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ , y compris pour des teneurs en bore pour lesquelles il n'y a plus de groupements vinyliques. Cette bande peut être associée, entre-autres, à la formation de liaisons B-N ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) par réactions de déhydrocouplage entre les fonctions amines du Durazane® 1800 et les groupements B-H du borane selon la réaction suivante :



Toutefois, pour l'échantillon **PSZB2,5** synthétisé de façon à ce que l'ensemble des groupements réactifs aient pu réagir, on remarque toujours la présence de bandes d'absorption attribuées aux fonctions NH. De plus, des signaux attribués à la liaison B-H font leur apparition entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  et ceci dès l'analyse de l'échantillon **PSZB5**. Ceci vient confirmer que l'encombrement stérique du précurseur ne permet pas une addition totale du bore à la température de synthèse, quand bien même la quantité théorique de borane nécessaire à la réaction de toutes les fonctions réactives en présence dans le PSZ soit utilisée. Pour mieux comprendre la structure chimique des PSZBX, une étude par RMN solide autour des atomes de silicium, de bore, de carbone et d'azote a été entreprise sur l'échantillon **PSZB3,75**.

Les environnements autour des atomes de bore ont été enregistrés par RMN  $^{11}\text{B}$  MAS à un champ magnétique de 11,6 T pour **PSZB3,75** (Figure IV.3).

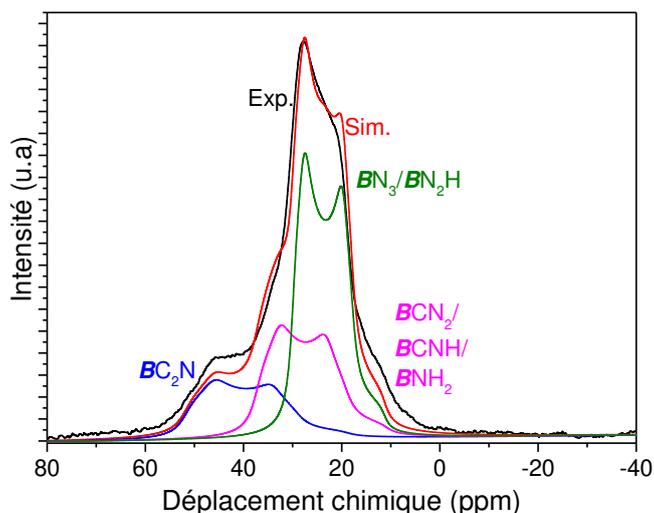


Figure IV.3. Spectres expérimental et simulés par  $^{11}\text{B}$  MAS RMN à 11,6 T pour **PSZB3,75**

Les signaux sont centrés dans la région comprise entre 50 ppm et -10 ppm. Ils peuvent être simulés par une distribution d'environnements du type  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Cette simulation suggère la présence d'unités  $\text{BN}_3$ ,  $\text{BCN}_2$  et  $\text{BC}_2\text{N}$  respectivement centrées à 31 ppm, 40 ppm et 55 ppm. Néanmoins, les analyses effectuées par spectroscopie IRTF sur ces mêmes échantillons suggèrent la présence de liaisons B-H. Ainsi, les environnements chimiques du bore présentant également de l'hydrogène doivent être pris en compte pour interpréter ces spectres par RMN solide. Il est donc nécessaire de coupler les environnements du bore tri-coordiné avec des unités comme  $\text{BN}_2\text{H}$ ,  $\text{BNH}_2$  ou encore  $\text{BCNH}$  reportés respectivement à 31-28 ppm, 38-37 ppm et 43-39 ppm. Ceux-ci se chevauchent donc avec les  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), ce qui rend l'interprétation des spectres difficile. Avec l'étude par IRTF nous avons envisagé que les unités  $\text{BC}_3$  n'étaient pas présentes. Cette conjecture est confirmée par RMN solide. Les atomes de bore, contrairement à ce qui pouvait être attendu<sup>10</sup>, se liaient préférentiellement avec les atomes d'azote au travers des réactions de déhydrocouplage pour des échantillons présentant des rapports atomiques Si/B au moins égaux à 5.

La RMN  $^{13}\text{C}$  est réalisée par polarisation croisée avec rotation à l'angle magique afin de maximiser le rapport signal / bruit (Figure IV.4). Le signal centré à 4,5 ppm avec un épaulement à 0 ppm peut être attribué aux carbones aliphatiques liés au silicium, notamment à  $\text{Si-CH}_3$  et au carbone en position  $\alpha$  du silicium dans les unités  $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$ . Les autres pics présents entre 30 ppm et 8 ppm peuvent être assimilés à  $\text{SiC}_2\text{H}_4\text{B}$  formés par liaisons des atomes de carbone en  $\alpha$  et  $\beta$  représentatifs des réactions d'hydroboration mises en jeu.

La Figure IV.5 représente le spectre RMN CP MAS  $^{15}\text{N}$  enregistré pour **PSZB3,75**. Il apparaît un signal intense centré à -336 ppm qui comprend un épaulement aux alentours de -355 ppm typique des unités  $\text{MHSi}_2$ <sup>11</sup>. Le pic additionnel, sortant vers -285 ppm pourrait être attribué aux

unités  $\text{MB}_3$  du nitrure de bore<sup>12</sup>. Les signaux dus à  $\text{MHB}_2$  et  $\text{MHBSi}$  émergeant aux alentours de -245 ppm ne sont pas visibles.

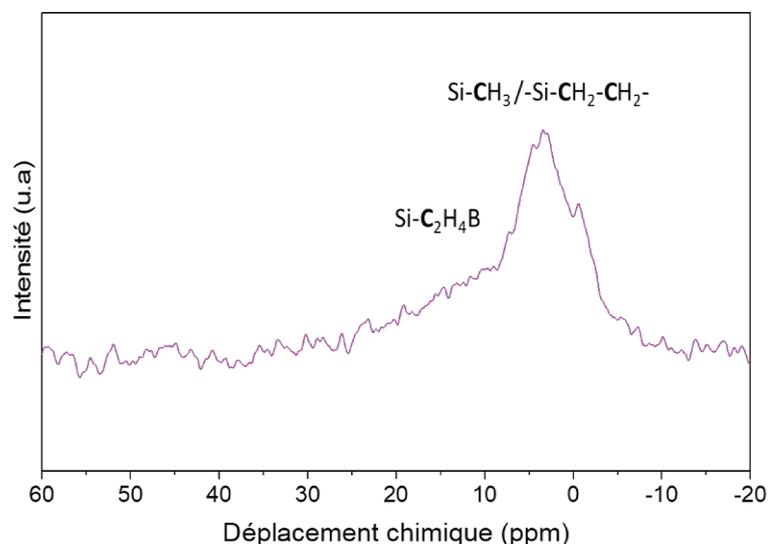


Figure IV.4. Spectre expérimental par RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$  pour **PSZB3,75**

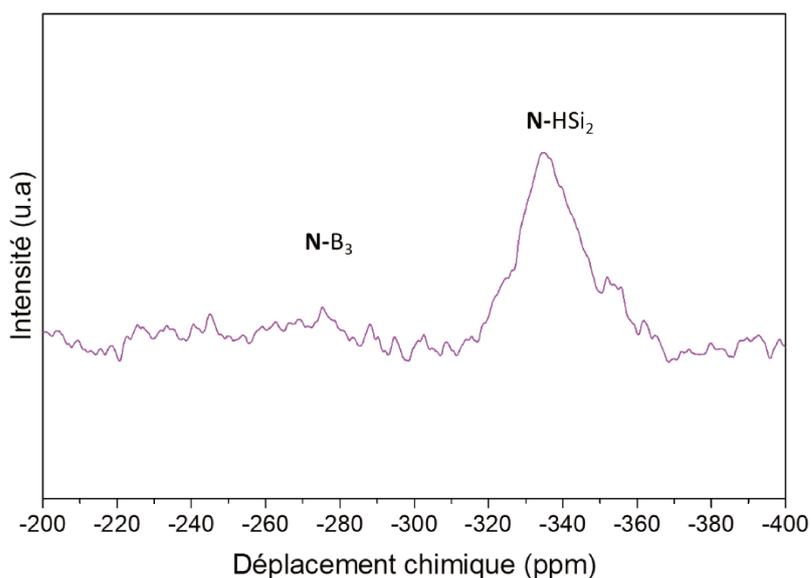


Figure IV.5. Spectres expérimentaux par RMN CP MAS  $^{15}\text{N}$  pour **PSZB3,75**

Le spectre obtenu par RMN solide  $^{29}\text{Si}$  est présenté sur la Figure IV.6. Trois contributions principales émergent. La première, centrée à -5 ppm, peut être attribuée aux unités  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  comme il l'a déjà été reporté pour des polysilazanes<sup>13</sup>. La deuxième, centrée à -20 ppm, est associée à l'environnement  $\text{SiHCN}_2$  quand la dernière à -30 ppm correspond à  $\text{SiN}_3\text{C}$ .

En combinant l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge et la RMN solide ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ ), il est clair que la structure réelle de ces polysilazanes modifiés par le bore est complexe. Deux mécanismes principaux sont impliqués : 1) la réaction entre les liaisons B-H du BDMS et les groupements vinyliés liés à Si dans le Durazane® 1800 qui entraîne la formation

d'unités Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-B- et/ou -Si-CH(B-)-CH<sub>3</sub> par hydroboration et 2) la réaction des liaisons B-H du BDMS avec les unités NH du Durazane® 1800 pour former des liaisons -B-N- (déhydrocouplage). Il semble que les réactions d'hydroboration soient les premières à se produire, puis les réactions d'hydroboration et de déhydrocouplage deviennent concurrentes ( $5 < \text{Si/B} < 15$ ) et à un certain rapport Si/B=5, les réactions de déhydrocouplage sont les seules à construire le réseau polymère des composés modifiés par du bore. Les atomes de bore aident ainsi à la réticulation des polymères ce qui affecte l'état physique de ceux-ci comme vu précédemment ainsi que leur comportement thermique comme le présente la partie ci-dessous.

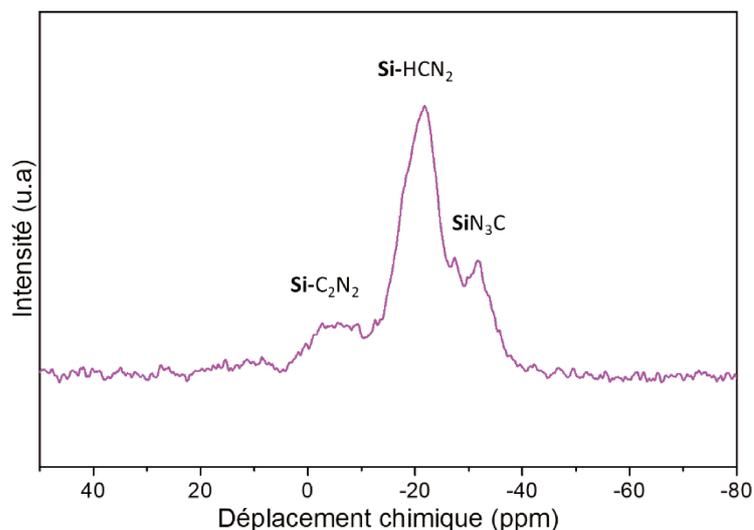


Figure IV.6. Spectres expérimentaux par RMN MAS <sup>29</sup>Si pour **PSZB3,75**

### II.1.2. Conversion des polymères en céramique (T<sub>amb</sub> → 1000 °C)

La décomposition des précurseurs synthétisés précédemment a été étudiée par ATG sous azote (Figure IV.7). Les courbes de vitesses de perte de masse associées (DTG) sont présentées également. Une attention toute particulière sera portée à l'étude de **PSZB3,75**.

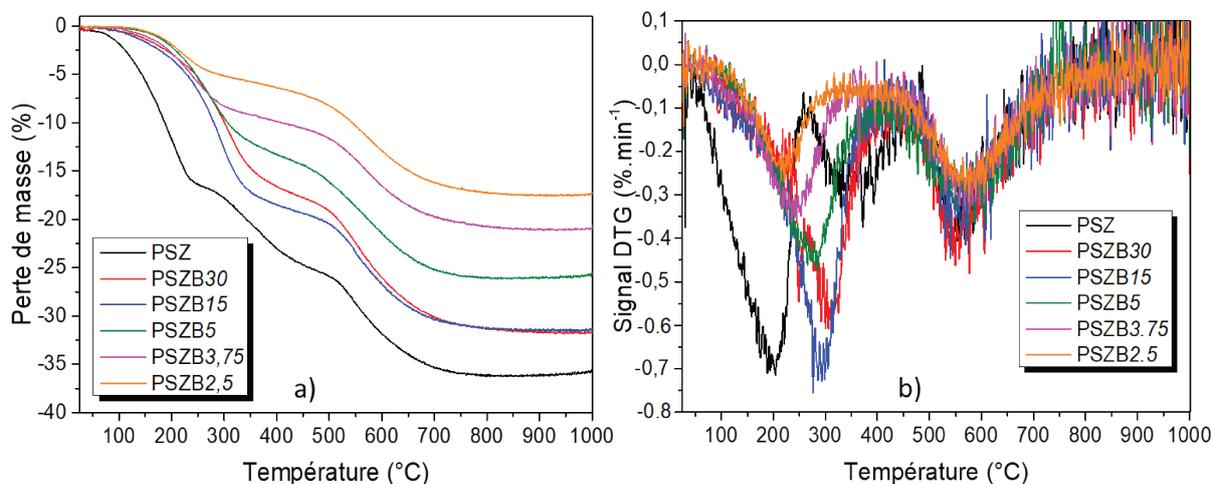


Figure IV.7. Courbes ATG a) et DTG b) des échantillons PSZ et **PSZBX** ( $X = 2.5 \rightarrow 30$ ) enregistrées jusqu'à 1000 °C sous azote

Le Durazane® 1800 (PSZ) présente trois pertes de masse au cours de la pyrolyse, en accord avec les données rapportées pour les polysilazanes<sup>14-17</sup>. La première perte de masse, qui correspond principalement à la volatilisation d'espèces de faibles poids moléculaires (oligomères) et à la réticulation du précurseur par des réactions de transamination et de redistribution de liaisons<sup>14</sup>, se produit jusqu'à 250 °C. La polymérisation de groupements vinylics et les réactions d'hydrosilylation peuvent également participer à la réticulation ultérieure du polymère. Cependant, l'hydrogène est également identifié comme un sous-produit gazeux, très probablement en raison de réactions de déhydrocouplage entre les groupements SiH eux-mêmes ( $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{-Si-Si-} + \text{H}_2$ ) et entre les groupements SiH et NH ( $\text{Si-H} + \text{N-H} \rightarrow \text{-Si-N-} + \text{H}_2$ )<sup>17</sup>. Une seconde perte de masse se déroule entre 250 et 450 °C, ce qui est probablement dû à des réactions de transamination en raison de la présence de groupements NH qui élimine l'ammoniac. Le polymère est finalement converti en une céramique via une troisième perte de masse détectée entre 450 et 1000 °C, durant laquelle des réarrangements se produisent par formation de radicaux qui se recombinent par la suite. Le méthane est principalement identifié dans cette plage de température<sup>18</sup> en raison de la décomposition des groupements  $\text{SiCH}_3$  ou par clivage des liaisons  $\text{-C-C-}$ . Le PSZ est converti en une céramique de type Si-C-N avec une perte de masse de 36 %. Cependant, la décomposition de ce polymère se produit probablement par des mécanismes qui sont superposés plutôt que bien séparés.

L'ajout d'une faible quantité de bore dans le PSZ, conduisant aux échantillons **PSZB30** et **PSZB15**, suffit à une amélioration du rendement céramique d'environ 4 %, passant de 64 % (PSZ) à 68 % (**PSZB30**) et 68,2 % (**PSZB15**). En particulier, l'ajout de bore tend à diminuer la première perte de masse et par conséquent la perte d'oligomères de faibles poids moléculaires en dessous de 250 °C. Par exemple, les pertes de masses mesurées à 250 °C sont respectivement de 16,7 % (PSZ), 6% (**PSZB30**) et 7 % (**PSZB15**). Le rendement céramique s'améliore continuellement avec la diminution du rapport atomique Si/B jusqu'à 2,5, passant à 76 % pour l'échantillon **PSZB5**, 79 % pour l'échantillon **PSZB3,75** et enfin 82,5 % pour l'échantillon **PSZB2,5**. Si on va plus loin dans l'analyse des courbes ATG et DTG, on note que les pertes de masse en deux étapes des échantillons **PSZBX** ( $X = 2,5 \rightarrow 30$ ) s'accompagnent également du décalage de la température à laquelle la vitesse de la première perte de masse est maximale (1<sup>er</sup> signal) vers de plus faibles valeurs à mesure que la teneur en bore augmente passant de 305 °C (**PSZB30**) à 220 °C (**PSZB2,5**). Ceci indique que la température pour laquelle la réticulation est maximale diminue avec la diminution du rapport Si/B. Cette observation coïncide avec l'apparition des liaisons B-H par analyses IRTF pour des quantités de bore au-delà d'un rapport atomique Si/B de 5. Ces liaisons, présentant une réactivité latente, réagissent probablement dès les basses températures avec les fonctions NH présentes dans la structure moléculaire du précurseur, favorisant sa réticulation à plus faible

température à mesure que la quantité de bore augmente. L'analyse des gaz éliminés a été effectuée pour **PSZB3,75**. La Figure IV.8 reporte les rapports  $m/z$  des principales molécules chargées identifiées au cours des expériences ATG-spectrométrie de masse (MS) pour le polymère **PSZB3,75**. A l'image du copolymère **BmCPS5.3MA** étudié dans le chapitre précédent, les principaux gaz éliminés lors de la pyrolyse de **PSZB3,75** peuvent être attribués au dihydrogène ( $m/z=2$ ), au méthane ( $m/z=12, 13$  et  $15$ ), à l'ammoniac ( $m/z=17$ ) et à l'éthane/éthylène ( $m/z=25, 26$  et  $27$ ). La première perte de masse identifiée par ATG (Figure IV.7, a)) est associée à l'élimination d'oligomères de faibles masses moléculaires. L'analyse des espèces gazeuses a été effectuée seulement jusqu'à un rapport  $m/z$  de 50. Ces espèces ne sont pas visibles à travers l'analyse MS (Figure IV.8). L'élimination de dihydrogène ( $m/z=2$ ) et d'ammoniac ( $m/z=17$ ) en deçà de  $250\text{ °C}$  est toutefois confirmée, traduisant la réticulation du précurseur au travers des réactions de transamination ainsi que le déhydrocouplage des fonctions BH et NH. A partir de  $550\text{ °C}$ , la céramisation du matériau s'effectue par la libération de groupements organiques, et notamment de méthane, d'éthane ou encore d'éthylène associée à la rupture de liaisons C-C. La conversion polymère-céramique prend fin par la libération de dihydrogène.

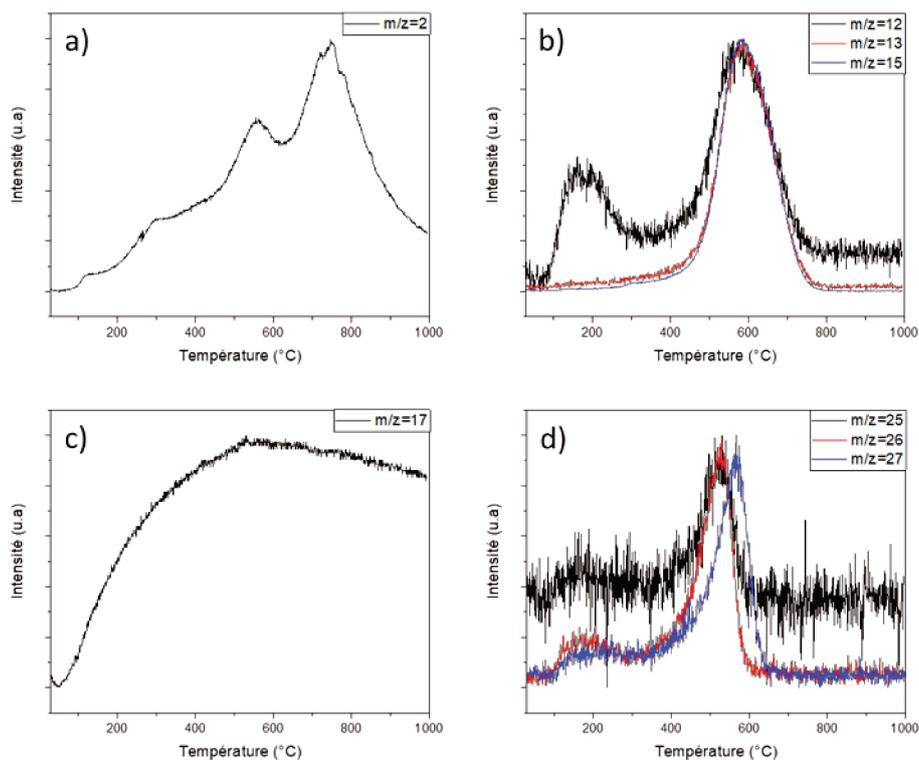


Figure IV.8. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du polymère **PSZB3,75**

Ces expériences d'ATG-MS ont été complétées par des analyses spectroscopiques (IRTF et RMN solide) réalisées sur des intermédiaires réactionnels isolés à différentes températures

entre 200 et 1000 °C afin de mieux comprendre les modifications structurales régissant la conversion polymère-céramique<sup>8</sup>. Cette étude a été entreprise sur des échantillons obtenus à partir du polymère **PSZB3,75**.

L'étude par spectroscopie infrarouge des intermédiaires réactionnels dérivés de **PSZB3,75** est présentée sur la Figure IV.9. Ils sont nommés en indiquant le 1<sup>er</sup> ( $T < 1000$  °C) voire les 2 ( $T \geq 1000$  °C) premiers chiffres de la température : par exemple, l'échantillon **PSZB3,75** chauffé à 200 °C se nomme **PSZB3,75\_2**.

Le spectre enregistré à 200 °C (**PSZB3,75\_2**) présente une forte réduction de la bande caractéristique des liaisons B-H présente à 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le même temps, les groupements comportant des liaisons C-H et Si-H semblent également être affectés par la température puisque l'intensité de leurs signaux respectifs décroît. Une nouvelle bande pouvant être attribuée à la déformation de N-H dans  $\text{NH}_2$  apparaît à 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Elle peut être la conséquence de la scission des chaînes Si-N-Si entraînant la réticulation du précurseur et la formation de groupements terminaux  $\text{NH}_2$ . Cette thèse semble affirmée par la diminution de la bande caractéristique des groupements Si-NH-Si à 1150  $\text{cm}^{-1}$  appuyée par l'élargissement de la bande d'absorption des liaisons N-H. La diminution de l'intensité des bandes relatives aux liaisons C-H aliphatiques associée avec celle de la bande d'absorption de B-C à 1180  $\text{cm}^{-1}$  tend à suggérer des réarrangements de l'environnement du bore dès 200 °C. L'étude du précurseur après augmentation de la température de traitement thermique à 450 °C (**PSZB3,75\_4**) résulte en l'atténuation de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons N-H et Si-H. Des réactions de déhydrocouplage ont lieu avant 450 °C comme en atteste la diminution de la bande d'absorption à 899  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorptions autour de 2860  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$  commencent à être atténuées. Celles-ci sont attribuées aux groupements  $\text{CH}_x$  qui commencent à se décomposer. A ces mêmes températures, l'analyse des gaz (Figure IV.8), nous permet de constater la perte de différents composés organiques, dont du méthane ( $m/z=15$ ) et de l'éthane/éthylène ( $m/z=25, 26$  et  $27$ ). Suite au traitement à 700 °C sous azote (**PSZB3,75\_7**), l'étape de minéralisation du matériau au travers la scission de liaisons Si-C est presque totale avec la disparition de la bande attribuée aux unités Si- $\text{CH}_3$ . Le spectre enregistré à 1000 °C (**PSZB3,75\_10**) est très proche de celui à 700 °C. Deux signaux très larges attestant du caractère amorphe de la céramique sont remarqués. La céramique présente un mélange de SiC et de SiN probablement associé à  $\text{BC}_x\text{N}_y$ .

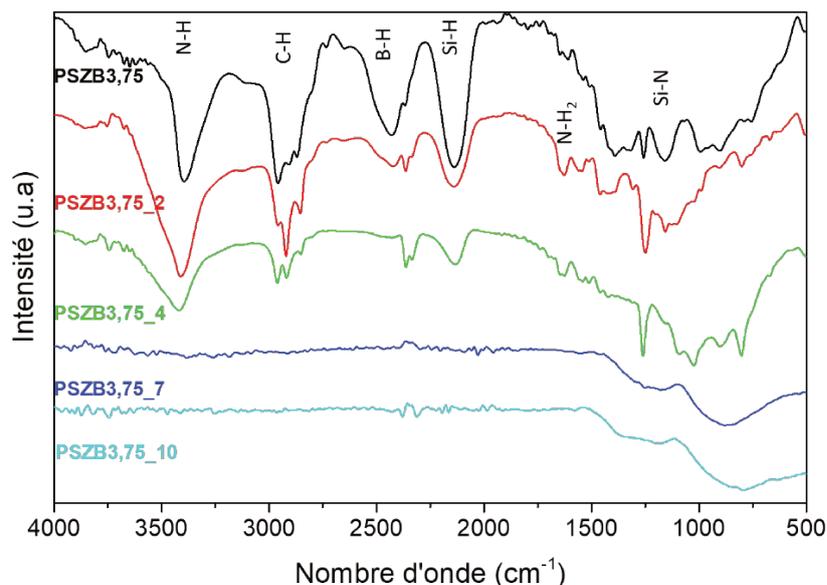


Figure IV.9. Spectres IRTF de l'échantillon **PSZB3,75** pyrolysé à différentes températures sous azote

Afin de mieux comprendre l'évolution de la structure chimique au cours de la pyrolyse de **PSZB3,75**, une étude par RMN solide autour du bore, du carbone et du silicium a été entreprise. La Figure IV.10 représente les spectres obtenus par RMN du bore ( $^{11}\text{B}$ ) par rotation à l'angle magique enregistrés à 11,6 T entre **PSZB3,75** et **PSZB3,75\_10**. Le spectre de **PSZB3,75** a déjà été détaillé Figure IV.3. La simulation discutée pour **PSZB3,75** est toujours en adéquation avec les résultats expérimentaux pour **PSZB3,75\_2** où il est cependant observée une baisse de l'intensité du signal à 28,5 ppm associée à une augmentation de ceux à 19 ppm et 23 ppm. Cela peut s'expliquer par la scission des liaisons B-H, assimilées aux unités  $\text{BN}_2\text{H}$  qui pourraient former des unités  $\text{BN}_3$  par réactions avec des groupements amines. L'augmentation de la température mène à l'apparition d'un signal centré à 33,4 ppm pouvant être relié à la perte d'unités  $\text{BC}_2\text{N}$  qui pourraient réagir avec l'azote conduisant à des unités  $\text{BN}_2\text{C}$  puis  $\text{BN}_3$  jusqu'à la céramisation du matériau pour laquelle le bore est principalement associés à ces unités de types  $\text{BN}_2\text{C}/\text{BN}_3$ . La déconvolution des pics et la simulation du signal conduisent à confirmer le caractère prédominant de ces unités dans la céramique amorphe (1000 °C, **PSZB3,75\_10**) avec une distribution d'unités  $\text{BC}_2\text{N}$  de 9 % contre 38 % et 53 % respectivement pour les unités  $\text{BN}_2\text{C}$  et  $\text{BN}_3$ .

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS sont reportés sur la Figure IV.11 pour **PSZB3,75** à différentes températures intermédiaires d'une pyrolyse sous azote. Entre la température ambiante et 200 °C (**PSZB3,75\_2**), il n'y a pas de différence majeure dans les spectres. Seul un décalage du pic principal à -20 ppm attribué aux unités  $\text{SiHCN}_2$  est remarqué et peut être dû au changement d'environnement des proches voisins du silicium ; l'azote et le carbone.

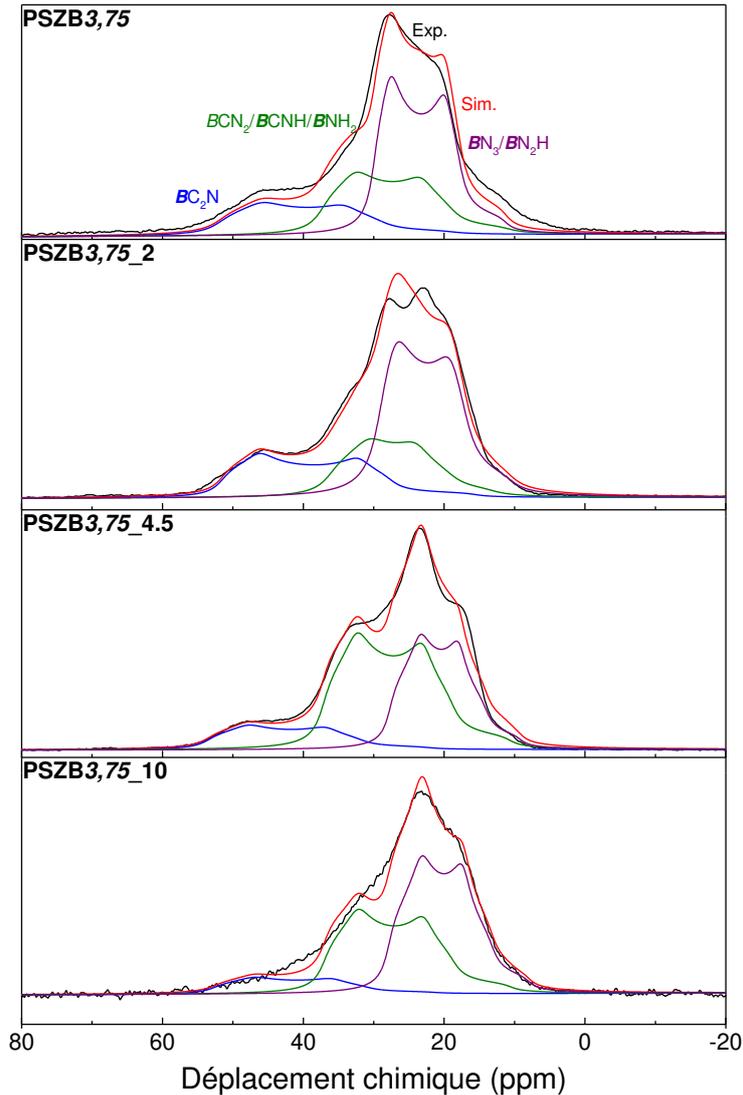


Figure IV.10. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  MAS expérimentaux et simulés pour les intermédiaires de pyrolyse de **PSZB3,75** à 11,6 T

L'augmentation de la température à 450 °C (**PSZB3,75\_4**) conduit à une disparition du pic centré à -30 ppm attribué à l'environnement  $\text{SiN}_3\text{C}$  et un élargissement du pic principal confirmant la formation de  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ . L'enrichissement en carbone autour de l'atome de silicium est en accord avec l'appauvrissement en carbone du bore montré précédemment. L'augmentation de la température de traitement à 700 °C (**PSZB3,75\_7**) conduit à un pic large typique d'une céramique amorphe consistant à des unités de type  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ). Aucun changement n'est constaté entre 700 °C (**PSZB3,75\_7**) et 1000 °C (**PSZB3,75\_10**).

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS des intermédiaires de pyrolyses de **PSZB3,75** sont présentés sur la Figure IV.12. L'augmentation de la température de l'ambiante jusqu'à 450 °C (**PSZB3,75\_4**) semble intensifier le signal situé entre 15 ppm et 10 ppm.

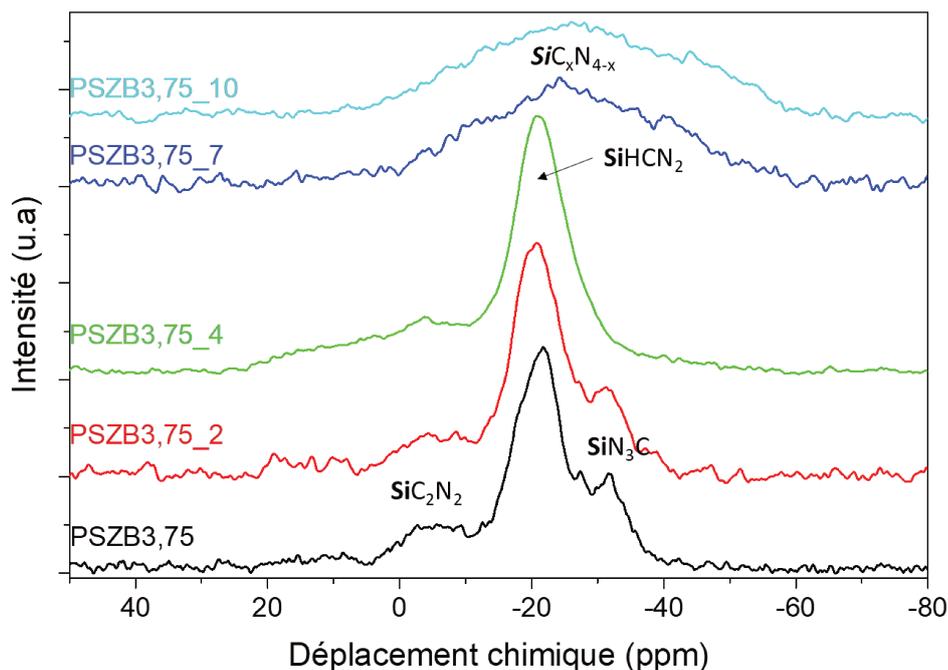


Figure IV.11. Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS expérimentaux pour les intermédiaires de pyrolyse de **PSZB3,75**

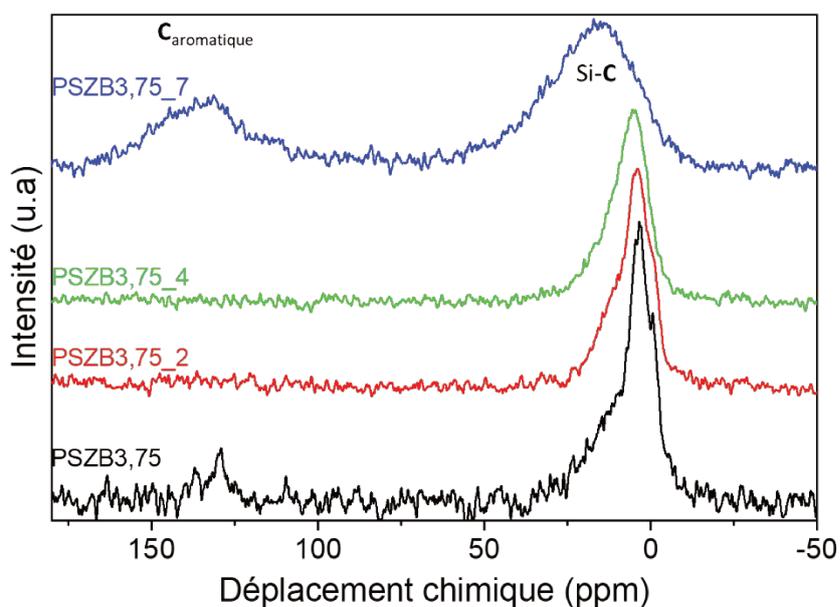


Figure IV.12. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS expérimentaux pour les intermédiaires de pyrolyse de **PSZB3,75**

Cette évolution est probablement due à la formation de liaisons Si-C par interaction entre du carbone et du silicium dont l'environnement s'enrichi en carbone au détriment de celui du bore. Après traitement thermique à 700 °C (**PSZB3,75\_7**), le spectre change de manière significative avec un pic large entre 50 ppm et -10 ppm assimilés à la présence de multiples unités telles Si-C mais également C-N qui donneraient un signal autour de 30 ppm. Un signal large apparaît vers 130 ppm attribué à des carbones de type  $\text{sp}^2$  indiquant la formation de carbone aromatique polycyclique. Nous n'avons pas pu analyser le matériau à 1000 °C

(**PSZB3,75\_10**) en raison de sa structure amorphe et de l'absence de groupements hydrogénés dans le matériau.

De ces différentes études, il en ressort que l'addition de bore dans la structure moléculaire du Durazane® 1800 induit une évolution de son degré de réticulation qui affecte son état physique et son comportement durant la pyrolyse. Le bore qui crée des ponts entre des chaînes carbonées et des liaisons avec l'azote limite le départ d'oligomères de faibles masses moléculaires, augmentant de manière sensible le rendement céramique des polymères. Les réactions (transamination, déhydrogénation, radicalaires, condensation, ...) mises en jeu au cours de la pyrolyse à 1000 °C conduisent à la formation de céramiques qui se composent d'unités  $BC_xN_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ , majoritairement  $BN_3$ ), et  $SiC_xN_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) accompagnées de carbone de type  $sp^2$  (détecté dans l'échantillon obtenu à 700 °C par RMN  $^{13}C$ ). La suite de l'étude va consister à analyser le comportement des céramiques élaborées à 1000 °C jusqu'à 1800 °C.

## II.2. Étude du comportement à haute température (1000 → 1800 °C)

Les céramiques préparées à 1000 °C ont été caractérisées en détail et l'évolution de leur composition chimique ainsi que de leur structure a été suivie par analyses élémentaires, diffraction des rayons-X (DRX), spectroscopie Raman et des observations en microscopie ont été réalisées sur des échantillons isolés à haute température.

### II.2.1. Analyse élémentaire des matériaux isolés entre 1000 et 1800 °C

Afin de déterminer la composition des céramiques préparées à 1000 °C, une analyse élémentaire de ces poudres céramiques a été effectuée par microsonde de Castaing et pour certaines d'entre-elles par Analyse Dispersive en Énergie (MEB-EDX) (Tableau IV.3). Les valeurs obtenues par EDX (marquées d'un \*) sont moyennées à partir de 3 pointés de composition. La première remarque pouvant être tirée des analyses élémentaires est, à une même température, l'augmentation du taux de bore, de carbone et d'azote avec la diminution du rapport atomique Si/B indiquant, comme démontré par spectroscopie RMN, la formation d'unités  $BC_xN_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) et l'augmentation de leur proportion dans le matériau avec la diminution du rapport Si/B. Il faut toutefois noter qu'à partir d'un rapport Si/B = 5, cette augmentation, pour le taux d'azote, tend à ralentir. L'ensemble des matériaux apparaît stable entre 1000 °C et 1400 °C, avec de faibles fluctuations dans leur composition chimique et des rapports Si/B qui coïncident avec ceux fixés au niveau du polymère.

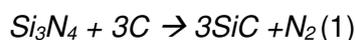
Comme il l'est attendu pour les céramiques de type Si-C-N (**PSZ\_T** avec T = 10, 14, 16 et 18), la teneur en azote décroît fortement entre 1400 °C et 1600 °C, passant respectivement de 27,7 m% à 7,3 m% entre **PSZ\_14** et **PSZ\_16**.

Tableau IV.3. Analyse élémentaire des céramiques dérivées de **PSZBX** (X= 15, 5, 3,75 et 2,5) et traitées à différentes températures entre 1000 et 1800 °C.

Échantillon	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Composition chimique
<b>PSZ_10</b>	56,8	-	18,0	25,2	0,0	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.0</sub> C <sub>2.2</sub> N <sub>2.7</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZ_14</b>	56,1	-	15,8	27,7	0,3	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.0</sub> C <sub>2.0</sub> N <sub>3.0</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZ_16</b>	52,4	-	36,8	7,3	3,6	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.0</sub> C <sub>4.9</sub> N <sub>0.8</sub> O <sub>0.4</sub>
<b>PSZ_18*</b>	70,1	-	21,2	8,0	0,7	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.0</sub> C <sub>2.1</sub> N <sub>0.7</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB15_10</b>	49,9	0,8	20,0	28,7	0,7	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.1</sub> C <sub>2.8</sub> N <sub>3.5</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB15_14</b>	48,7	0,8	21,4	28,3	0,8	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.1</sub> C <sub>3.1</sub> N <sub>3.5</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB15_16</b>	53,0	1,4	18,7	26,5	0,4	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.2</sub> C <sub>2.5</sub> N <sub>3.0</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZB15_18*</b>	52,5	16,5	19,3	10,0	1,8	Si <sub>3.0</sub> B <sub>2.4</sub> C <sub>2.6</sub> N <sub>1.1</sub> O <sub>0.2</sub>
<b>PSZB5_10</b>	44,9	5,0	21,0	28,6	0,5	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.9</sub> C <sub>3.3</sub> N <sub>3.8</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB5_14</b>	45,0	4,8	22,0	27,5	0,8	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.8</sub> C <sub>3.4</sub> N <sub>3.7</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB5_16</b>	50,0	3,3	19,2	27,2	0,4	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.5</sub> C <sub>2.7</sub> N <sub>3.3</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZB5_18*</b>	67,9	4,6	25,4	1,8	0,2	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.5</sub> C <sub>2.6</sub> N <sub>0.2</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZB3,75_14*</b>	54,1	5,4	19,2	18,4	2,9	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.8</sub> C <sub>2.5</sub> N <sub>2.0</sub> O <sub>0.3</sub>
<b>PSZB3,75_18*</b>	47,6	7,1	26,1	13,2	6,1	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.2</sub> C <sub>3.8</sub> N <sub>1.7</sub> O <sub>0.7</sub>
<b>PSZB2,5_10</b>	41,6	9,0	22,6	26,4	0,5	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.7</sub> C <sub>3.8</sub> N <sub>3.8</sub> O <sub>0.1</sub>
<b>PSZB2,5_14</b>	42,6	8,9	22,0	26,0	0,4	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.6</sub> C <sub>3.6</sub> N <sub>3.7</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZB2,5_16</b>	48,0	5,5	21,2	24,9	0,4	Si <sub>3.0</sub> B <sub>0.9</sub> C <sub>3.1</sub> N <sub>3.1</sub> O <sub>0.0</sub>
<b>PSZB2,5_18*</b>	48,2	10,0	31,0	8,6	2,2	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.6</sub> C <sub>4.5</sub> N <sub>1.1</sub> O <sub>0.2</sub>

\* Mesuré par EDX

Ceci peut s'expliquer par la réduction carbothermale du nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en présence de carbone libre menant à la formation de carbure de silicium (SiC) associée à un dégagement de diazote (N<sub>2</sub>) selon l'équation (1)<sup>19</sup> (explications données dans le chapitre 3).



L'incorporation de bore au sein de la céramique permet en général de limiter cette diminution de la teneur en azote des matériaux après traitement thermique à 1600 °C indiquant que celui-ci tend à stabiliser la céramique Si-C-N en température par formation d'unités BC<sub>x</sub>N<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 2). Après traitement thermique à 1800 °C, peu de différences sont observées entre les matériaux ; ils semblent que ceux-ci se décomposent de la même façon quelle que soit la proportion de l'élément bore. Il faut néanmoins mentionner que les compositions de ces matériaux ont été déterminées par EDX qui reste une technique moins fiable pour les éléments légers tels que B, C et N. Il faut également préciser que nous n'avons pas déterminé la proportion massique de chaque phase étant donné que le silicium et le bore semblent être liés à la fois à l'azote et au carbone. Afin de comprendre le comportement de ces matériaux, nous avons isolé certains des échantillons précédemment étudiés à 1400 et 1800 °C pour une caractérisation structurale.

## II.2.2. Caractérisation structurale des matériaux isolés entre 1000 et 1800 °C

### II.2.2.1. RMN solide

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  a été entreprise sur les échantillons **PSZB15**, **PSZB3,75** et **PSZB2,5** après des traitements thermiques sous azote à 1400 °C (**PSZB15\_14**, **PSZB3,75\_14**, **PSZB2,5\_14**) et 1800 °C (**PSZB15\_18**, **PSZB3,75\_18**, **PSZB2,5\_18**). Les résultats sont présentés sur la Figure IV.13.

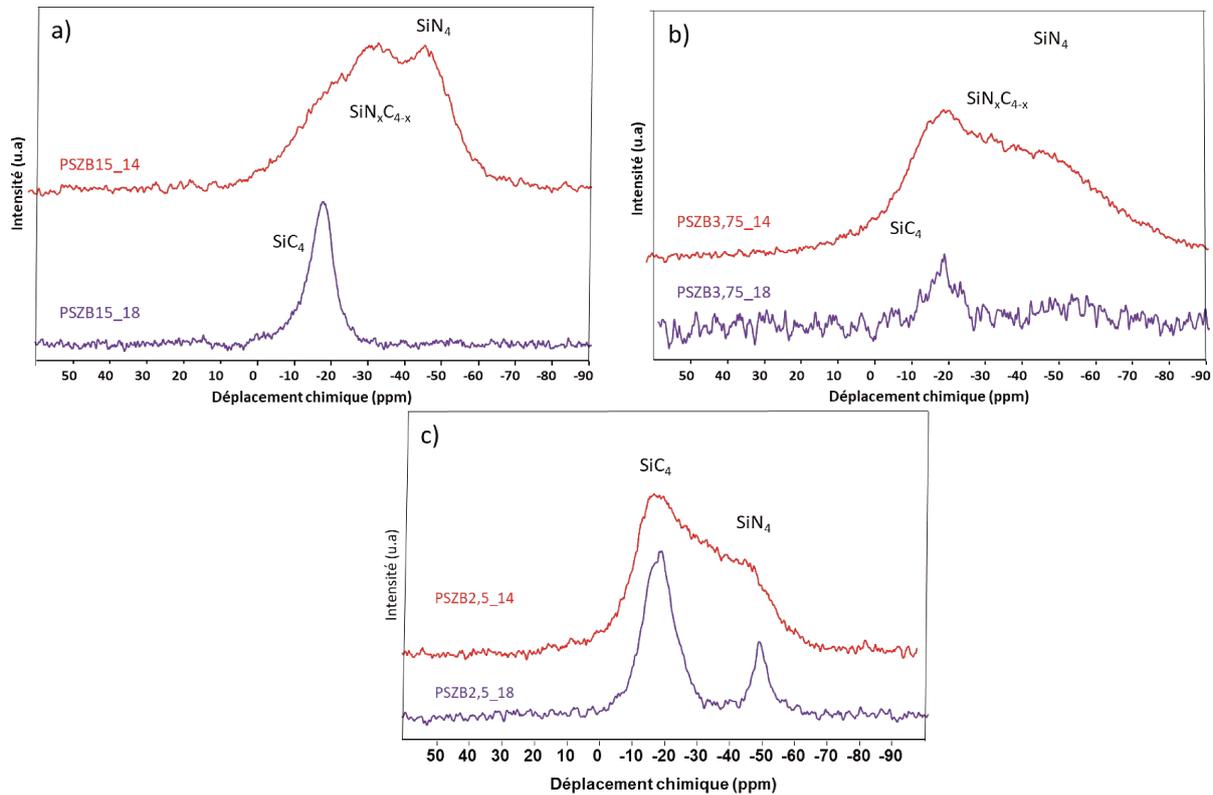


Figure IV.13. Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des céramiques dérivées de a) **PSZB15**, b) **PSZB3,75** et c) **PSZB2,5** traitées à 1400 et 1800 °C

Comme vu précédemment avec les céramiques dérivées de l'échantillon **PSZB3,75**, les échantillons obtenus à 1000 °C présentait un signal très large typique d'une céramique amorphe présentant des unités de type  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ). L'augmentation de la température jusqu'à 1400 °C (**PSZB3,75\_14**) tend à scinder ce signal pour tendre vers deux signaux plus marqués attribués à des atomes de silicium organisés au travers d'unités  $\text{SiC}_4$  et  $\text{SiN}_4$ , avec une prévalence des premières unités d'autant plus importante que le rapport atomique Si/B est faible (fort taux de bore). Un traitement thermique à 1800 °C entraîne une évolution nette vers les unités  $\text{SiC}_4$  dans chacune des céramiques et par conséquent une réduction drastique des liaisons Si-N au profit de Si-C. Seul l'échantillon **PSZB2,5\_18** conserve des unités  $\text{SiN}_4$  confirmant que l'ajout d'une grande proportion de bore limite la carboréduction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La RMN solide autour du bore ( $^{11}\text{B}$ ) a été réalisée sur les échantillons **PSZB15\_14**, **PSZB3,75\_14**, **PSZB3,75\_18** et **PSZB2,5\_18**, dont les spectres sont présentés sur la Figure IV.14.

L'échantillon **PSZB15\_14** présente une distribution d'unités  $BN_2C$  et  $BN_3$  avec une persistance des environnements  $BC_2N$ . Au contraire, **PSZB3,75\_14** représente une céramique avec une distribution d'unités  $BN_2C$  et  $BN_3$  et voit donc disparaître les unités  $BC_2N$  présentes dans l'échantillon isolé à 1000 °C (**PSZB3,75\_10**) montrant que l'environnement autour du bore évolue entre 1000 et 1400 °C alors que les analyses élémentaires mettaient en lumière la bonne stabilité de la composition chimique dans cette gamme de température.

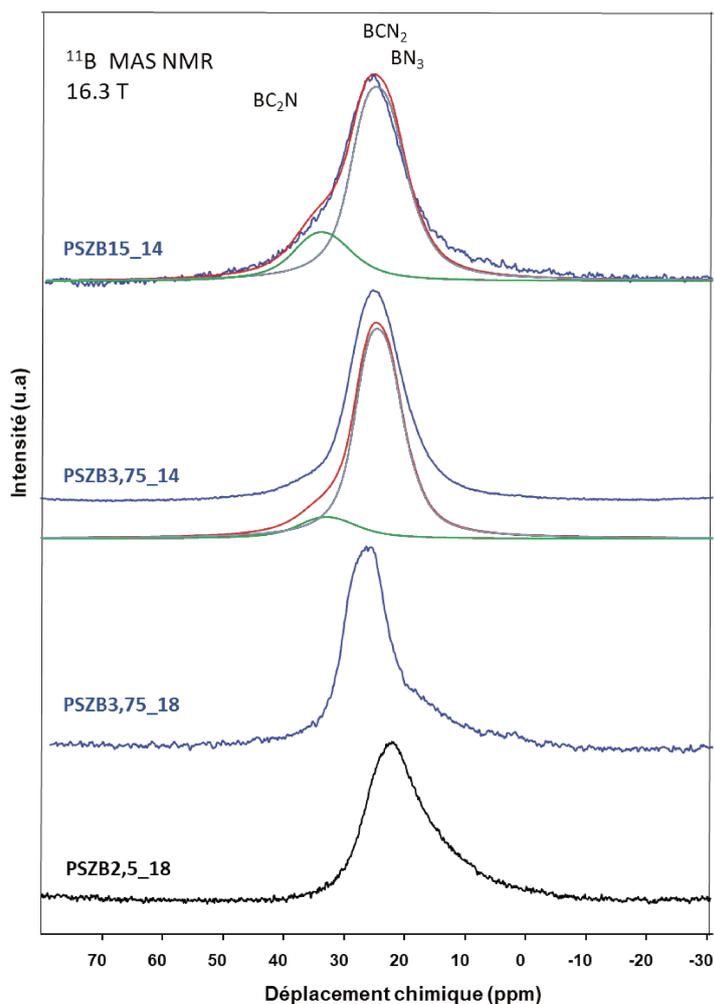


Figure IV.14. Spectres RMN MAS  $^{11}B$  à 16 T des céramiques dérivées de **PSZB3,75** et **PSZB2,5** traitées à 1400 °C et 1800 °C

En considérant que l'environnement autour du silicium évolue aussi dans cette gamme de température et semble s'enrichir en carbone, on peut conclure que des réarrangements structuraux consistant en un enrichissement en carbone du Si concomitant à un appauvrissement en carbone du bore s'opèrent entre 1000 et 1400 °C. Ce phénomène semble d'autant plus marqué que le rapport atomique Si/B est faible, avec une différence nette de la part des unités  $BC_2N$  entre **PSZB3,75\_14** et **PSZB15\_14**. Ces résultats sont en accord avec la RMN  $^{29}Si$  présentée précédemment. L'augmentation de la température à 1800 °C

(**PSZB3,75\_18** et **PSZB2,5\_18**) confirme cette tendance puisqu'elle conduit à des unités  $\text{BN}_3$ . Afin d'enrichir nos connaissances sur le comportement de ces matériaux à haute température, nous avons suivi l'évolution structurale de ceux-ci par diffraction des rayons-X (DRX).

### II.2.2.2. Diffraction des rayons X

Pour être cohérent avec la RMN solide, nous avons d'abord étudié les échantillons dérivés du polymère **PSZB15** et traités à 1000 °C (**PSZB15\_10**) et 1800 °C (**PSZB15\_18**) (Figure IV.15). Ensuite, et ceci pour avoir une vue complète de l'évolution structurale des matériaux présentés dans ce chapitre, nous présentons l'évolution structurale de la céramique Si-C-N dérivée du Durazane® 1800 (**PSZ**) (Figure IV.16) avant de suivre l'évolution structurale des céramiques dérivées des polymères **PSZB30** et **PSZB2,5** (respectivement Figure IV.17 et Figure IV.18).

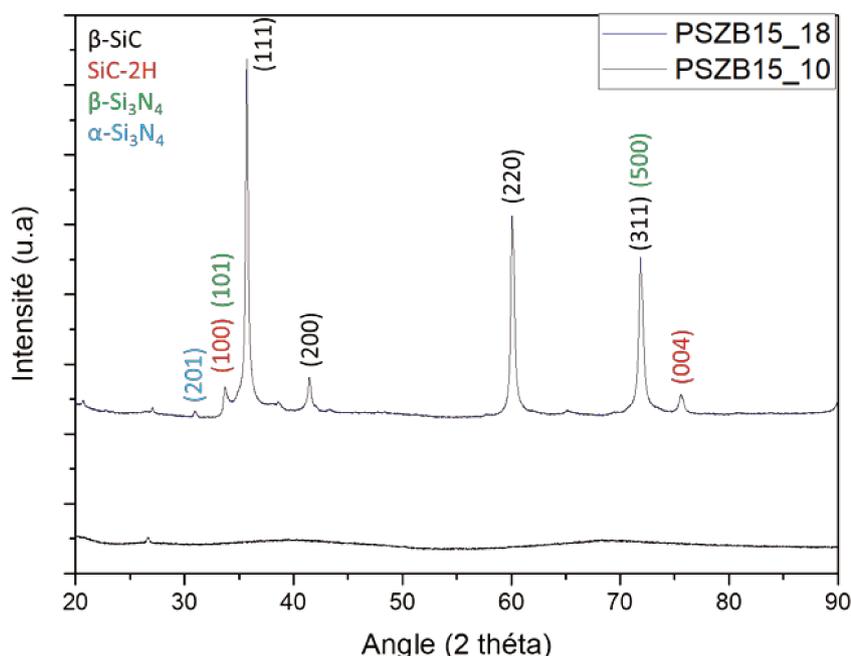


Figure IV.15. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du **PSZB15** et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C

Les diffractogrammes obtenus pour **PSZB15\_10** et **PSZB15\_18** (Figure IV.15) permettent de constater l'évolution d'un matériau amorphe après pyrolyse à 1000 °C jusqu'à une céramique cristallisée après traitement thermique à 1800 °C sous azote. La phase majoritaire dans **PSZB15\_18** semble être le  $\beta$ -SiC avec les pics de diffraction caractéristiques à 35,6° (111), 41,3° (200), 60,0° (220) et 71,8° (311) (PDF : 04-008-2393). La présence de différents polytypes de carbure de silicium, et notamment 2H, est repéré à 33,6° et 75,5° (PDF : 04-010-5696). La présence de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est possible, notamment de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  à 31,0° (PDF : 04-055-5074) et  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  à 33,7° et 71,8° dont les pics se chevauchent avec ceux du SiC (PDF : 00-033-1160). Néanmoins, la RMN solide autour des atomes de silicium (Figure IV.13,a) concluait en l'organisation exclusive au travers d'unités  $\text{SiC}_4$ . Dès lors, il apparaît que **PSZB15** évolue très majoritairement vers une structure de type  $\beta$ -SiC après traitement thermique à 1800 °C sous

azote. La formule de Scherrer a été appliquée sur le pic de diffraction à  $60,0^\circ$  associé au  $\beta$ -SiC (220). Il en ressort une taille de cristallites de l'ordre de 24 nm. Intéressons-nous à la comparaison du comportement de ces céramiques avec celles dérivées du **PSZ** tout d'abord (Figure IV.16). La présence de pics très diffus dans le diffractogramme RX de l'échantillon **PSZ\_10** rend compte de sa structure amorphe qui est conservée jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  (**PSZ\_15**). A partir de  $1600^\circ\text{C}$  (**PSZ\_16**), des pics correspondant aux phases  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\beta$ -SiC apparaissent (fichiers PDF 04-055-5074 et 04-008-2393). L'augmentation de la température au-dessus de  $1600^\circ\text{C}$  (**PSZ\_17** et **PSZ\_18**) s'accompagne d'une organisation à plus grande échelle de la phase  $\beta$ -SiC et les pics à  $2\theta = 33,5^\circ$  et  $35^\circ$  traduisent la présence d'autres polytypes du SiC tels que la phase  $\alpha$ -SiC (fichiers PDF 00-029-1126 et 00-029-1127). Les pics du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s'estompent à  $1700^\circ\text{C}$  (**PSZ\_17**) et la structure évolue vers du  $\beta$ -SiC à  $1800^\circ\text{C}$  (**PSZ\_18**) du fait des réactions de carboréduction en présence de carbone libre.

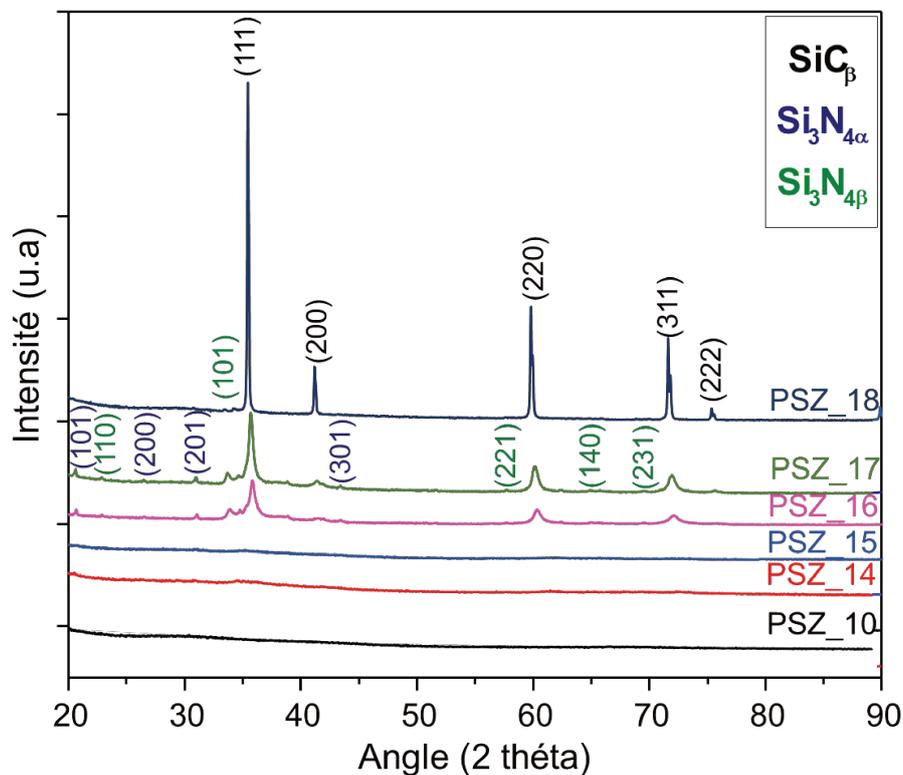


Figure IV.16. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du **PSZ** et obtenus par traitements thermiques sous azote entre  $1000$  et  $1800^\circ\text{C}$

La formule de Scherrer appliquée sur le pic de diffraction à  $60,0^\circ$  associé au  $\beta$ -SiC (220) sur l'échantillon **PSZ\_18** permet de déterminer une taille des cristallites de l'ordre de 73 nm qui est bien supérieure à celle calculée sur l'échantillon **PSZB15\_18** (24 nm). Ainsi, l'incorporation de bore permet d'inhiber la cristallisation de SiC. Pour être convaincu de l'effet du bore sur la limitation de la cinétique, la DRX a par la suite été mise en œuvre sur les céramiques Si-B-C-N dérivées des polymères **PSZB30** (Figure IV.17) et **PSZB2,5** (Figure IV.18).

Quelle que soit la teneur en bore au sein de leur structure chimique, les céramiques sont amorphes après pyrolyse à 1400 °C (**PSZB30\_14** et **PSZ2,5\_14**). Au-dessus d'une température de traitement thermique de 1400 °C, les diffractogrammes présentent une évolution structurale qui dépend de la composition chimique du matériau considéré.

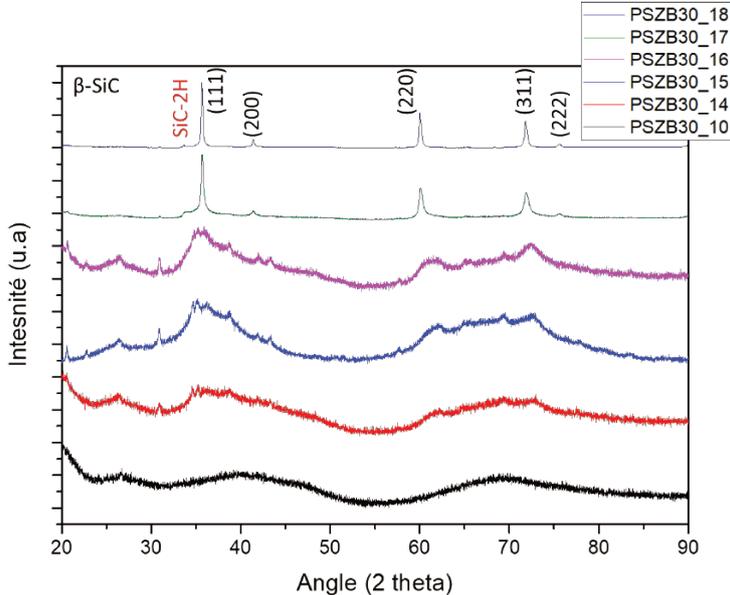


Figure IV.17. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du **PSZB30** et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C

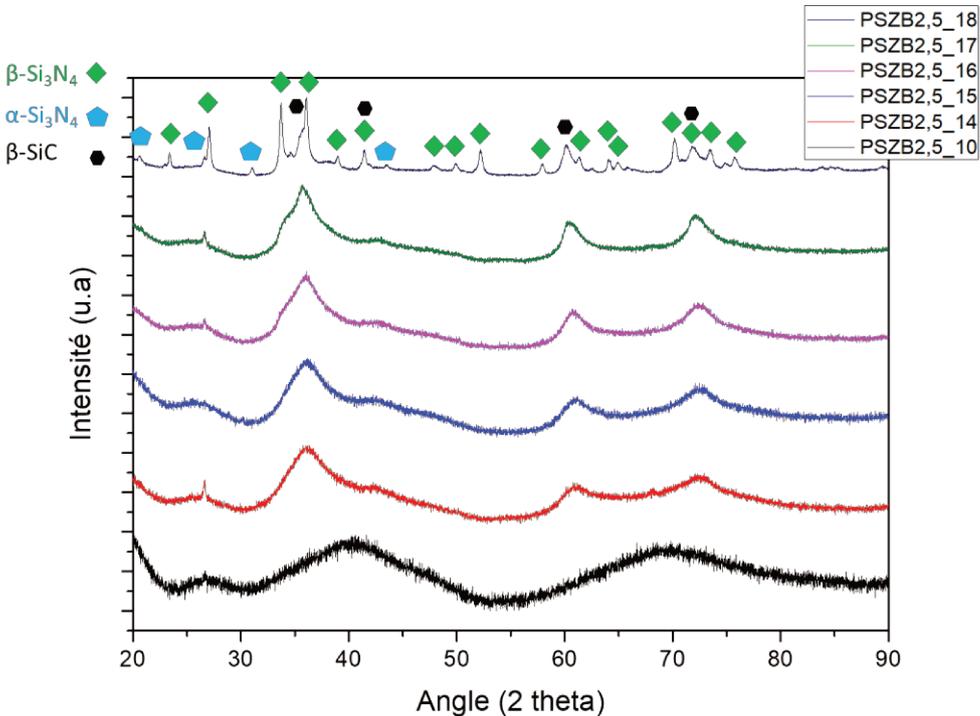


Figure IV.18. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du **PSZB2,5** et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C

Pour l'échantillon présentant un rapport atomique Si/B de 30 (Figure IV.17), et à l'image de ce qui a pu être constaté sur la céramique dérivée de **PSZ**, une nucléation de nitrure et de carbure de silicium a lieu dès 1500 °C (**PSZB30\_15**). La poursuite des traitements thermiques à 1600 °C (**PSZB30\_16**) tend à organiser la phase de  $\beta$ -SiC qui devient largement majoritaire à 1800 °C, accompagnée toutefois de pics caractéristiques d'autres polytypes de carbure de silicium (2H, 4H...). Les phases de nitrure de silicium, qui ont commencé à nucléer à 1500 °C et dont la cristallisation est visible à 1600 °C et 1700 °C, ne sont plus présentes après un traitement thermique à 1800 °C. L'évolution structurale de ce matériau est donc assez proche de celle de la céramique dérivée du **PSZ**. La formule de Scherrer a permis de remonter à une taille de cristallites de l'ordre de 49 nm pour le  $\beta$ -SiC (220) pour l'échantillon **PSZB30\_18** (pic de diffraction à 60,0°,  $\beta$ -SiC (220)) ce qui démontre ici que le bore semble ralentir les cinétiques de cristallisation du SiC, y compris pour de faibles teneurs. La céramique issue de **PSZB2,5** (Figure IV.18) évolue différemment à haute température. Elle conserve sa structure amorphe jusqu'à 1600 °C, température pour laquelle une nucléation de phases SiC est détectée. Assez peu d'évolutions sont notées entre 1600 °C (**PSZB2,5\_16**) et 1700 °C (**PSZB2,5\_17**). L'augmentation de la température à 1800 °C (**PSZB2,5\_18**) a pour effet d'augmenter le degré de cristallisation de la céramique et on peut en particulier identifier le  $\beta$ -SiC. Parallèlement les phases de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont identifiées. Les nombreux pics de diffraction qui se chevauchent rendent l'estimation de la taille des cristallites trop délicate mais le matériau reste sensiblement moins cristallisé que les autres. Parmi les pics de diffraction du nitrure de silicium dans **PSZB2,5\_18**, nous pouvons retrouver les contributions du  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF : 00-033-1160) à 23,4° (110), 27,1° (200), 33,7° (101), 36,0° (210), 39,0° (111), 41,4° (201), 47,7° (220), 49,9° (130), 52,2° (301), 57,9° (221), 61,3° (230), 64,1° (002), 64,9° (140), 65,8° (102), 70,1° (231), 71,8° (500), 73,4° (411), 74,9° (330) et 75,7° (212). Les contributions de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (PDF : 04-055-5074) se retrouvent quant à elles à 20,6° (101), 26,6° (200), 31,0° (201), 34,6° (102), 43,6° (301) et 62,5° (321). Il faut noter ici la présence d'un pic à  $2\theta \sim 26,5^\circ$  qui pourrait être dû à la diffraction des plans (002) du carbone sp<sup>2</sup> voire du nitrure de bore (BN). Les analyses élémentaires avaient montré que le taux de carbone augmentait avec la diminution du rapport Si/B ce qui pourrait indiquer une augmentation de la teneur en carbone libre dans le matériau avec la diminution du rapport Si/B.

Nous avons ensuite comparé à une même température – 1800 °C - les diffractogrammes RX des céramiques dérivées des polymères **PSZ**, **PSZB30**, **PSZB15**, **PSZB5**, **PSZB3,75** et **PSZB2,5** (Figure IV.19) afin de mettre en lumière l'effet du bore sur la cristallinité des matériaux. On voit nettement l'influence de l'élément bore sur la cristallinité de la céramique Si-B-C-N. Alors que les céramiques avec le plus haut taux de bore représentent des

composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}/\text{BN}/\text{C}$ , les céramiques avec le plus faible taux de bore s'apparentent plutôt à des composites  $\text{SiC}/\text{B}(\text{C})\text{N}/\text{C}$ .

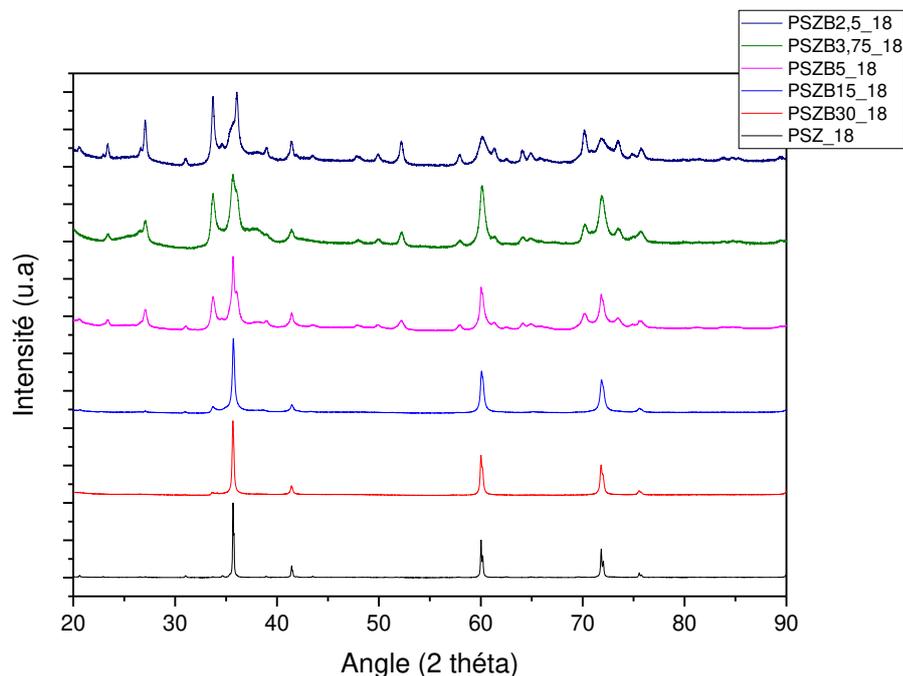


Figure IV.19. Diffractogrammes des rayons-X des céramiques dérivées des polymères **PSZ**, **PSZB30**, **PSZB15**, **PSZB5**, **PSZB3,75** et **PSZB2,5** et traitées à 1800 °C sous azote

### II.2.2.3. Spectroscopie Raman

Comme pour la DRX, nous avons d'abord étudié les échantillons dérivés du polymère **PSZB15** et traités à 1400 °C (**PSZB15\_14**) et 1800 °C (**PSZB15\_18**) par spectroscopie Raman (Figure IV.20). Ensuite, nous présentons l'évolution spectrale de la céramique Si-C-N dérivée du Durazane® 1800 (**PSZ**) (Figure IV.21) avant de suivre l'évolution structurale des céramiques dérivées des polymères **PSZB30** (Figure IV.23), **PSZB2,5** (Figure IV.24) et **PSZB3,75** (Figure IV.25).

Comme déjà mentionné dans le chapitre 3, la spectroscopie Raman est une technique de choix pour suivre l'évolution du carbone libre en fonction de la température de traitement thermique. Le carbone libre se distingue principalement par deux signaux aux alentours de  $1315\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement à ses modes de vibrations D et G<sup>20-22</sup>. Les spectres Raman des céramiques dérivées de **PSZB15** sont présentés Figure IV.20. La forte luminescence de cet échantillon ne nous a pas permis de présenter l'échantillon **PSZB15\_10**. Les bandes caractéristiques D et G du carbone libre sont identifiées après traitement thermique à 1400 °C sous azote (**PSZB15\_14**, Figure IV.20, a)). Il est à noter que ces signaux, très larges, recouvriraient la signature du nitrure de bore hexagonal à  $1366\text{ cm}^{-1}$ . La simulation de ces signaux expérimentaux ne permet pas d'affirmer la présence de  $\text{BN}^{23}$ . L'augmentation de la température à 1800 °C entraîne la suppression des bandes D et G du

carbone. Parallèlement, la présence d'un signal faible aux alentours de  $790\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.20, b)) est détectée dans **PSZB15\_18**. Celui-ci est associé à la présence d'une phase cristalline SiC, en accord avec les résultats de DRX et de spectroscopie RMN. Les réactions de carboréductions entre le carbone libre et le nitrure de silicium sont donc confirmées par spectroscopie Raman vers la formation de carbure de silicium cristallin à  $1800\text{ °C}$ .

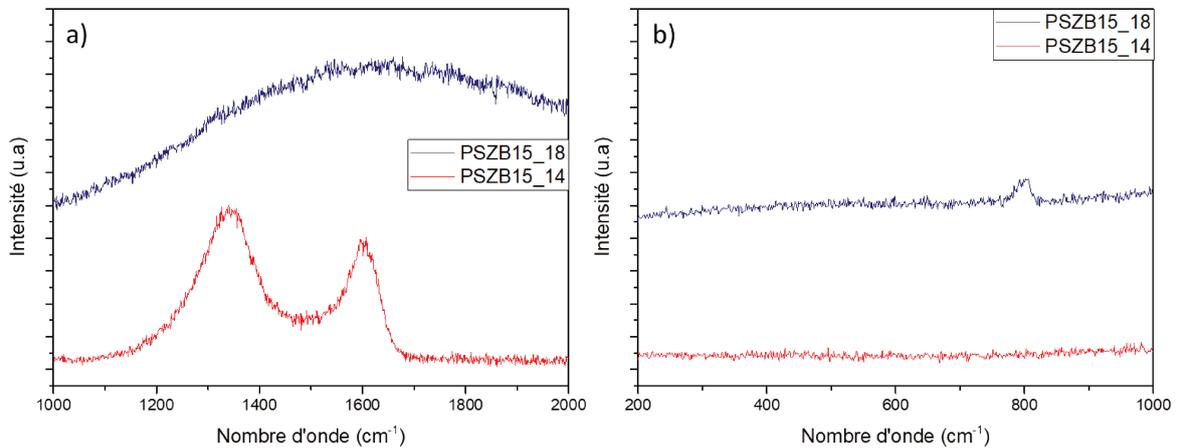


Figure IV.20. Spectres Raman des échantillons isolés à  $1400\text{ °C}$  (**PSZB15\_14**), et  $1800\text{ °C}$  (**PSZB15\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a)  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  et b)  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

Intéressons-nous à la comparaison du comportement de ces céramiques avec celles dérivées du **PSZ** (Figure IV.21). On peut noter une structuration du carbone libre entre  $1000\text{ °C}$  (**PSZ\_10**) et  $1400\text{ °C}$  (**PSZ\_14**), carbone libre qui tend à disparaître après traitement thermique à  $1800\text{ °C}$  (**PSZ\_18**) simultanément à l'apparition de deux bandes à  $804\text{ cm}^{-1}$  et  $972\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des bandes LO et TO de la phase  $\beta\text{-SiC}^{24}$  (Figure IV.21, b)). La bande aux alentours de  $1500\text{ cm}^{-1}$  dans **PSZ\_18** (Figure IV.21,a)) est attribuée aux vibrations de résonance de second ordre du  $\beta\text{-SiC}^{25}$ . Ces observations viennent ainsi confirmer les résultats obtenus à partir des études menées précédemment. Une céramique essentiellement composée d'une phase SiC est ainsi obtenue à  $1800\text{ °C}$ .

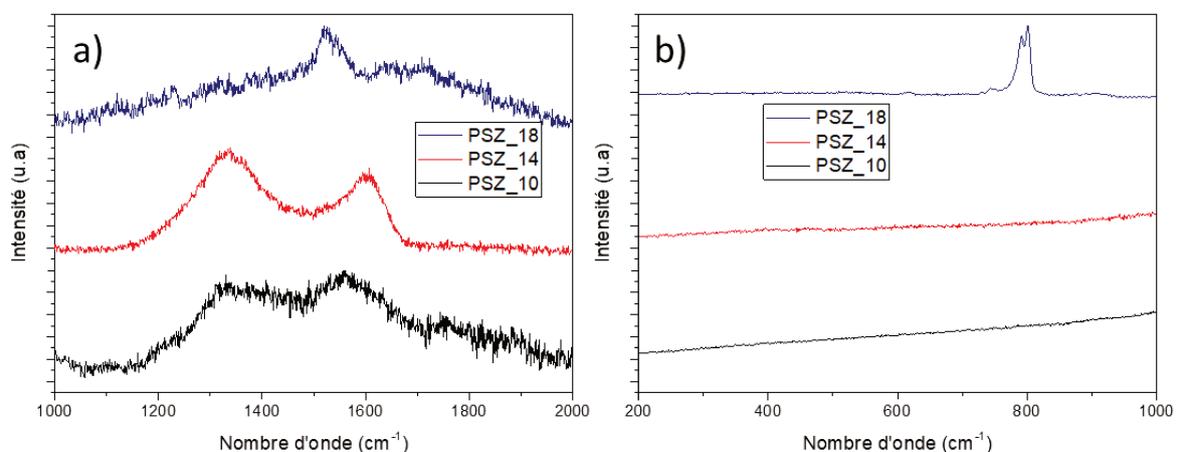


Figure IV.21. Spectres Raman des échantillons isolés à  $1000\text{ °C}$  (**PSZ\_10**),  $1400\text{ °C}$  (**PSZ\_14**), et  $1800\text{ °C}$  (**PSZ\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a)  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  et b)  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

Bien que les études Raman par pointés soient itérées sur trois zones différentes, les surfaces analysées restent trop étroites pour en tirer une quelconque conclusion sur l'homogénéité de la distribution du carbone libre dans la céramique Si-C-N dérivée du **PSZ**. En effet, l'obtention d'une céramique essentiellement composée de SiC semble indiquer une très bonne réactivité entre le carbone libre et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nous avons réalisé des cartographies par spectroscopie Raman sur l'échantillon **PSZ\_10** afin de s'assurer de la bonne distribution du carbone libre au sein de la structure amorphe. Cette méthode trouve néanmoins ses limites dans le fait que la surface d'étude doit être suffisamment lisse pour que le focus opéré par le microscope reste le même en tout point. Les valeurs des rapports  $I_D/I_G$  obtenues pour **PSZ\_10** (Figure IV.22) présentent une bonne homogénéité sur l'ensemble de la surface.

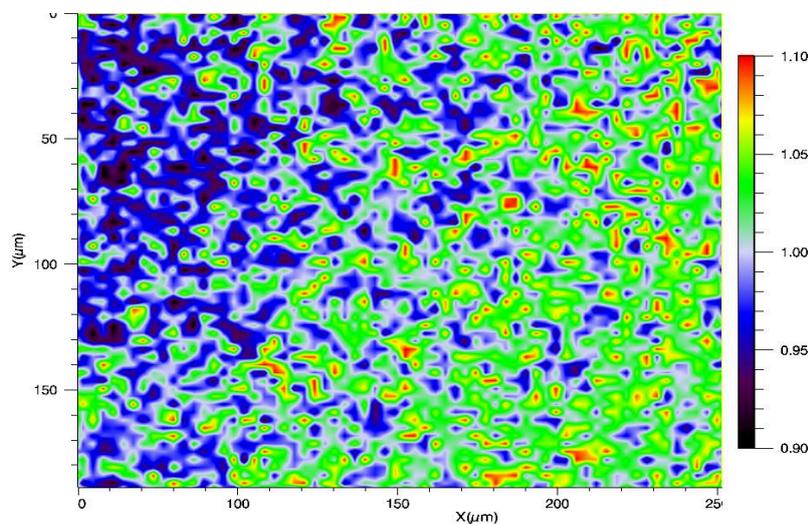


Figure IV.22. Rapport des intensités  $I_D/I_G$  sur l'échantillon **PSZ\_10**

Ces résultats suggèrent que la carboréduction du nitrure de silicium en carbure de silicium aura lieu sur l'ensemble de l'échantillon sans être favorisée dans des zones spécifiques plus riches en carbone libre. La dégradation du matériau à haute température par ce mode de cristallisation serait donc homogène. Les mêmes caractérisations par spectroscopie Raman ont alors été effectuées sur les céramiques présentant différents teneurs en bore : **PSZB30** (Figure IV.23), **PSZB2,5** (Figure IV.24) et **PSZB3,75** (Figure IV.25).

Comme pour les échantillons analysés précédemment, on remarque, dans tous les cas, la présence des signaux caractéristiques des modes D et G du carbone pour des températures en deçà de 1800 °C. Tout comme pour les céramiques dérivées de **PSZB15**, ces signaux pourraient recouvrir la signature du nitrure de bore hexagonal à  $1366 \text{ cm}^{-1}$  <sup>23</sup>. Après un traitement thermique à 1800 °C sous azote, l'échantillon **PSZB30\_18** (Figure IV.23, a)) est quasiment exempt de carbone libre quand ce dernier est clairement visible pour de plus fortes teneurs en bore comme dans les spectres des échantillons **PSZB2,5\_18** (Figure IV.24, a)) et **PSZB3,75\_18** (Figure IV.25, a)).

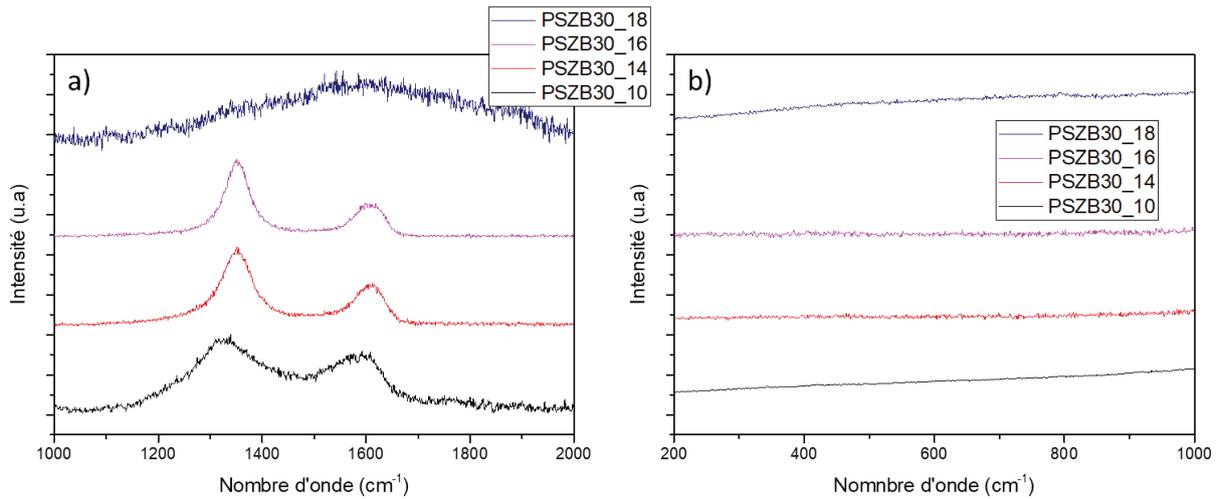


Figure IV.23. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C (**PSZB30\_10**), 1400 °C (**PSZB30\_14**), 1600 °C (**PSZB30\_16**) et 1800 °C (**PSZB30\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000  $cm^{-1}$  et b) 200-1000  $cm^{-1}$

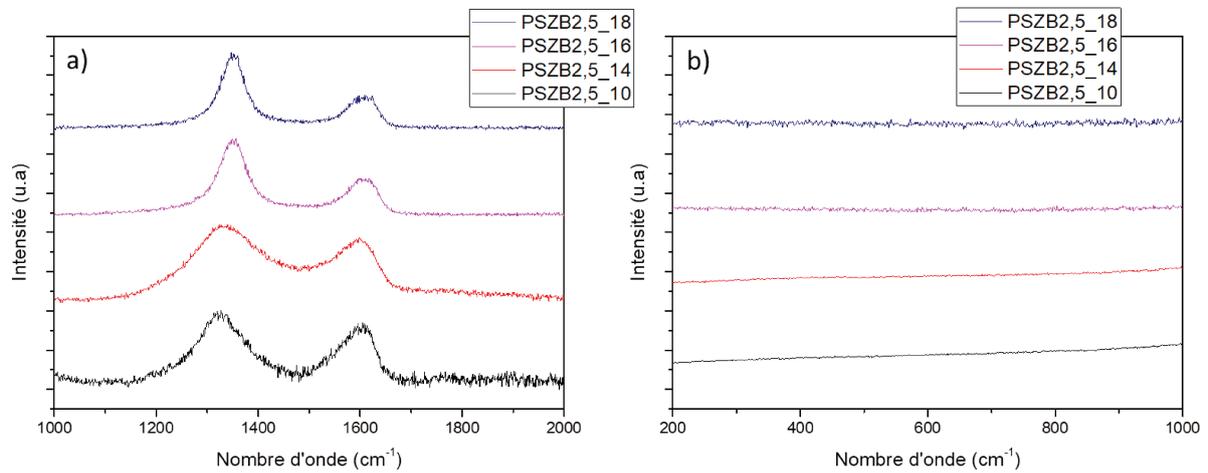


Figure IV.24. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C (**PSZB2,5\_10**), 1400 °C (**PSZB2,5\_14**), 1600 °C (**PSZB2,5\_16**) et 1800 °C (**PSZB2,5\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000  $cm^{-1}$  et b) 200-1000  $cm^{-1}$

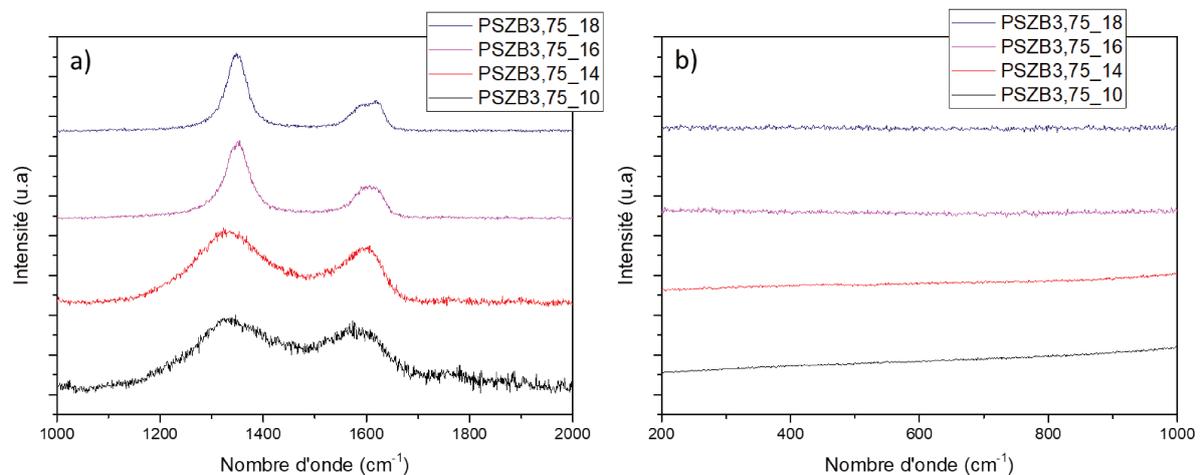


Figure IV.25. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C (**PSZB3,75\_10**), 1400 °C (**PSZB3,75\_14**), 1600 °C (**PSZB3,75\_16**) et 1800 °C (**PSZB3,75\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000  $cm^{-1}$  et b) 200-1000  $cm^{-1}$

Pour de plus faibles nombres d'ondes, nous constatons la présence d'un pic de très faible intensité pour **PSZB30\_18** aux alentours de  $800\text{ cm}^{-1}$  attribué à du carbure de silicium cristallin (Figure IV.23, b)). L'intensité des pics reste toutefois dépendante des conditions d'acquisitions et de l'échantillon. Bien que les paramètres soient toujours les mêmes, il n'est ainsi pas surprenant de remarquer un pic du SiC plus intense dans **PSZB15\_18** (Figure IV.20, b)) que dans **PSZB30\_18**. Dans le cas d'un rapport atomique Si/B plus faible, la cristallisation du SiC n'est pas constatée par spectroscopie Raman, bien que confirmée par DRX. Cela peut s'expliquer par le manque d'organisation à grande échelle du SiC. Ainsi, en accord avec les caractérisations précédentes, l'augmentation de la teneur en bore tend à repousser vers de plus hautes températures la cristallisation de SiC dans les échantillons **PSZBX** ; formation et cristallisation qui semblent étroitement liées à la carboréduction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par du carbone libre. L'ensemble des spectres Raman est présenté après traitement à  $1800\text{ °C}$  sous azote (Figure IV.26).

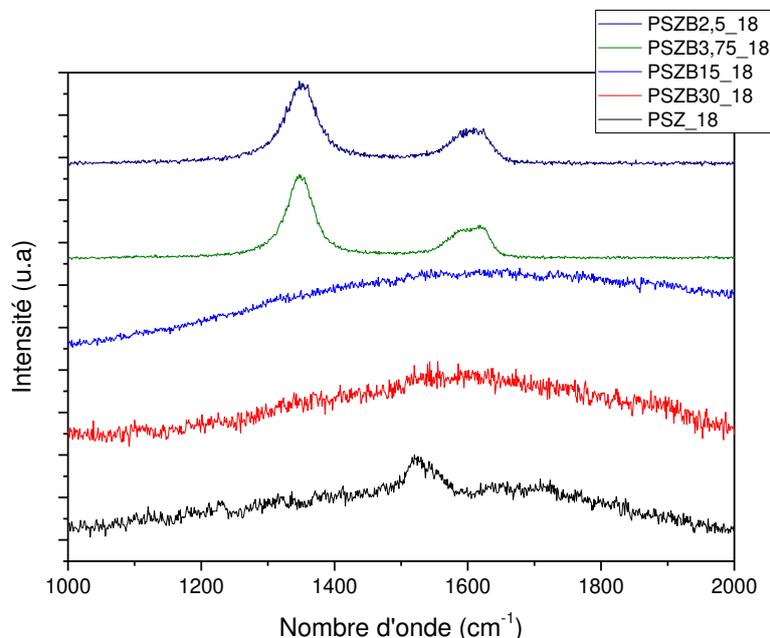


Figure IV.26. Spectres Raman des céramiques **PSZ\_18**, **PSZB30\_18**, **PSZB15\_18**, **PSZB3,75\_18** et **PSZB2,5\_18**

A l'image de ce qu'il a pu être constaté par DRX, le bore a une influence sur la microstructure des céramiques synthétisées. Après traitement à  $1800\text{ °C}$ , les échantillons présentant de faibles teneurs en bore voient leurs bandes D et G attribuées au carbone libre s'estomper. Au contraire, de faibles rapports atomiques Si/B permettent le maintien du carbone libre au sein du matériau. Ce comportement s'expliquerait par le report à plus haute température de la réduction carbothermale du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en SiC en présence de carbone permettant un accroissement de la stabilité thermostructurale des céramiques présentant les plus fortes teneurs en bore. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par RMN solide et DRX. Afin de mieux cerner l'évolution de la microstructure des céramiques SiBCN synthétisées

présentant différents taux de bore, une étude par microscopie électronique à transmission a été mise en œuvre. Elle est présentée ci-dessous.

#### II.2.2.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans cette étude, nous avons tout d'abord analysé les échantillons après traitements thermiques à 1400 °C sous azote pour les céramiques avec la plus faible (**PSZB30\_14**) et forte (**PSZB2,5\_14**) teneur en bore (Figure IV.27). Bien que les clichés de diffractions (Figure IV.27, b) et d)) présentent des halos typiques d'un matériau pas ou peu cristallisé, les images TEM peuvent mettre en évidence localement des cristaux de très faibles dimensions laissant supposer une nucléation, probablement de nitrure ou carbure de silicium entourés par des rubans de carbone  $sp^2$ , en particulier pour l'échantillon **PSZB30\_14** (Figure IV.27, a)).

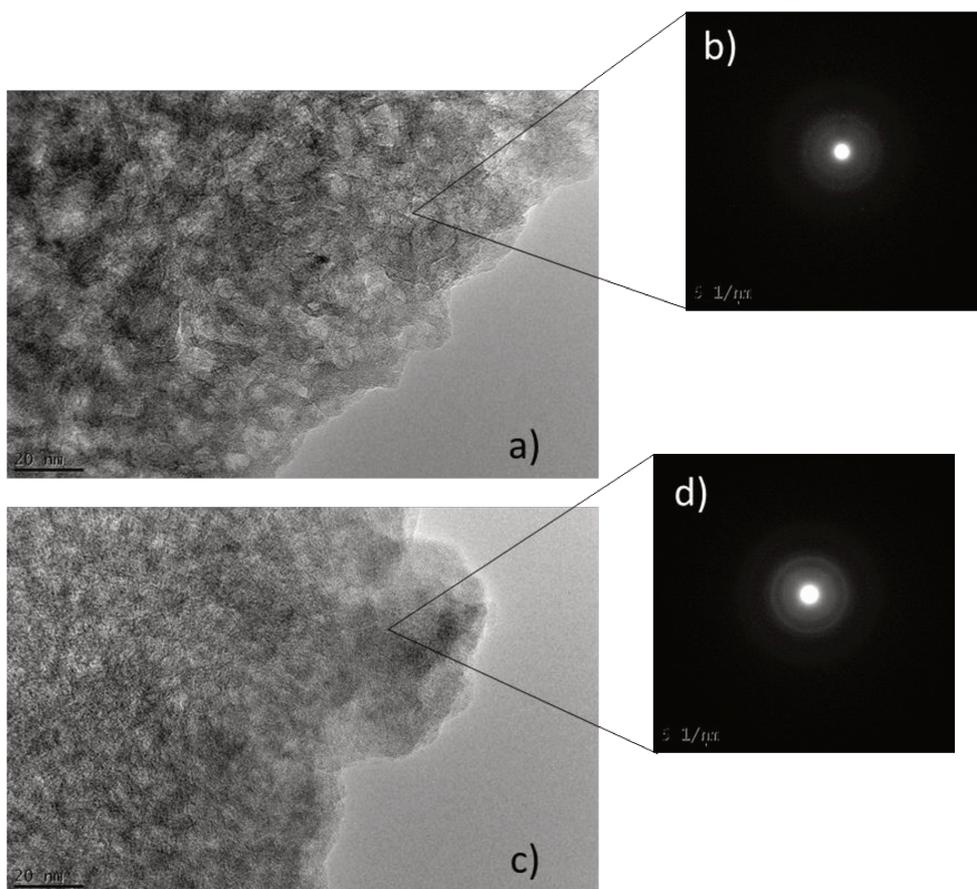


Figure IV.27. Observations MET des échantillons a) **PSZB30\_14** et c) **PSZB2,5\_14** et b) et d) clichés de diffractions associés

Les mêmes analyses ont été effectuées sur les échantillons avec les mêmes rapports Si/B obtenus à 1800 °C (**PSZB30\_18** et **PSZB2,5\_18**). La Figure IV.28 présente les résultats obtenus sur **PSZB30\_18**.

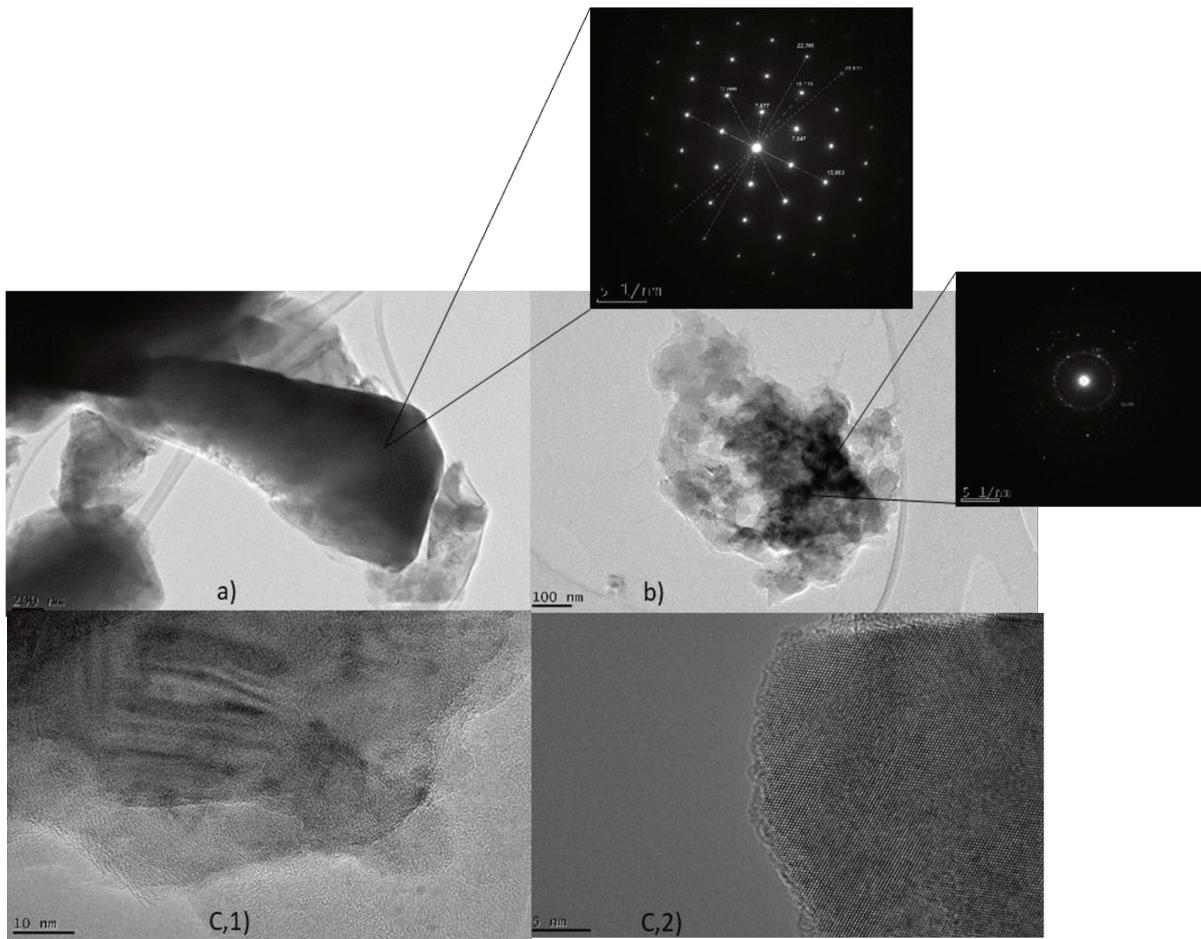


Figure IV.28. Observations MET de l'échantillon **PSZB30\_18** présentant des clichés a) et b) de diffraction dans différentes zones et c) à haute résolution

Il apparaît que certaines zones (Figure IV.28,a)) sont composées d'une phase cristalline unique comme en atteste le cliché de diffraction associé à la cristallisation de SiC. Ceci est en bon accord avec les observations déjà réalisées par DRX et Raman laissant envisager une cristallisation majoritaire de SiC. Toutefois, des clichés de diffractions sur d'autres zones (Figure IV.28,b)) laissent apparaître une structure polycristalline constituée à minima de différents polytypes de carbure de silicium, et possiblement de nitrure de silicium. Les images à haute résolution permettent de confirmer ces observations avec des zones montrant différentes phases cristallines (Figure IV.28, c,1) et cristallisées dans une seule phase, SiC (Figure IV.28, c,2). Le cliché c,1) permet de localiser, en plus des polycristaux, des phases turbostratiques typiques du carbone libre voire de nitrure de bore. Cependant, rien ne permet de discriminer avec certitude le carbone du nitrure de bore. Les clichés obtenus pour l'échantillon **PSZB2,5** sont présentés sur la Figure IV.29.

Le cliché (Figure IV.29, a)) nous renseigne sur la présence de phases cristallines de types SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme l'attestait la DRX en même temps que persiste une phase amorphe dans l'échantillon **PSZB2,5\_18**. Le cliché de diffraction associé (Figure IV.29, b)) présente de surcroît les halos caractéristiques d'une phase amorphe dans laquelle croissent des cristaux

(apparition de spots). L'indexation du cliché de diffraction met en évidence la présence de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en particulier dans les plans cristallins (200), (210) et (110) (PDF : 00-033-1160).

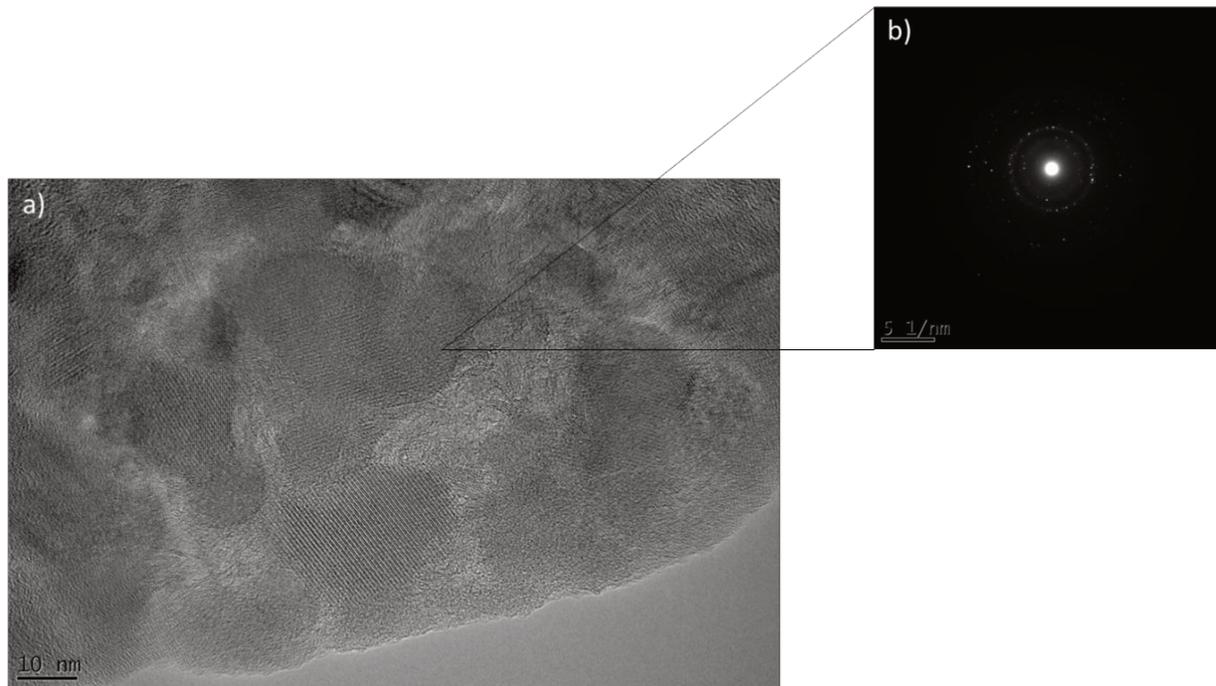


Figure IV.29. Observations MET de l'échantillon **PSZB2,5\_18** présentant a) le cliché et b) la diffraction associée

Pour finir, la céramique **PSZB3,75\_18** a également été analysée (Figure IV.30). A l'image de ce qui a été remarqué pour **PSZB2,5\_18**, aucune des zones analysées n'est composée d'une unique phase cristalline. Malgré l'extrême difficulté de l'identification des différentes phases en présence, les clichés de diffraction semblent résulter de la persistance de la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à haute température, en présence de SiC. Le cliché de diffraction associé à l'image b) présente des halos continus, caractéristiques de la présence d'une phase amorphe. Une phase turbostratique est identifiable, en particulier sur le cliché b). Toutefois, la discrimination entre carbone libre et nitrure de bore est impossible. Par comparaisons de la structure des échantillons **PSZB30\_18**, **PSZB3,75\_18** et **PSZB2,5\_18**, il est possible de confirmer les observations notamment effectuées par RMN solide et DRX quant à la subsistance à haute température d'une phase amorphe en présence d'une structure polycristalline pour de fortes teneurs en bore alors que les matériaux synthétisés avec une faible teneur en bore tendent vers une structure SiC (**PSZB30\_18**).

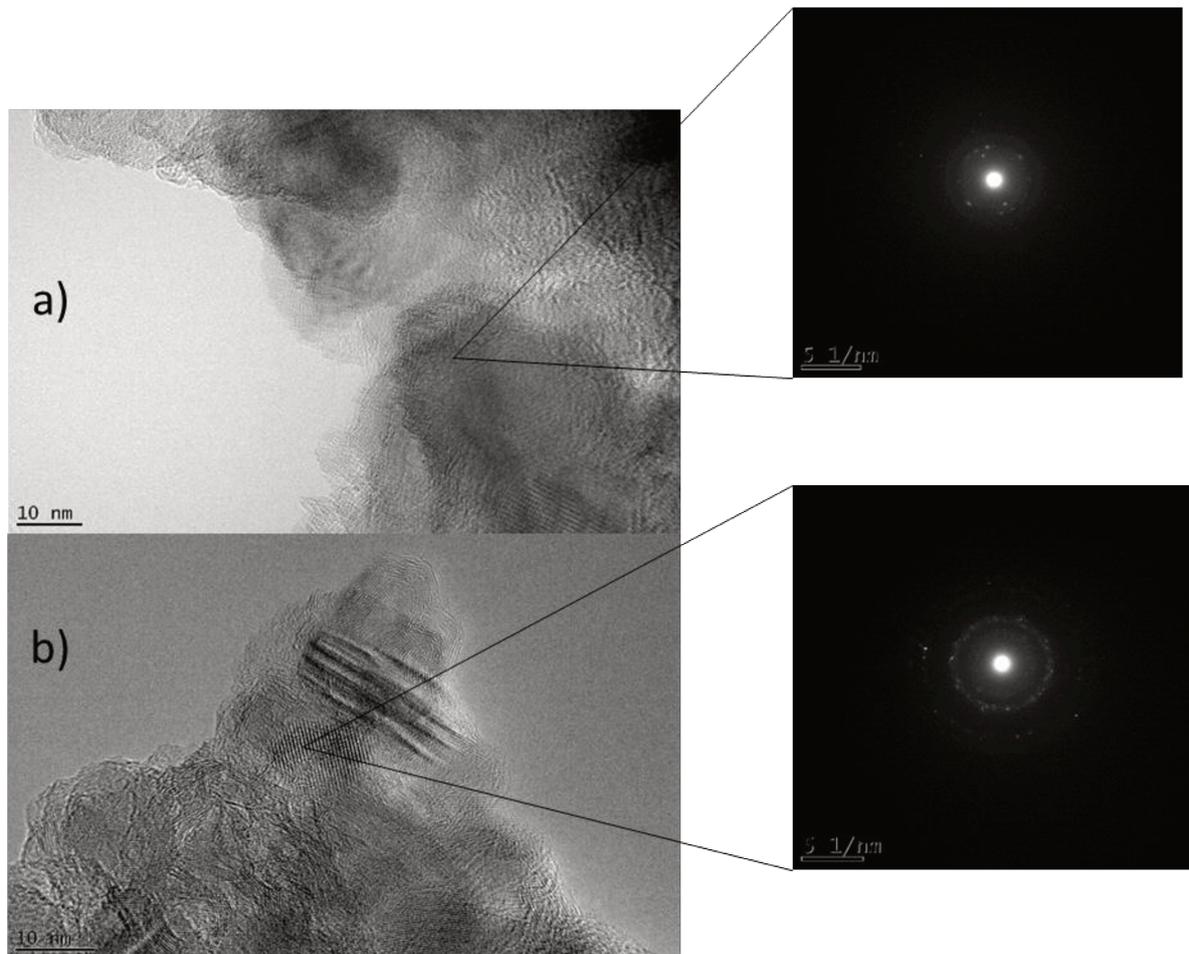


Figure IV.30. Observation MET de l'échantillon **PSZB3,75\_18** présentant des clichés de diffraction dans deux zones différentes a) et b)

### II.3. Conclusions

La modification chimique du Durazane® 1800 par le BDMS conduit, après pyrolyse à 1000 °C sous azote à des céramiques qui se composent d'unités  $BC_xN_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) et  $SiC_xN_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) accompagnées de carbone de type  $sp^2$ . L'étude de l'évolution de la microstructure à haute température de ces matériaux montre que toutes les céramiques maintiennent leur caractère amorphe jusqu'à 1400 °C. A partir de cette température, des évolutions différentes sont constatées. Les céramiques synthétisées avec un haut rapport atomique Si/B évoluent vers des céramiques majoritairement cristallisées sous forme de différents polytypes de carbure de silicium (majoritairement  $\beta$ -SiC). Au contraire, les céramiques présentant de fortes teneurs en bore (faible rapport atomique Si/B) tendent vers des composites SiC/BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C à haute température. Comme évoqué en introduction, notre intérêt repose sur l'élaboration de fibres céramiques à partir de ces polymères. Malheureusement, ces polymères ne peuvent pas être mis en forme à l'état fondu pour élaborer des fibres. On pourrait imaginer extruder les polymères visqueux (haut rapport atomique Si/B) mais le matériau extrudé ne retient pas sa forme en sortie de filière. Nous avons donc travaillé la mise en forme des polymères précédemment synthétisés avec comme objectif d'élaborer des fibres céramiques.

### III. Production de capillaires à partir du Durazane® 1800 modifié par du bore

Nous avons vu précédemment qu'en partant d'un polysilazane commercial, le Durazane® 1800, il est possible de synthétiser des polymères, précurseurs des céramiques Si-B-C-N, présentant des teneurs en bore contrôlées et ajustées. L'ajout de bore à l'échelle moléculaire impacte la structure du polysilazane et par conséquent son état physique comme montré dans la première partie de ce chapitre. Il est dès lors possible de mettre en forme ces polymères selon que l'on utilise de faibles taux de bore (revêtement ou monolithes mésoporeux<sup>26</sup>) ou des teneurs plus importantes (pièces denses et mousses<sup>27</sup>). Il n'est cependant pas possible d'élaborer des fibres, objectif de la présente thèse. Sur la base des travaux menés dans le chapitre 3, nous avons réalisé des modifications post-synthèses des polymères synthétisés dans la première partie de ce chapitre à l'aide de la méthylamine pour les rendre extrudables à chaud.

#### III.1. Développement des propriétés d'extrusion des polymères

Se référant aux prérequis proposés par Rice et Wynne pour un filage en fondu<sup>28,29</sup>, un polymère adapté au procédé d'extrusion doit présenter un état solide très légèrement plastique à une certaine température. De plus, le rendement céramique du précurseur doit être le plus élevé possible afin de limiter la destruction de la forme imposée à l'état polymère. Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'incorporation de bore au sein de la structure moléculaire du Durazane® 1800 permet l'accès à des matériaux solides, présentant des taux de conversion céramique élevés et stables en température. Ces précurseurs sont des candidats de choix à une modification chimique permettant de leur apporter de la plasticité à l'extrusion. L'échantillon **PSZB3,75** a été choisi comme polymère de référence dans cette partie car il a un haut rendement céramique et conduit à des céramiques dont la structure amorphe est stable à haute température. Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'incorporation d'une quantité contrôlée de méthylamine permettait d'optimiser le caractère plastique des polymères à basse température en raison de la plus grande mobilité des chaînes polymériques à chaud.

La quantité de méthylamine additionnée est calculée par rapport à la quantité de bore introduite. Une étude préliminaire a consisté à fixer empiriquement un rapport molaire MA/B = 2 à l'aide de la méthylamine utilisée par voie gazeuse<sup>1</sup>. Comme dans le chapitre 3, le contrôle de la quantité de méthylamine ajoutée est délicat. L'utilisation de méthylamine en solution s'est donc imposée. Les précurseurs dérivés de la modification de l'échantillon **PSZB3,75** par de la méthylamine en solution sont dénommés **PSZBXMAYI** avec X le rapport atomique Si/B et Y le rapport molaire MA/B.

## III.2. Synthèses et caractérisations de précurseurs modifiés par la méthylamine

### III.2.1. Caractérisation spectroscopique

La synthèse par utilisation de méthylamine en solution avec un rapport molaire de 2 par rapport au BDMS introduit conduit à un précurseur solide et blanc, nommé **PSZB3,75MA2I**. Afin de vérifier la possibilité d'utilisation de méthylamine en solution en vue de produire des fibres céramiques, les données de spectroscopies infrarouges et RMN liquide ont d'abord été étudiées et comparées. Elles ont été comparées à celles obtenues à partir du même précurseur mais obtenu par voie gazeuse et qu'on nommera **PSZB3,75MA2g**.

Les spectres IRTF et RMN du proton obtenus pour l'échantillon **PSZB3,75MA2I** sont présentés respectivement sur les Figure IV.31 et Figure IV.32.

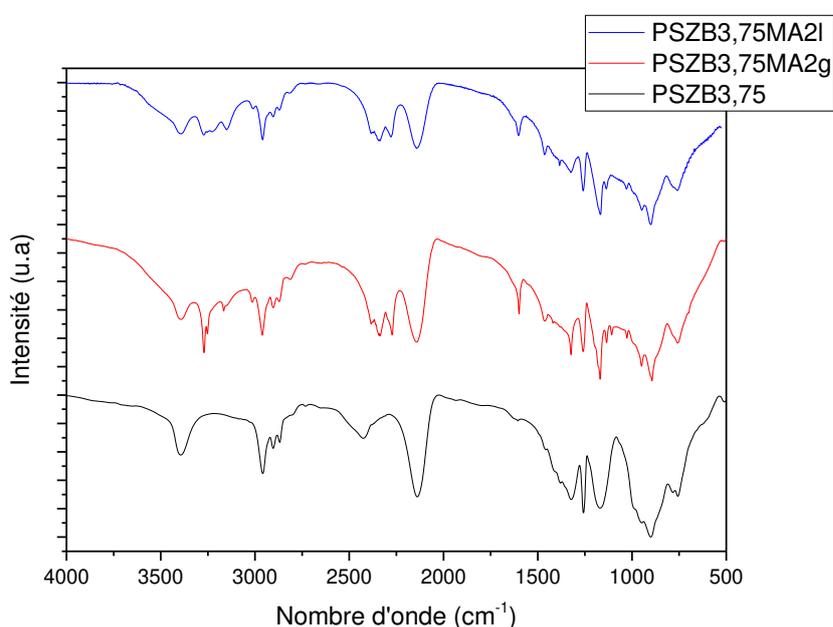


Figure IV.31. Spectres IRTF des polymères **PSZB3,75MAg** et **PSZB3,75MAI** et comparaison avec **PSZB3,75**

L'utilisation de méthylamine en solution ne semble pas avoir d'effet notable sur le spectre IRTF et toutes les liaisons visibles par infrarouge sont communes aux deux précurseurs. L'ajout de méthylamine provoque l'apparition de trois bandes aux alentours de  $3270\text{ cm}^{-1}$ ,  $3252\text{ cm}^{-1}$  et  $3165\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux vibrations des liaisons N-H dans les groupements  $\text{NH}_2\text{Me}$  ou  $\text{NHMe}$  issus des groupements terminaux. La bande à  $1596\text{ cm}^{-1}$  rend compte de la déformation de ces liaisons N-H dans ces mêmes groupements  $\text{HNMe}$ <sup>30</sup>. Une autre bande d'absorption caractéristique de l'ajout de méthylamine est présente à  $2818\text{ cm}^{-1}$  et correspond aux vibrations d'élongations des liaisons C-H dans les groupements méthyls reliés à l'azote. Les spectres des précurseurs modifiés par la méthylamine (**PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2I**) diffèrent aussi de celui de l'échantillon **PSZB3,75** par les signatures caractéristiques des liaisons B-H qui voient leur contribution s'élargir à  $2338\text{ cm}^{-1}$ .

La RMN liquide a également été effectuée pour déterminer les environnements autour des atomes d'hydrogène (Figure IV.32). Alors que la re-solubilisation de l'échantillon **PSZB3,75** est difficile après synthèse, les précurseurs modifiés par la méthylamine sont solubles ce qui démontre un effet de la méthylamine sur la mobilité des chaînes de polymère et/ou la structure des précurseurs. L'analyse par RMN du proton dans le chloroforme deutéré laisse apparaître dans les précurseurs modifiés par la méthylamine (**PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2I**) les unités Si-CH<sub>3</sub> et Si-CH<sub>2</sub> fortement blindés par effet inducteur du silicium avec un signal centré vers 0 ppm. Les signaux caractéristiques de l'addition de méthylamine sont présents dans les spectres des échantillons **PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2I** entre 2,4 ppm et 2,8 ppm avec une contribution majoritaire centrée sur 2,54 ppm correspondant aux groupements méthylamino (N-CH<sub>3</sub>). Les groupements NH sont également discernables entre 0,4 ppm et 0,8 ppm.

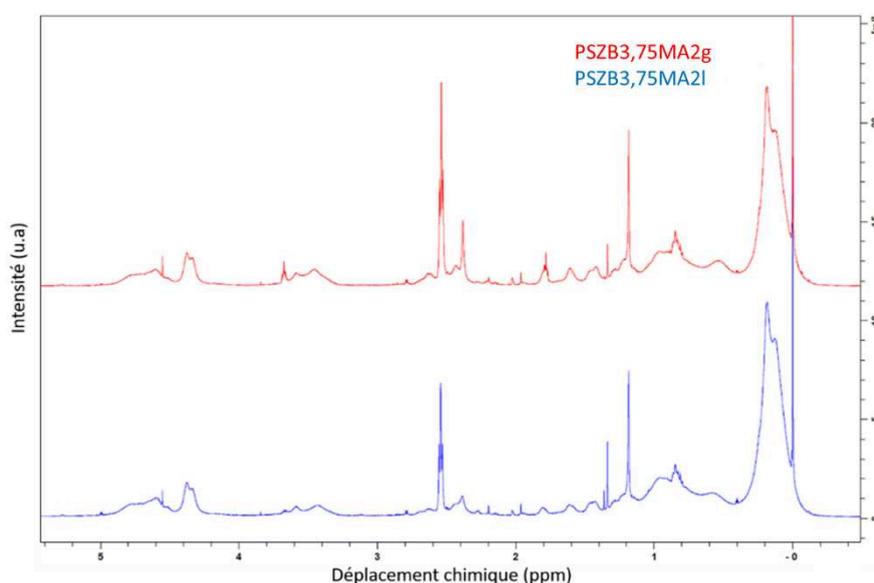


Figure IV.32. Spectres RMN <sup>1</sup>H des polymères **PSZB3,75MAg** et **PSZB3,75MAI**

L'interprétation de spectres <sup>1</sup>H RMN reste cependant très limitée et il est difficile d'affirmer comment interagit la méthylamine avec le polymère. La RMN en phase solide a alors été mise en œuvre autour des atomes de bore, silicium et carbone. Les spectres obtenus autour des atomes de bore sont présentés sur la Figure IV.33. Les spectres de l'échantillon **PSZB3,75** sont rappelés sur cette figure. Il faut toutefois noter que le champ magnétique diffère selon que l'on s'intéresse à l'échantillon **PSZB3,75** (11,6 T) ou aux précurseurs modifiés par la méthylamine (16,3 T).

La présence de bore tétracoordiné, repéré dans le cadre de l'addition de méthylamine gazeuse sur **PSZB3,75**, se confirme en utilisant la méthylamine en solution à travers le signal fin centré à -20 ppm (Figure IV.33, a)). Pour des déplacements chimiques plus importants, et quel que soit l'échantillon, on retrouve les contributions dues au bore trivalent dont la simulation des pics fait apparaître les unités **BC<sub>3</sub>**, **BC<sub>2</sub>N**, **BN<sub>3</sub>** et **BCN<sub>2</sub>**. Les unités **BN<sub>3</sub>** semblent majoritaires

dans l'échantillons **PSZB3,75** (Figure IV.33, a)) quand les **BCN<sub>2</sub>** semblent l'être dans les polymères modifiés par la méthylamine. Il est toutefois difficile d'être affirmatifs dans la mesure où les spectres n'ont pas été enregistrés avec des champs magnétiques similaires. Les contributions attribuées à l'oxydation du bore discriminent les deux échantillons modifiés par la méthylamine ce qui met en lumière une manipulation plus aisée par l'utilisation de la méthylamine en solution.

Le bore en coordinance [IV] serait à l'origine de la mobilité des chaînes polymères comme l'a suggéré le chapitre 3. D'autre part, l'intensité relative plus importante du bore tétravalent par rapport au bore tricoordiné dans le cadre de l'utilisation de méthylamine en solution suggère une proportion plus importante du bore tétracoordiné dans **PSZB3,75MA2I** que dans **PSZB3,75MA2g**. Ces résultats tendent à montrer une incorporation plus efficace de méthylamine lorsqu'elle est utilisée en solution.

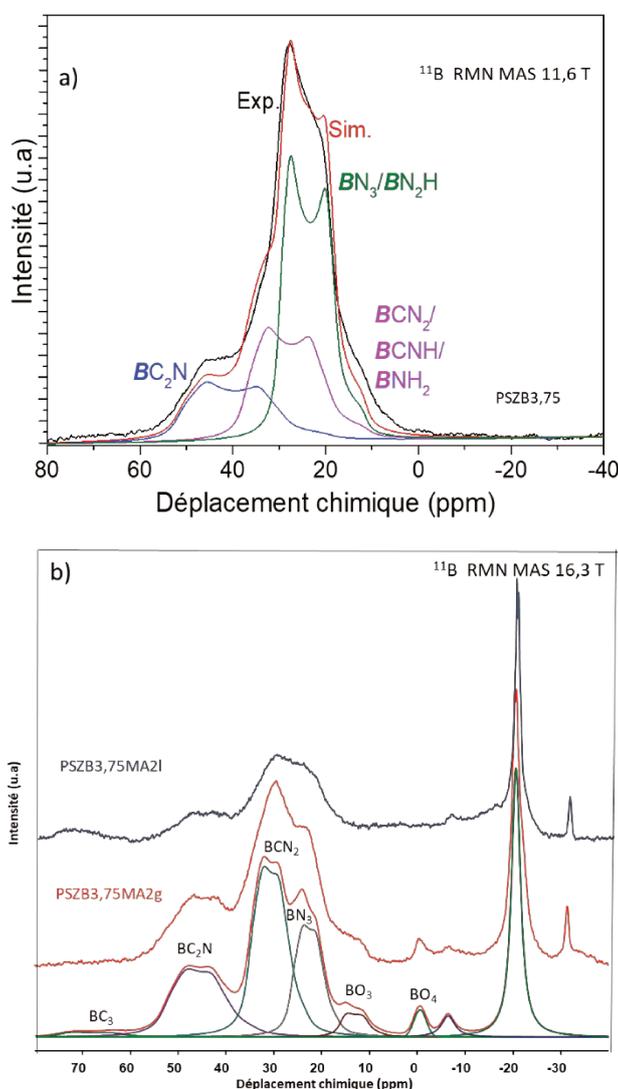


Figure IV.33. Spectres <sup>11</sup>B RMN de a) **PSZB3,75** et b) comparaison entre **PSZB3,75MA2I** et **PSZB3,75MA2g**

Les RMN en phase solide autour des atomes de silicium (Figure IV.34, a)) et de carbone (Figure IV.34, b)) ont été effectuées sur **PSZB3,75MAg** et **PSZB3,75MAI**. Les résultats

obtenus précédemment pour **PSZB3,75** sont rappelées (Figure IV.34, c)). Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Figure IV.34, a)) laissent apparaître dans les précurseurs modifiés par de la méthylamine les trois contributions identifiées dans **PSZB3,75**, à savoir les unités  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ ,  $\text{SiHCN}_2$  et  $\text{SiN}_3\text{C}$ . Celles-ci se traduisent respectivement par des signaux centrés à -5 ppm, -20 ppm et -30 ppm. Ainsi, l'addition de méthylamine en solution ou gazeuse ne semble pas avoir d'effet sur les environnements autour des atomes de silicium. Les spectres autour des atomes de carbone sont très proches, indépendamment du type de méthylamine utilisée (Figure IV.34, b). A l'image de ce qu'il a été conclu sur l'échantillon **PSZB3,75** (Figure IV.34, c)), le signal caractéristique de carbones aliphatiques liés à du silicium centré vers 4,5 ppm est constaté. La présence de carbone dans des unités  $\text{SiC}_2\text{H}_4\text{B}$  est également repérée pour tous les échantillons et est associée aux réactions d'hydroborations des fonctions vinyls du Durazane® 1800<sup>11</sup>. Le signal étroit vers 37 ppm pour les deux échantillons modifiés par de la méthylamine pourrait s'interpréter comme résultant de la présence d'unités  $\text{NCH}_3$  induites par l'addition de méthylamine au sein de **PSZB3,75**<sup>31</sup>. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, ces unités apportent de la plasticité aux chaînes polymères ce qui favoriserait leur mise en forme fibreuse par extrusion à chaud.

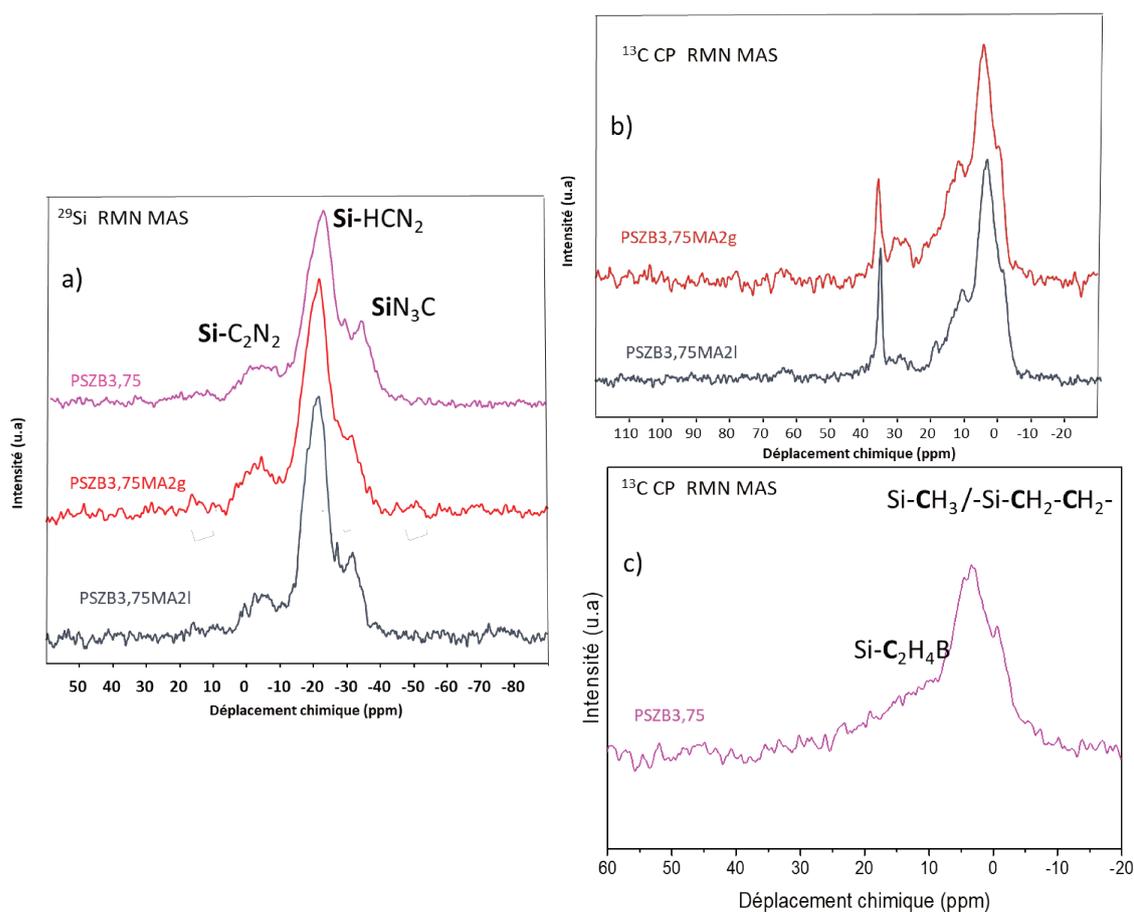


Figure IV.34. Comparaisons des spectres RMN a)  $^{29}\text{Si}$  et b)  $^{13}\text{C}$  entre **PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2l**. c) **PSZB3,75** à titre de rappel

Alors que les différences sont notables entre les spectres RMN de l'échantillon **PSZB3,75** et ceux des précurseurs modifiés par la méthylamine (**PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2I**), les caractérisations spectroscopiques ne nous ont pas permis de distinguer ces deux derniers. Ils présentent les mêmes liaisons ainsi que le même environnement autour des atomes de bore, silicium et carbone. Nous avons donc étudié leur comportement thermique au cours d'une pyrolyse sous azote à 1000 °C.

### III.2.2. Analyses thermogravimétriques

Les résultats d'analyse thermogravimétrique et l'évolution des molécules chargées lors de la conversion polymère-céramique de **PSZB3,75MA2I** sont présentés respectivement Figure IV.35, a) et Figure IV.35, b). Les profils de perte de masse sont très proches entre les deux précurseurs et les rendements céramiques déterminés à 1000 °C sont similaires, avec 70,1 % pour l'échantillon **PSZB3,75MA2I** et 69,9 % pour **PSZB3,75MA2g**. Cependant, si les pertes de masses et les profils de gaz éliminés sont similaires, l'utilisation de méthylamine en solution semble induire une perte de masse plus importante à basse température. La méthylamine tend à induire des scissions de chaînes polymériques comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Cette première perte de masse, imputable à l'évacuation d'oligomères de faibles masses moléculaires, tendrait à confirmer qu'à quantité égale de méthylamine introduite dans le précurseur, une plus grande proportion de celle-ci réagit dans le cas de son utilisation en solution. Au niveau de l'analyse de gaz, les principales espèces détectées sont l'hydrogène ( $m/z=2$ ), le méthane ( $m/z=12, 13$  et  $15$ ), l'ammoniac ( $m/z=16, 17$ ), l'éthane/éthylène ( $m/z=25, 26$  et  $27$ ), et la méthylamine ( $m/z=30$ ).

Il paraissait donc intéressant de comparer les propriétés physico-chimiques d'une série de précurseurs synthétisés selon différents rapports MA/B avant d'étudier leur extrusion.

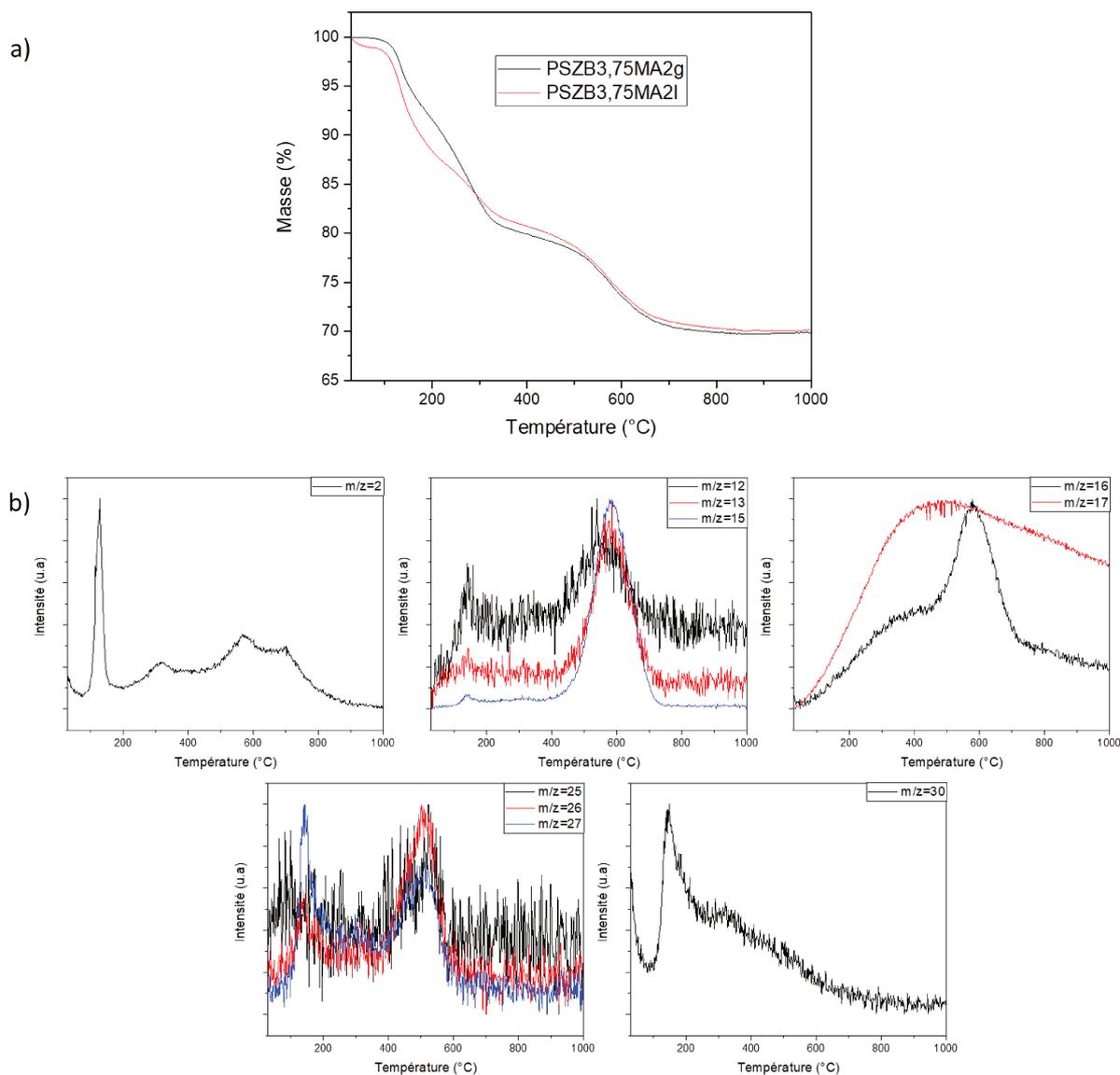


Figure IV.35. Courbes ATG des polymères **PSZB3,75MA2g** et **PSZB3,75MA2I** a) et Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG du polymère **PSZB3,75MA2I**

### III.2.3. Synthèses et caractérisations de polymères selon différents rapports MA/B

Une série de quatre polymères avec des rapports MA/B variant de 1,25 (**PSZB3,75MA1,25I**) à 2 (**PSZB3,75MA2I**) ont été synthétisés. Tous ces polymères sont des solides blancs à température ambiante après extraction du solvant. Il est toutefois à noter que **PSZB3,75MA2I** semble moins visqueux que les précurseurs présentant des rapports molaires MA/B inférieurs. Comme dans le cas des **BmCPSX** du chapitre 3, l'augmentation de la quantité de méthylamine incorporée semble jouer sur la rhéologie du précurseur, conférant de la mobilité aux chaînes polymériques.

La spectroscopie infrarouge, dont les spectres sont présentés dans la Figure IV.36, a été effectuée sur ces quatre précurseurs.

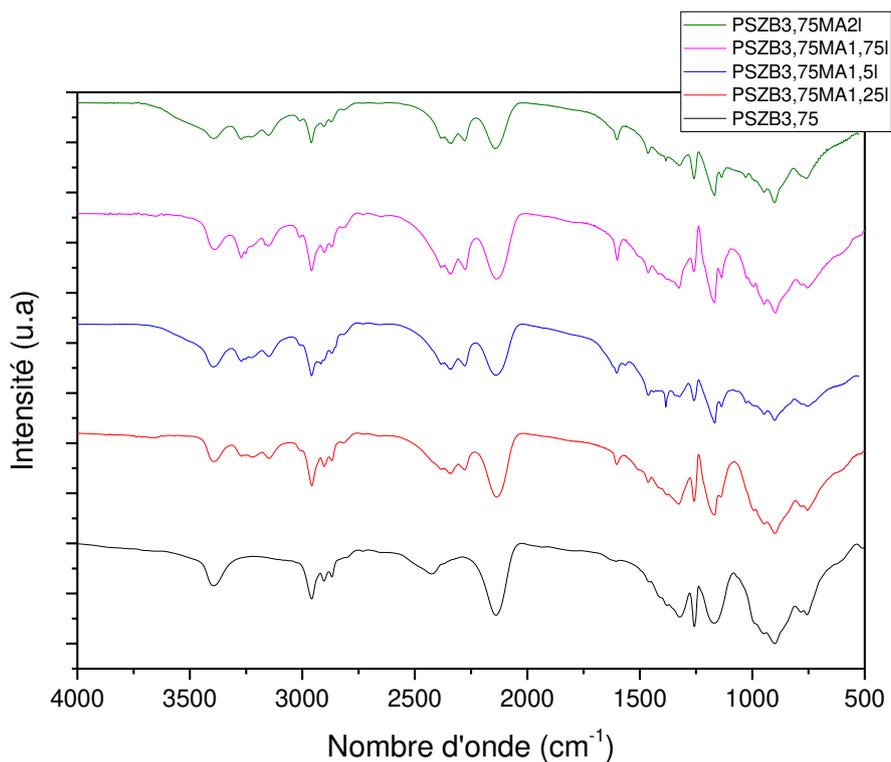


Figure IV.36. Spectres IRTF des quatre polymères avec des rapports MA/B variant de 1,25 (**PSZB3,75MA1,25I**) à 2 (**PSZB3,75MA2I**). **PSZB3,75** à titre de rappel

La spectroscopie IRTF montre que la contribution de la méthylamine est déjà observée dans le polymère synthétisé selon un rapport MA/B = 1,25 avec la présence des trois bandes aux alentours de  $3270\text{ cm}^{-1}$ ,  $3252\text{ cm}^{-1}$  et  $3165\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations des liaisons N-H dans les groupements  $\text{NH}_2\text{Me}$  ou  $\text{NHMe}$  issus des groupements terminaux. L'autre bande d'absorption caractéristique de la présence de méthylamine (vibrations d'élongation des liaisons C-H dans les groupements  $\text{NCH}_3$ ) apparaît à  $2818\text{ cm}^{-1}$ . On voit en général un élargissement des bandes caractéristiques de la présence de groupements méthylamino dans le précurseur en augmentant progressivement le rapport MA/B de 1,25 à 2. Toutefois, c'est l'étude menée par analyse thermogravimétrique (ATG) qui a permis de constater des différences entre les précurseurs. Les pertes de masse en fonction de la température sont présentées sur la Figure IV.37. La hausse du rapport MA/B de 1,25 à 2 entraîne une augmentation de la perte de masse du précurseur et par conséquent la diminution du rendement céramique de l'échantillon **PSZB3,75MA1,25I** à l'échantillon **PSZB3,75MA2I**. Cependant, c'est surtout au-dessus d'un rapport MA/B de 1,75 que des différences notables apparaissent. L'augmentation de la quantité de méthylamine a tendance à augmenter la proportion de groupements de fin chaîne dans le précurseur comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Ces groupements de fin de chaîne sont plutôt éliminés durant la première partie de la décomposition et il semble ici que la différence principale de perte de masse entre les différents précurseurs se situe entre 280 et 320 °C.

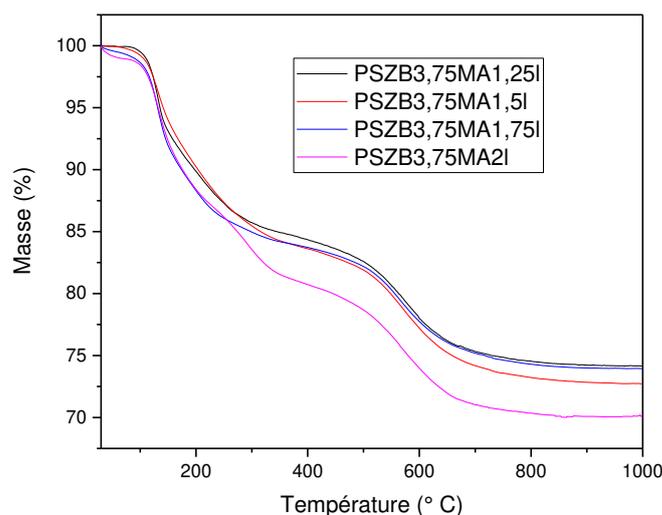


Figure IV.37. Courbes ATG des polymères synthétisés selon des rapports MA/B variant de 1,25 (PSZB3,75MA1,25I) à 2 (PSZB3,75MA2I)

### III.2.4. Extrusion des polymères synthétisés selon des rapports MA/B variant de 1,25 (PSZB3,75MA1,25I) à 2 (PSZB3,75MA2I)

#### III.2.4.1. Tests d'extrusion

Des tests d'extrusion avec les polymères caractérisés précédemment dans ce chapitre ont été effectués. L'idée est ici de présélectionner le polymère qui présente de bonnes capacités d'extrusion pour former après pyrolyse des fibres creuses de larges diamètres avec éventuellement des murs poreux. Il faut préciser que les polymères sont préalablement broyés pendant deux heures à 240 rpm à l'aide d'un broyeur planétaire. Le dispositif d'extrusion a été présenté dans le chapitre 2. Pour rappel, le module d'extrusion utilisé permet la mise en forme de fibres creuses crues d'un diamètre de 3,5 mm présentant des parois d'une épaisseur de 1 mm. La bonne stabilité relative à l'air des précurseurs de type **PSZB3,75MAXI** permet des extrusions à l'air. La force maximale qui peut être exercée par le piston sur les précurseurs est de l'ordre de 3300 N et les températures d'extrusion ne sont limitées que par la dégradation des polymères en température (typiquement pour  $T \geq 120$  °C).

#### - PSZB3,75MA1,25I

Alors que l'échantillon **PSZB3,75** n'était pas extrudable, on constate que le polymère **PSZB3,75MA1,25I** se ramollit lors du chauffage à basse température et peut même s'extruder à 96 °C sous une charge de 620 N pour une extrusion en continue avec un déplacement du piston de 0,5 mm.min<sup>-1</sup>. Le fil (ou tube) se solidifie en sortie de buse au contact de l'air ambiant. Les fils crus obtenus sont très bien formés et sans défaut macroscopique. Les différentes étapes d'extrusions sont présentées sur la Figure IV.38.

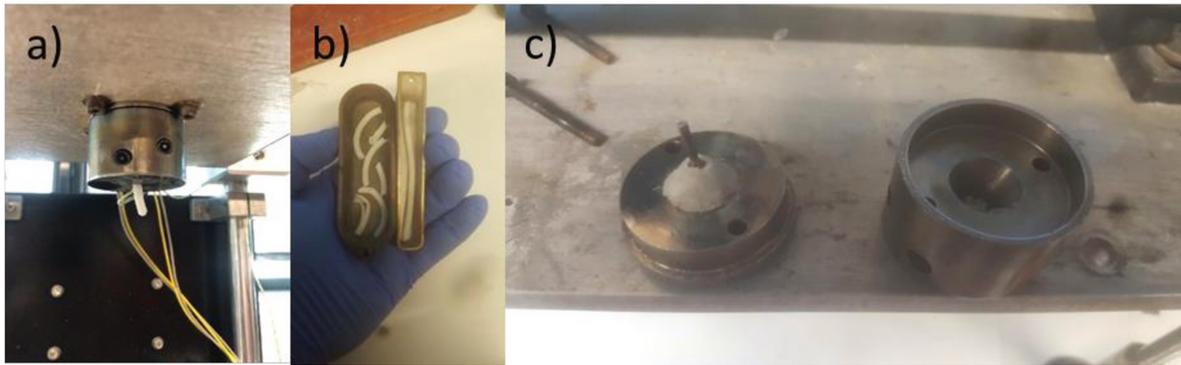


Figure IV.38. Fils crus dérivés du polymère **PSZB3,75MA1,25I** a) en cours d'extrusion, b) avant pyrolyse et c) poudre uniformément répartie en sortie du filtre

La conversion de ces capillaires crus s'effectue en deux étapes, tout d'abord sous ammoniac jusqu'à 200 °C afin de conduire à des réactions de transaminations permettant la réticulation du précurseur puis sous azote depuis 200 °C jusqu'à 1000 °C pour mener aux capillaires de type Si-B-C-N présentés sur la Figure IV.39.



Figure IV.39. Capillaires Si-B-C-N après pyrolyse de fils crus de **PSZB3,75MA1,25I**

Les images MEB (Figure IV.40) montrent que la forme du matériau est maintenue malgré des défauts et cavités qui s'apparentent à des bulles de gaz qui pourraient être formées au cours de l'extrusion bien que celle-ci se fasse à une température inférieure à la température à laquelle le polymère commence à se décomposer (voir courbes ATG précédentes) voire au début de la pyrolyse.

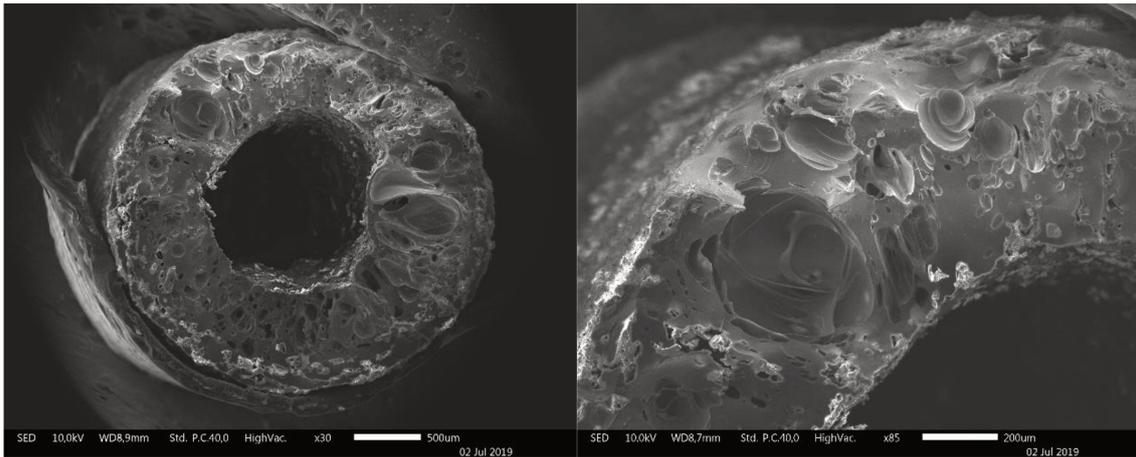


Figure IV.40. Clichés MEB des capillaires céramiques dérivés de l'extrusion du polymère **PSZB3,75MA1,25I**

### - **PSZB3,75MA1,75I**

L'augmentation de la teneur en groupements méthylamino devrait accroître le caractère plastique à chaud des précurseurs permettant ainsi une extrusion à des températures et pressions moins élevées. L'extrusion de l'échantillon **PSZB3,75MA1,75I** a ainsi permis de former un capillaire à une température de 85 °C sous une charge de 300 N correspondant à une extrusion en continue à 0,8 mm.min<sup>-1</sup>. Comme pour **PSZB3,75MA1,25I**, le polymère se ramollit fortement dans le four pour se solidifier en sortie du module d'extrusion, entraînant des parois particulièrement lisses (Figure IV.41, a)).

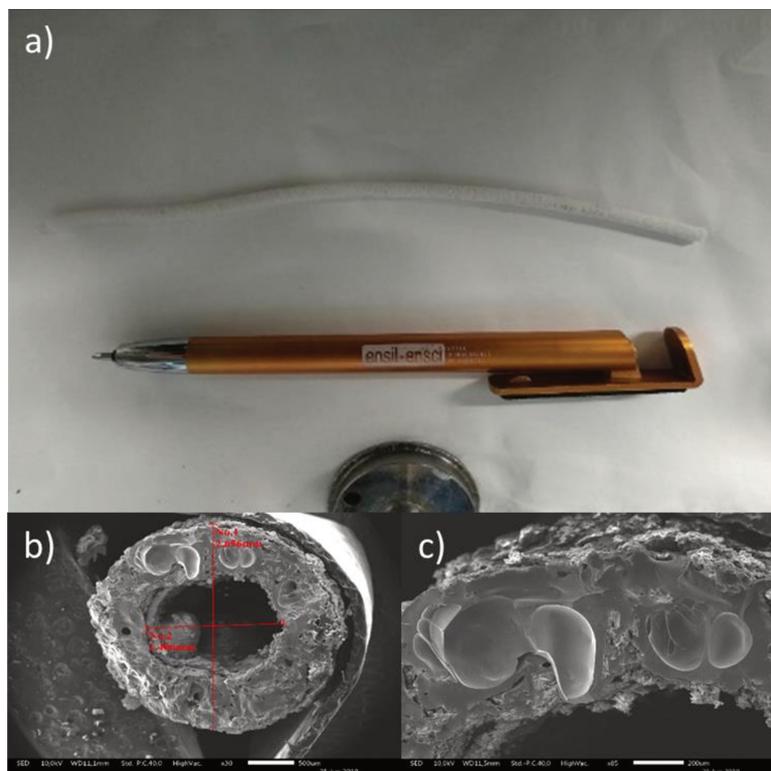


Figure IV.41. a) Photo du capillaire cru dérivé de l'échantillon **PSZB3,75MA1,75I** et b) et c) clichés MEB du capillaire céramique

La conversion céramique conduit aux capillaires de type Si-B-C-N présentés sur la Figure IV.41 b) et c). Les images MEB montrent que la forme du matériau est également maintenue avec une morphologie proche de celle identifiée avec le précurseur précédent. Il semble tout de même nécessaire d'optimiser la stabilité du capillaire avant de procéder à l'extrusion.

#### **- PSZB3,75MA2I**

Le précurseur **PSZB3,75MA2I** s'extrude également en continu pour former des capillaires crus et de façon plus aisée que les composés précédents bien que le tube en sortie de filière ait une plus forte tendance à l'effondrement que les autres composés. Afin de créer de la porosité dans les parois du capillaire, le polymère a été mélangé arbitrairement à 50 % massique de sphères de PMMA de 25  $\mu\text{m}$ . Ces sphères de PMMA (25 microns) sont des agents porogènes qui se décomposent pendant la pyrolyse pour laisser des « vides » s'apparentant à des pores dans le matériau<sup>32</sup>. Un broyage à 300 rpm pendant 4 heures a été appliqué. L'incorporation de sphères de PMMA change les propriétés rhéologiques du mélange. Il sera ainsi nécessaire d'appliquer une charge et une température croissantes avec l'augmentation de la teneur en charge sacrificielle au sein du précurseur. Des capillaires ont pu être obtenus par extrusion du mélange à 105 °C et sous une charge de 630 N correspondant en fin d'extrusion à une vitesse de déplacement du piston continue de 0,1 mm.min<sup>-1</sup>. Il faut noter qu'un temps de palier de 2 heures à 450 °C a été fixé au cours de la pyrolyse afin de laisser le temps au PMMA de se décomposer. La Figure IV.42 présente différents clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur ces capillaires.

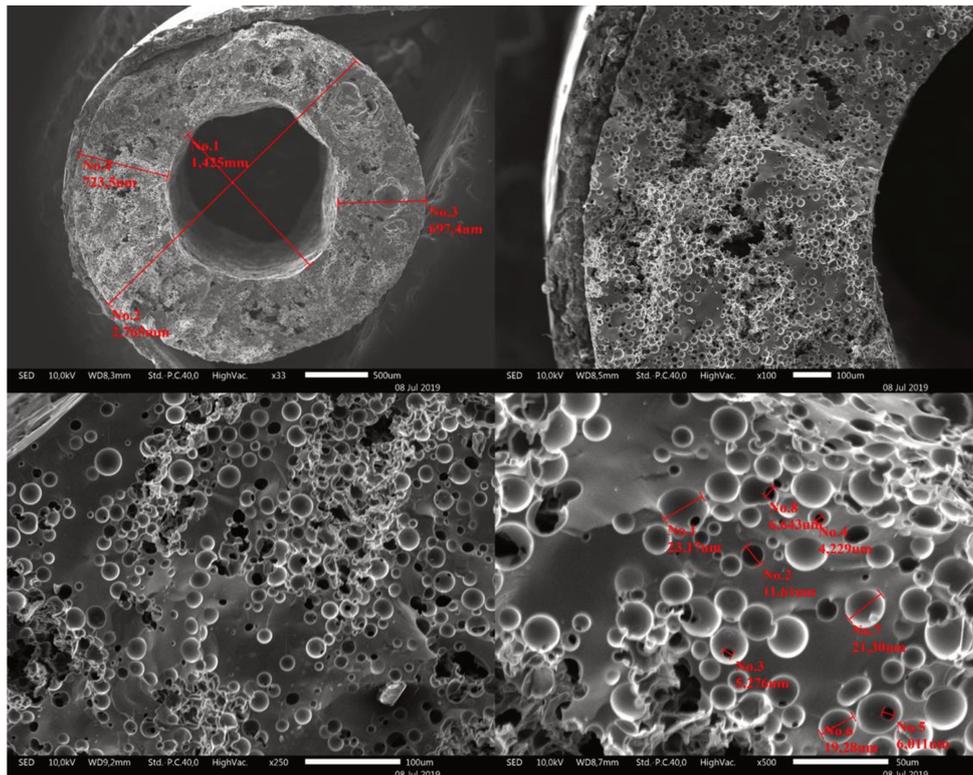


Figure IV.42. Clichés MEB des capillaires céramiques dérivés de l'extrusion du mélange de polymère **PSZB3,75MA2I** et de 50 m% de PMMA 25 µm

Des capillaires, aux parois poreuses (mais dont la porosité ne semble pas interconnectée), et présentant des cavités plus importantes qui semblent, comme avec les précurseurs précédents, inhérentes au départ de gaz du capillaire cru, ont pu être obtenus. Des analyses élémentaires par EDX ont été réalisées sur ce capillaire, et montrent une oxydation importante sur les parois, induite par l'extrusion à chaud sous air. En revanche, la profondeur de pénétration de cette couche d'oxydation reste très faible. Des premières mesures de porosimétrie ont été effectuées par poussée d'Archimède dans de l'éthanol absolu sur le capillaire dérivé du polymère **PSZB3,75MA2I** extrudé avec 50 % massique de sphères de PMMA de 25 µm présenté précédemment. Une masse volumique de 0,87 g.cm<sup>-3</sup> est relevée pour une porosité ouverte mesurée de 45,7 %.

### III.2.4.2. Propriétés rhéologiques de PSZB3,75MA1,25I

Etant donné que le polymère **PSZB3,75MA1,25I** présente le meilleur compromis entre extrusion et comportement en sortie d'extrusion, une étude de ses propriétés rhéologiques a été entreprise. Une amplitude de la déformation de 1 % a été déterminée pour le polymère **PSZB3,75MA1,25I**, afin de réaliser une étude en régime viscoélastique linéaire (Figure IV.43). Le domaine de température sélectionné est compris entre 60 °C et 100 °C afin de contenir la température d'extrusion du polymère, et d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques de **PSZB3,75MA1,25I** en amont de sa température d'extrusion (de 96 °C).

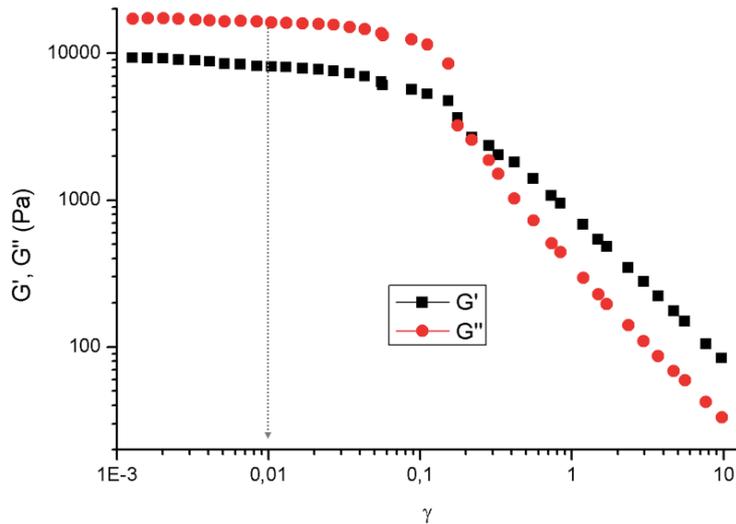


Figure IV.43. Évolution du module de conservation (ou élastique)  $G'$  (Pa) et de perte

Dans le but de comprendre la possible extrusion du polymère **PSZB3,75MA1,25I** à 96 °C, une étude rhéologique a été entreprise. Ainsi, les propriétés viscoélastiques du précurseur précéramique ont été évaluées en utilisant des analyses dynamiques dans le domaine linéaire du matériau ( $\gamma = 0,01$  ; Figure IV.43). La fréquence sera supposée directement proportionnelle à la vitesse d'extrusion<sup>33,34</sup>.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la viscosité dans une gamme de fréquence de 0,1 à 100 Hz, pour des températures variant de 60 °C à 100 °C (Figure IV.44). Tout d'abord, pour les six températures étudiées, la viscosité complexe possède la même tendance (Figure IV.44,a)). En effet, elle décroît de trois décades, d'environ  $10^5$  à  $10^2$  Pa.s, sur le domaine étudié. Un comportement rhéofluidifiant est ainsi mis en évidence pour le polymère **PSZB3,75MA1,25I**, ce qui est adapté pour le procédé d'extrusion en température. Ensuite, la viscosité semble diminuer avec la température jusqu'à 70 °C pour les fréquences faibles proches de 0,1 Hz, avant d'augmenter pour dépasser la viscosité initiale pour  $f < 1$  Hz. Pour des fréquences plus élevées ( $f > 1$  Hz), la viscosité complexe diminue pour atteindre un minimum à une température de 90 °C.

Afin de déterminer plus exactement l'effet de la température sur  $|\eta^*|$  pour le fluide non-newtonien, quatre fréquences ont été considérées (Figure IV.44, b)). Hormis pour  $f = 0,1$  Hz, la viscosité complexe diminue jusqu'à 90 °C, avant une probable réticulation du polymère pour des températures supérieures. Ces résultats sont donc en accord avec une extrusion facilitée à des températures proches de 90 °C, pour des fréquences de sollicitation certainement assez élevées (ex : pour 90 °C,  $|\eta^*| = 78$  Pa.s à  $f = 100$  Hz, tandis que  $|\eta^*| = 44\,056$  Pa.s pour  $f = 0,1$  Hz).

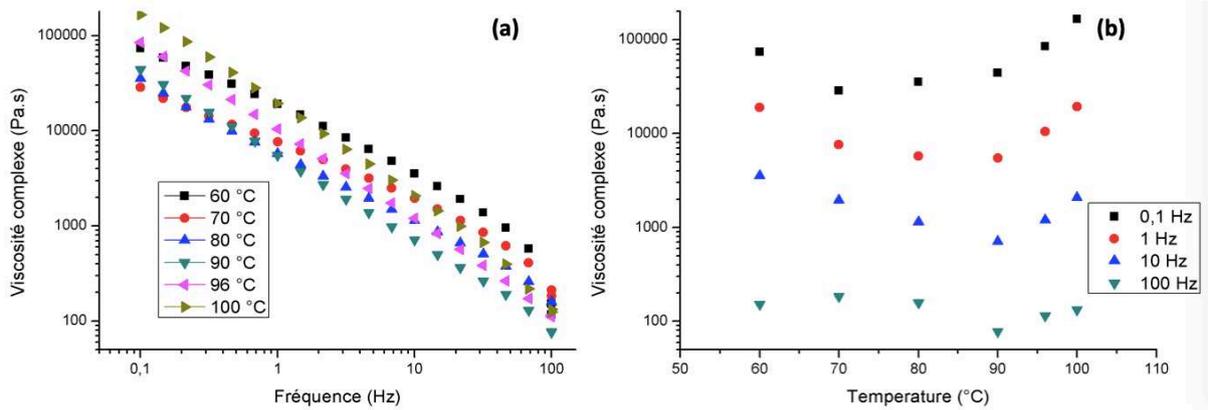


Figure IV.44. (a) Viscosité complexe mesurée en fonction de la fréquence d'oscillation pour des températures entre 60 °C et 100 °C ; (b) représentation de la viscosité complexe en fonction de la température pour 4 fréquences sélectionnées (0,1 ; 1 ; 10 et 100 Hz)

Pour compléter ces analyses, les modules de conservation et de perte,  $G'$  et  $G''$ , ont été également analysés en fonction de la fréquence et de la température. En effet, un compromis est nécessaire en termes d'élasticité ( $G'$ , maintien du fil) et de viscosité ( $G''$ , facilité d'extrusion) pour générer des fils extrudés à partir de polymères précéramiques. Excepté à 60 °C, pour des fréquences proches de 100 Hz, le module élastique  $G'$  reste supérieur au module visqueux  $G''$  pour **PSZB3,75MA1,25I**, et ce, quelles que soient la fréquence et la température étudiées (Figure IV.45). Pour des soucis de lisibilité, seules les températures 60 et 96 °C sont représentées sur la Figure IV.45,a).

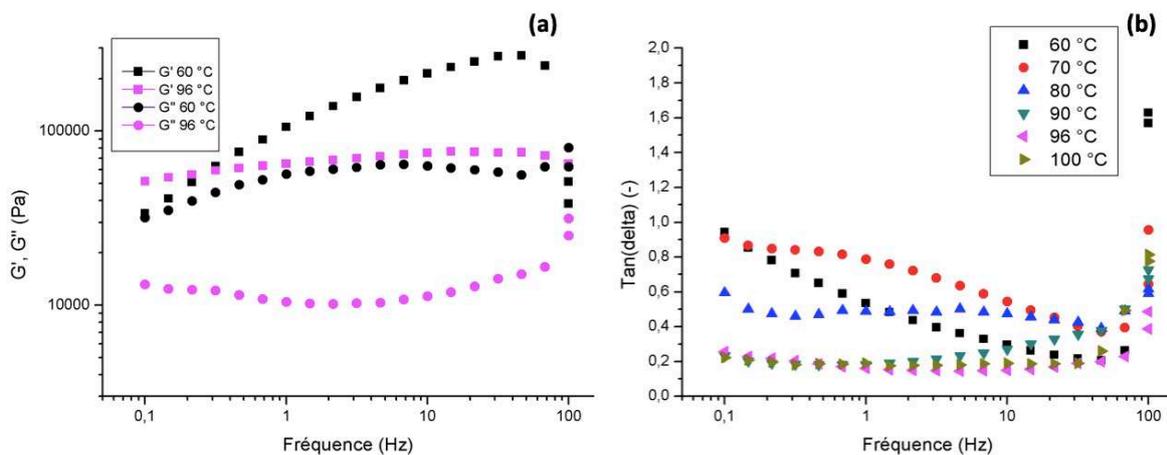


Figure IV.45. (a) Modules solide ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence d'oscillation pour deux températures 60 et 96 °C ; (b) facteur de perte ( $\tan\delta=G''/G'$ ) en fonction de la fréquence d'oscillation pour les six températures étudiées

D'un point de vue général, les modules visqueux et élastiques croient avec la fréquence, avec une diminution de  $G'$  et une augmentation accentuée de  $G''$  à l'approche des fréquences élevées. Afin d'apprécier l'écart relatif entre  $G'$  et  $G''$ , un second graphe représente le facteur de perte ( $G''/G'$ ) en fonction de la fréquence (Figure IV.45, b)). Pour toutes les températures, le facteur de perte diminue jusqu'à une fréquence proche de 50 Hz, avant d'augmenter pour atteindre des valeurs inférieures à 1 ( $G'' < G'$ ), sauf pour  $T = 60$  °C où le caractère liquide du

polymère est assez marqué pour  $f = 100$  Hz. D'après ces analyses, la facilité d'extrusion du polymère **PSZB3,75MA1,25I** pourrait être expliquée par une sollicitation du matériau importante (vitesse d'extrusion) qui tendrait à diminuer la viscosité complexe du polymère (zone proche de  $f = 100$  Hz). Ceci serait à conforter avec l'étude d'un polymère difficilement extrudable à cette température (rapport MA/B  $< 1$ ), et d'autres polymères facilement extrudables (rapport MA/B compris entre 1,25 et 2) pour établir des critères de capacité à l'extrusion plus exacts. Afin de compléter ces résultats, il serait intéressant de comparer les résultats de **PSZB3,75MA1,25** avec un autre polymère moins/plus facilement extrudable à la même température, pour identifier les critères rhéologiques déterminants pour l'extrusion de tels matériaux. Une analyse couplée avec la spectroscopie infrarouge *in situ* pourrait nous renseigner sur les réactions de réticulations qui se produisent pour  $T > 90$  °C (mise en évidence + cinétique). Dans le cas de polymères solubles, l'HPLC-MALS pourrait nous renseigner sur les masses moléculaires des polymères. Enfin, nous pourrions envisager une étude à plus hautes fréquences pour voir si la fluidité du polymère est affectée.

### III.3. Conclusions partielles

La modification du polymère précéramique **PSZB3,75** par de la méthylamine en solution a permis d'introduire des groupements de fin de chaîne dans la structure du polymère qui apportent la plasticité nécessaire en température pour une extrusion à chaud et former des fibres de large diamètre qui s'apparentent à des capillaires dont les parois peuvent être rendues poreuses avec l'incorporation d'une proportion contrôlée de sphères de PMMA de diamètre micrométrique. Bien qu'il soit nécessaire d'optimiser ces matériaux, cette approche permet d'envisager leur utilisation dans une vaste gamme d'applications industrielles, notamment en tant que supports membranaires ou de catalyse hétérogène en raison de leurs stabilités chimique et thermique attendues.

## IV. Conclusions

La première partie de ce chapitre a consisté en la modification chimique d'un polysilazane commercial, le Durazane® 1800, produit par la société Merck, par le BDMS. La présence de fonctions réactives de types vinyls et NH au sein de la structure moléculaire de ce polymère permet l'incorporation d'atomes de bore à travers deux mécanismes impliquant des réactions d'hydroboration entre les fonctions vinyls du Durazane® 1800 et les groupements BH du BDMS et de déhydrocouplage entre les groupements NH du polysilazane et BH du BDMS. Des proportions contrôlées de bore ont pu être incorporées depuis des rapports atomiques Si/B de 30 à 2,5. La teneur en bore au sein de la structure moléculaire des précurseurs synthétisés influence grandement leur état physique passant d'un liquide à un solide à partir d'un certain rapport Si/B et induit la présence de liaisons B-H, provenant du borane, pour de fortes teneurs en bore, indiquant l'effet notoire de l'encombrement stérique dans le polysilazane qui empêche

la réaction totale entre le BDMS et le polysilazane. Les analyses élémentaires effectuées sur les précurseurs présentant différents taux de bore permettent de confirmer l'hypothèse qu'une teneur maximale en bore semble exister, au-delà de laquelle l'encombrement stérique ne permet plus l'accessibilité du BDMS aux groupements réactifs du polysilazane commercial.

Le bore apparaît ici comme un agent de réticulation de la structure polymérique, limitant les pertes de masses lors de la conversion en céramiques. Des analyses par RMN solide permettent de constater que la conversion polymère-céramique s'accompagne de l'enrichissement progressif de l'environnement du bore en azote au détriment du carbone et de la formation d'unités  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) ainsi que de carbone libre après pyrolyse à 1000 °C. La diminution du rapport Si/B, qui ne varie pas entre le polymère et la céramique, tend à augmenter la proportion d'azote autour du bore dans les matériaux préparés à 1000 °C.

Les céramiques Si-B-C-N formées sont dans tous les cas plus stables en température que leurs parentes de type Si-C-N dérivées de la pyrolyse du Durazane® 1800 et l'augmentation de la température entraîne l'organisation à longue échelle de différentes phases cristallines. Les céramiques synthétisées avec un haut rapport atomique Si/B évoluent vers des céramiques majoritairement cristallisées sous forme de différents polytypes de carbure de silicium (majoritairement  $\beta$ -SiC). Au contraire, les céramiques présentant de fortes teneurs en bore (faibles rapports atomiques Si/B) tendent vers des composites SiC/BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C à haute température.

Les polymères préparés dans cette première partie de chapitre sont obtenus sous forme d'une poudre infusible et, par conséquent, ils ne sont pas des candidats appropriés pour une mise en forme par extrusion. Cela nous a amené à considérer la modification de ces polymères par de la méthylamine qui a permis d'introduire des groupements de fin de chaîne dans la structure du polymère pour apporter la plasticité nécessaire en température pour une extrusion à chaud des composés. A travers un contrôle de la quantité de méthylamine ajoutée au polymère, il a été possible de former des fibres de large diamètre qui s'apparentent à des capillaires dont les parois peuvent être rendues poreuses avec l'incorporation d'une proportion contrôlée de sphères de PMMA de diamètre micrométrique. Cette approche ouvre la voie à une application comme membranes ou matériaux d'électrode. Dans la suite de ce manuscrit, notre objectif est de simplifier la synthèse de ces polymères.

## Références

- (1) Viard, A. Structure, Élaboration, Propriétés et Modification de Surface de Fibres Creuses Non-Oxydes à Partir de Polymères Pré-Céramiques Pour Des Applications Membranaires. Thèse, Université de Montpellier, 2016.
- (2) Xu, L.; Lee, H. K. Zirconia Hollow Fiber: Preparation, Characterization, and Microextraction Application. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (14), 5241–5248. <https://doi.org/10.1021/ac070449b>.
- (3) Wei, C. C.; Chen, O. Y.; Liu, Y.; Li, K. Ceramic Asymmetric Hollow Fibre Membranes—One Step Fabrication Process. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320* (1), 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.003>.
- (4) Smid, J.; Avci, C. G.; Günay, V.; Terpstra, R. A.; Van Eijk, J. P. G. M. Preparation and Characterization of Microporous Ceramic Hollow Fibre Membranes. *J. Membr. Sci.* **1996**, *112* (1), 85–90. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00274-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00274-X).
- (5) Zhang, J.-W.; Fang, H.; Wang, J.-W.; Hao, L.-Y.; Xu, X.; Chen, C.-S. Preparation and Characterization of Silicon Nitride Hollow Fiber Membranes for Seawater Desalination. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 197–206.
- (6) Zhang, J.-W.; Fang, H.; Hao, L.-Y.; Xu, X.; Chen, C.-S. Preparation of Silicon Nitride Hollow Fibre Membrane for Desalination. *Mater. Lett.* **2012**, *68*, 457–459.
- (7) de Wit, P.; Kappert, E. J.; Lohaus, T.; Wessling, M.; Nijmeijer, A.; Benes, N. E. Highly Permeable and Mechanically Robust Silicon Carbide Hollow Fiber Membranes. *J. Membr. Sci.* **2015**, *475*, 480–487.
- (8) Viard, A.; Fonblanc, D.; Schmidt, M.; Lale, A.; Salameh, C.; Soleilhavoup, A.; Wynn, M.; Champagne, P.; Cerneaux, S.; Babonneau, F. Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (38), 9076–9090.
- (9) Fonblanc, D.; Lopez-Ferber, D.; Wynn, M.; Lale, A.; Soleilhavoup, A.; Leriche, A.; Iwamoto, Y.; Rossignol, F.; Gervais, C.; Bernard, S. Crosslinking Chemistry of Poly(Vinylmethyl-Co-Methyl)Silazanes toward Low-Temperature Formable Pre-ceramic Polymers as Precursors of Functional Aluminium-Modified Si–C–N Ceramics. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (41), 14580–14593. <https://doi.org/10.1039/C8DT03076F>.
- (10) Schuhmacher, J.; Berger, F.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F.; Müller, K. Solid-state NMR and FT IR Studies of the Preparation of Si–B–C–N Ceramics from Boron-modified Polysilazanes. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (10), 809–819.
- (11) Gervais, C.; Babonneau, F.; Ruwisch, L.; Hauser, R.; Riedel, R. Solid-State NMR Investigations of the Polymer Route to SiBCN Ceramics. *Can. J. Chem.* **2003**, *81* (11), 1359–1369.
- (12) Jeschke, G.; Hoffbauer, W.; Jansen, M. A Comprehensive NMR Study of Cubic and Hexagonal Boron Nitride. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1998**, *12* (1), 1–7.
- (13) Berger, F.; Mueller, A.; Aldinger, F.; Mueller, K. Solid-state NMR Investigations on Si–B–C–N Ceramics Derived from Boron-Modified Poly (Allylmethylsilazane). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631* (2-3), 355–363.
- (14) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (1), 141–146.
- (15) Choong Kwet Yive, N. S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry Investigation of the Thermal Conversion of

Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia. 2. Poly (Silazanes). *Chem. Mater.* **1992**, *4* (6), 1263–1271.

(16) Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G. Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic SiCN Fibres. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (48), 15406–15415. <https://doi.org/10.1039/C3TA13254D>.

(17) Schmidt, W. R.; Marchetti, P. S.; Interrante, L. V.; Hurley Jr, W. J.; Lewis, R. H.; Doremus, R. H.; Maciel, G. E. Ammonia-Induced Pyrolytic Conversion of a Vinylic Polysilane to Silicon Nitride. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (4), 937–947.

(18) Seifollahi Bazarjani, M.; Kleebe, H.-J.; Müller, M. M.; Fasel, C.; Baghaie Yazdi, M.; Gurlo, A.; Riedel, R. Nanoporous Silicon Oxycarbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes in Situ Modified with Nickel Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4112–4123.

(19) Seifert, H. J.; Peng, J.; Lukas, H. L.; Aldinger, F. Phase Equilibria and Thermal Analysis of Si–C–N Ceramics. *J. Alloys Compd.* **2001**, *320* (2), 251–261.

(20) Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chem. Mater.* **1990**, *2* (5), 557–563.

(21) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095.

(22) Yan, M.; Song, W.; Zhao-hui, C. Raman Spectroscopy Studies of the High-Temperature Evolution of the Free Carbon Phase in Polycarbosilane Derived SiC Ceramics. *Ceram. Int.* **2010**, *36* (8), 2455–2459.

(23) Reich, S.; Ferrari, A. C.; Arenal, R.; Loiseau, A.; Bello, I.; Robertson, J. Resonant Raman Scattering in Cubic and Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (20), 205201.

(24) Nakashima, S. -i; Harima, H. Raman Investigation of SiC Polytypes. *Phys. Status Solidi A* **1997**, *162* (1), 39–64.

(25) Windl, W.; Karch, K.; Pavone, P.; Schütt, O.; Strauch, D.; Weber, W. H.; Hass, K. C.; Rimai, L. Second-Order Raman Spectra of SiC: Experimental and Theoretical Results from Ab Initio Phonon Calculations. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (13), 8764.

(26) Schmidt, M. Développement de Matrice Si-C-(B,N) de Composites à Renfort Fibreux Par Modification Chimique de Polycarbosilanes/Polysilazanes, Université de Montpellier, 2017.

(27) Wynn, M. Synthèse de Dioxyde de Titane Déposé Sur Des Supports Macro-Poreux SiBC et SiBCN Pour La Photo-Catalyse., Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2017.

(28) Rice, R. W. Ceramics from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- a Materials Perspective. *AM CERAM SOC BULL Am Ceram Soc Bull* **1983**, *62* (8), 889.

(29) Wynne, K. J.; Rice, R. W. Ceramics via Polymer Pyrolysis. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14* (1), 297–334.

(30) Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (2), 289–299.

(31) Bechelany, M. C.; Proust, V.; Lale, A.; Miele, P.; Malo, S.; Gervais, C.; Bernard, S. Nanocomposites through the Chemistry of Single-source Precursors: Understanding the Role of Chemistry behind the Design of Monolith-type Nanostructured Titanium Nitride/Silicon Nitride. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (4), 832–845.

- (32) Durif, C.; Wynn, M.; Balestrat, M.; Franchin, G.; Kim, Y.-W.; Leriche, A.; Miele, P.; Colombo, P.; Bernard, S. Open-Celled Silicon Carbide Foams with High Porosity from Boron-Modified Polycarbosilanes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (16), 5114–5122.
- (33) Duperrier, S.; Bernard, S.; Calin, A.; Sigala, C.; Chiriac, R.; Miele, P.; Balan, C. Design of a Series of Pre-ceramic B-Tri (Methylamino) Borazine-Based Polymers as Fiber Precursors: Shear Rheology Investigations. *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 1028–1034.
- (34) Cox, W. P.; Merz, E. H. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities. *J. Polym. Sci.* **1958**, *28* (118), 619–622.



# CHAPITRE V



Chapitre V. Elaboration et caractérisation de fibres Si-X-C-N (X = B, Al) par modifications chimiques de polysilazanes commerciaux avec des complexes acido-basiques de Lewis ou des composés organométalliques constitués de ligands apportant un caractère plastifiant	196
I. Introduction .....	196
II. Modification du Durazane <sup>®</sup> 1800 par du Borane Diméthylamine .....	196
II.1. Synthèses des précurseurs .....	196
II.2. Caractérisations spectroscopiques .....	197
II.3. Analyses thermogravimétriques .....	199
II.4. Analyses élémentaires des céramiques.....	201
II.5. Évolution structurale des céramiques à haute température .....	201
II.6. Développement de la filabilité des polymères .....	204
II.7. Conclusion partielle .....	208
III. Modification du Durazane <sup>®</sup> 1800 par l'alanine N-N-Diméthyléthylamine .....	209
III.1. Incorporation d'aluminium au sein de la structure polymérique du Durazane <sup>®</sup> 1800 .....	209
III.2. Fibres Si-Al-C-N à partir de la modification de Durazane <sup>®</sup> 1800 par le DMEA .....	230
IV. Conclusions.....	232
Références .....	234



## Chapitre V. Elaboration et caractérisation de fibres Si-X-C-N (X = B, Al) par modifications chimiques de polysilazanes commerciaux avec des complexes acido-basiques de Lewis ou des composés organométalliques constitués de ligands apportant un caractère plastifiant

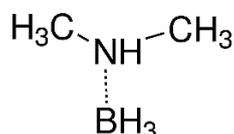
### I. Introduction

Les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 ont montré qu'il était possible de développer les propriétés de filabilité de polymères précéramiques en les modifiant avec de la méthylamine. Cette approche utilise une stratégie en deux étapes qui consiste tout d'abord à réticuler le précurseur par ajout d'un complexe acide de Lewis à base de bore puis à développer son comportement rhéologique avec l'utilisation d'une amine primaire. Dans le but de simplifier les synthèses, une approche consisterait à réticuler le précurseur avec des composés à base de bore complexifiés par une amine offrant ainsi la possibilité d'intégrer en une seule et même étape le bore et les groupements pendants de type amine qui joueraient le rôle de plastifiants. Dans ce chapitre exploratoire, notre choix s'est porté sur l'utilisation du borane diméthylamine (BDMA) comme complexe acide de Lewis pour modifier le Durazane<sup>®</sup> 1800 et développer la filabilité de précurseurs Si-B-C-N puis nous avons étendu cette approche à l'utilisation de l'alanine diméthyléthylamine pour modifier le Durazane<sup>®</sup> 1800 et former des précurseurs Si-Al-C-N.

### II. Modification du Durazane<sup>®</sup> 1800 par du Borane Diméthylamine

#### II.1. Synthèses des précurseurs

Une série de plusieurs polymères a été synthétisée par addition contrôlée de différentes quantités de borane diméthylamine (BDMA) sur le Durazane<sup>®</sup> 1800. Les précurseurs élaborés par cette voie seront qualifiés de **PSZBX\_BDMA** (pour PolySilaZane modifié par du BDMA). De manière analogue aux différentes nomenclatures utilisées précédemment, X correspond au rapport atomique Si/B fixé au cours de la synthèse. La structure chimique du BDMA est présentée par la *Figure V.1*.



*Figure V.1. Structure chimique du borane diméthylamine (BDMA)*

Similairement au BDMS utilisé dans les chapitres précédents, le BDMA présente trois liaisons B-H susceptibles de réagir avec les groupements réactifs vinyls et NH du Durazane<sup>®</sup> 1800 respectivement par hydroboration et déhydrocouplage. Ainsi, les rapports atomiques Si/B considérés sont identiques à ceux fixés dans le chapitre 4 et la nomenclature des polyborosilazanes synthétisés reste inchangée. Elle est présentée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés à partir de Durazane® 1800 et de BDMA

Groupement réactifs considérés	Rapport atomique Si/B	Nomenclature	État physique
20	15	<b>PSZB15-BDMA</b>	Liquide
40	7,5	<b>PSZB7,5-BDMA</b>	Liquide
60	5	<b>PSZB5-BDMA</b>	Liquide
80	3,75	<b>PSZB3,75-BDMA</b>	Gel
120	2,5	<b>PSZB2,5-BDMA</b>	Gel

Pour la synthèse de l'échantillon **PSZB2,5-BDMA**, 120 % de fonctions réactives sont considérées, respectivement 20 % molaire de groupements vinyls, et 100 % de fonctions amines. Il correspond à une réaction totale entre les groupements BH du BDMA et les sites réactifs de types vinyls et NH présents dans la structure du Durazane® 1800. L'échantillon **PSZB15-BDMA** est synthétisé en ne considérant que 20 % molaire de l'ensemble des fonctions réactives du polysilazane.

La réaction du BDMA avec le Durazane® 1800 entraîne une augmentation progressive de la viscosité de ce dernier pour aboutir à des gels pour de forts taux de bore. A quantité de bore incorporée égale, le polymère **PSZB3,75** du chapitre 4 est un solide. Dès lors, on peut suggérer que la réactivité diffère entre les deux boranes. L'ensemble des précurseurs a pu être caractérisé afin d'identifier la réaction.

## II.2. Caractérisations spectroscopiques

La modification de la structure chimique du Durazane® 1800 a été suivie par spectroscopies IRTF et RMN <sup>1</sup>H. L'ensemble des précurseurs étant des liquides ou des gels, toute l'étude IRTF a été effectuée en transmission entre deux fenêtres de KBr.

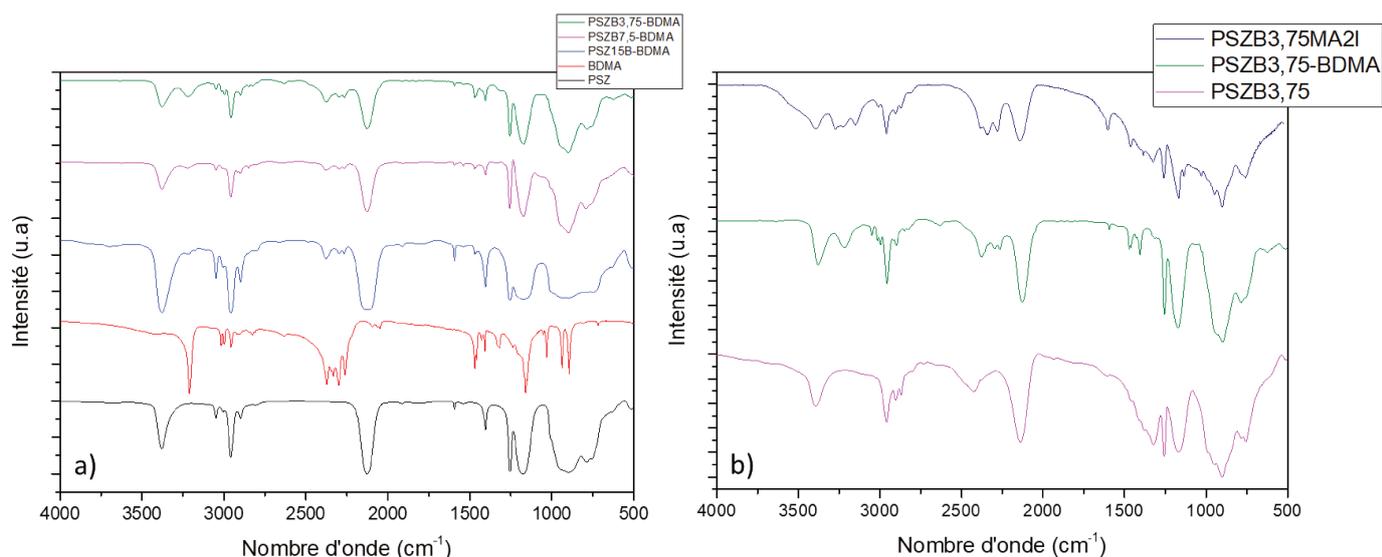


Figure V.2. Spectres IRTF a) des différents échantillons **PSZBX-BDMA** et b) comparaison entre **PSZ3,75**, **PSZB3,75-BDMA** et **PSZB3,75MA2I**

L'incorporation de bore à travers l'utilisation de BDMA tend à réduire progressivement l'absorption due aux fonctions vinyls à 3047 cm<sup>-1</sup> et 1593 cm<sup>-1</sup>. Toutefois, ces bandes ne

disparaissent jamais et sont même toujours visibles dans l'échantillon **PSZB3,75-BDMA** alors qu'elles étaient absentes dans le spectre de son analogue **PSZB3,75** et peu visibles dans l'échantillon **PSZB3,75MA2I** (*Figure V.2*). La présence des fonctions vinyls pour cet échantillon a également été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  en phase liquide (*Figure V.3*). Il semble donc que les réactions d'hydroboration soient moins effectives lors de l'utilisation du BDMA à rapport atomique Si/B équivalent. Les bandes relatives aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons SiN-H respectivement à  $3382\text{ cm}^{-1}$  et  $1166\text{ cm}^{-1}$  diminuent en intensité avec la diminution du rapport Si/B ce qui rend compte de leur participation dans la réaction avec le BDMA ; probablement à travers des réactions de déhydrocouplage même s'il est difficile d'identifier les bandes caractéristiques de vibrations des liaisons B-N. Comme avec l'utilisation du BDMS, une bande caractéristique des liaisons B-H émerge aux alentours de  $2633\text{ cm}^{-1}$  et est relativement marquée pour le polymère **PSZB3,75-BDMA**. Cela pourrait être signe que le BDMA ne réagit pas totalement sur le Durazane<sup>®</sup> 1800 à un certain rapport Si/B comme le BDMS. La réaction du Durazane<sup>®</sup> 1800 avec le BDMA provoque néanmoins l'apparition des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons N-H dans les groupements méthylamino issus du BDMA dans la gamme de nombre d'onde  $3150\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ . Comme dans le cas du polymère **PSZB3,75MA2I**, on retrouve également les signaux caractéristiques d'une nouvelle bande d'absorption à  $2272\text{ cm}^{-1}$  qui peut s'apparenter aux vibrations d'élongation de liaisons N-H de type ammonium. Le spectre IRTF du polymère **PSZB3,75-BDMA** est très semblable à celui du polymère **PSZB3,75MA2I** ce qui tend à montrer que l'utilisation du BDMA permet d'introduire à la fois le bore par hydroboration et déhydrocouplage et des groupements amines à l'échelle moléculaire. Bien que difficilement interprétable du fait de la multitude et de la largeur des signaux, le spectre  $^1\text{H}$  RMN de **PSZB3,75-BDMA**, présenté sur la *Figure V.3*) semble résulter de l'ensemble des unités présentes dans **PSZ** et **BDMA**.

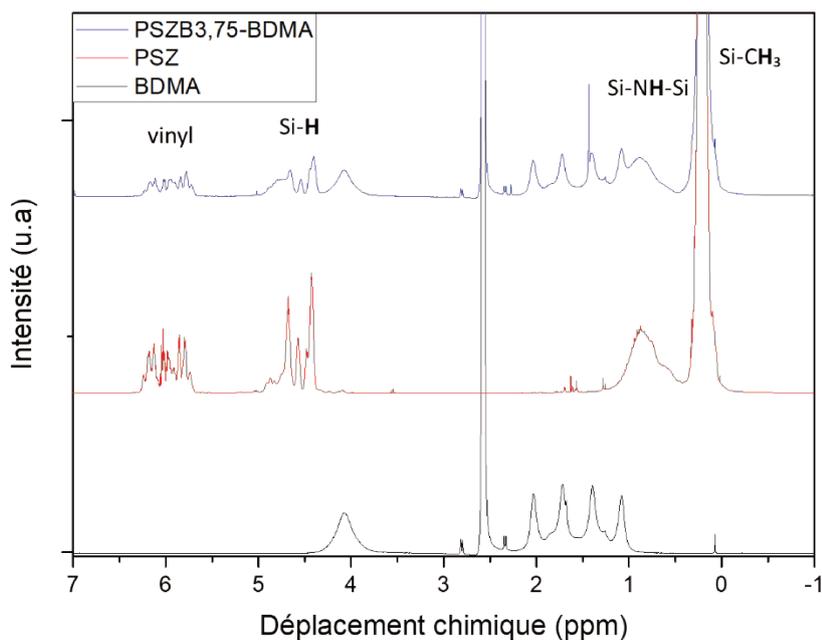


Figure V.3. Spectres  $^1\text{H}$  RMN du **BDMA**, de **PSZ** et de **PSZB3,75-BDMA**

### II.3. Analyses thermogravimétriques

L'évolution de la perte de masse du polymère **PSZB3,75-BDMA** a été suivie par analyse thermogravimétrique jusqu'à 1000 °C sous azote (Figure V.4.).

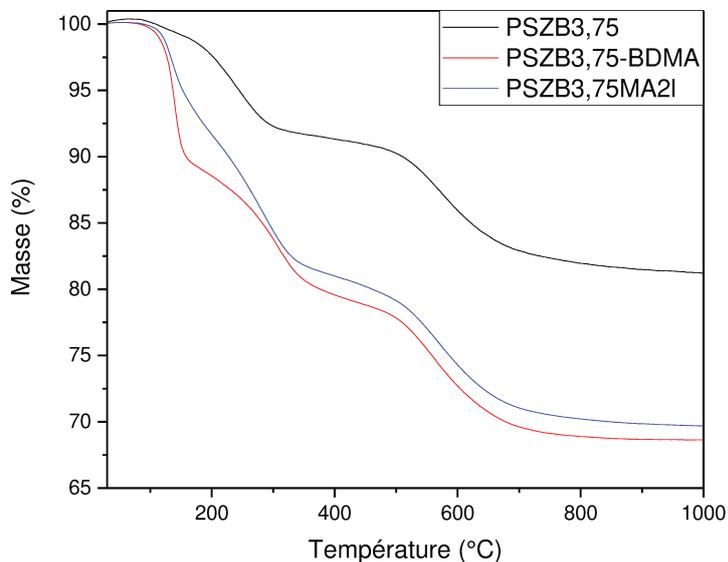


Figure V.4. Courbes ATG des polymères **PSZB3,75-BDMA**, **PSZB3,75** et **PSZB3,75MA2I** enregistrée sous azote jusqu'à 1000°C

Le profil de perte de masse est comparé à ceux obtenus dans le chapitre 4 pour les échantillons **PSZB3,75** et **PSZB3,75MA2I**. L'utilisation de BDMA maintient le profil de perte de masse en trois étapes typiques des polysilazanes, au contraire de l'échantillon **PSZB3,75** pour lequel la première perte de masse est considérablement limitée. Par ailleurs, les profils de

perte de masse des échantillons **PSZB3,75-BDMA** et **PSZB3,75MA2I** sont très semblables et le rendement céramique très proche ce qui tend à confirmer que la synthèse en une seule étape du polymère **PSZB3,75-BDMA** conduit à une structure et une réactivité similaires au polymère **PSZB3,75MA2I** préparé en deux étapes. Toutefois, la première perte de masse est accentuée dans **PSZB3,75-BDMA** par rapport à **PSZB3,75MA2I**. Les rendements céramiques calculés pour les échantillons **PSZB3,75MA2I** et **PSZB3,75-BDMA** sont de 70,1 % et 68,6 %, respectivement. Ils sont bien en deçà des 81,2 % du **PSZB3,75** sans doute en raison d'un degré de réticulation plus faible et de la présence de groupements de fin de chaîne de type méthylamino.

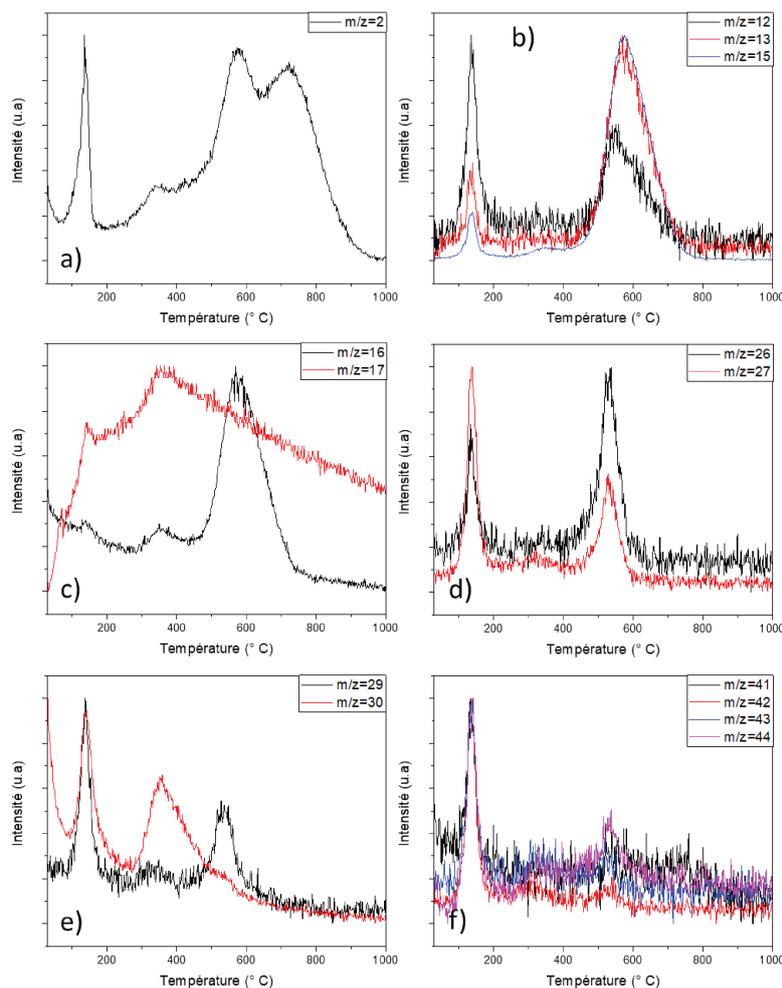


Figure V.5. Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours de l'ATG du polymère **PSZB3,75-BDMA**

L'analyse des gaz éliminés au cours de la conversion céramique de **PSZB3,75-BDMA** diffère principalement de celle de **PSZB3,75MA2I** du chapitre 4 par l'élimination de diméthylamine ( $m/z = 41, 42, 43$  et  $44$ ) notamment en deçà de  $200\text{ °C}$ , et qui correspond à la perte de masse marquée sur cet échantillon observé par ATG (Figure V.4). L'hydrogène ( $m/z=2$ ), le méthane

( $m/z=12$ , 13 et 15), l'ammoniac ( $m/z=16$ , 17), l'éthane/éthylène ( $m/z=26$  et 27), et la méthylamine ( $m/z=39$  et 30) sont toujours détectés (Figure V.5).

#### II.4. Analyses élémentaires des céramiques

Afin de déterminer la composition des céramiques préparées à partir du polymère **PSZB3,75-BDMA** et traitées à 1000 °C (**PSZB3,75-BDMA\_10**) et 1800 °C (**PSZB3,75-BDMA\_18**), une analyse élémentaire de ces poudres céramiques a été effectuée en première approximation par Microscopie Électronique à Balayage et Analyse Dispersive en Énergie (MEB-EDX). Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau V.2) et comparées par rapport à celles obtenues à partir du polymère **PSZB3,75MA2I**.

Tableau V.2. Pourcentages massiques de chacun des éléments constitutifs des céramiques dérivées des polymères **PSZB3,75-BDMA** et **PSZB3,75MA2I**. \*Valeur par analyseur carbone

Échantillons	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)	Composition chimique
<b>PSZB3,75-BDMA_10</b>	34,2	8,4	26,6	29,7	1,2	$Si_{3,0}B_{1,9}C_{5,5}N_{5,2}O_{0,2}$
<b>PSZB3,75-BDMA_18</b>	48,7	12,3	27,9   26,8*	8,8	2,3	$Si_{3,0}B_{2,0}C_{4,0}N_{1,1}O_{0,2}$
<b>PSZB3,75MA2I_10</b>	42,7	8,6	22,1	25,1	1,5	$Si_{3,0}B_{1,6}C_{3,6}N_{3,5}O_{0,2}$
<b>PSZB3,75MA2I_18</b>	36,8	16,15	31,2	15,1	0,75	$Si_{3,0}B_{3,4}C_{5,9}N_{2,5}O_{0,1}$

L'utilisation du BDMA permet bien d'incorporer du bore à l'échelle moléculaire comme le montrent les analyses EDX des céramiques bien que cette technique ne soit pas la plus fiable pour de tels éléments légers. Il est intéressant de constater que la teneur massique en bore est similaire à celle des céramiques élaborées à partir du polymère **PSZB3,75MA2I** à une température donnée. Les teneurs en carbone et azote sont sensiblement plus élevées mais une forte chute dans le pourcentage massique d'azote est observée dans l'échantillon **PSZB3,75-BDMA\_18** ce qui tend à affirmer que la stabilité des céramiques préparées à partir du polymère **PSZB3,75-BDMA** vis-à-vis de la carboréduction du nitrure de silicium est probablement réduite. Une analyse structurale a donc été entreprise sur les échantillons isolés à 1000 et 1800 °C.

#### II.5. Évolution structurale des céramiques à haute température

Les spectroscopies RMN du  $^{11}B$  et du  $^{29}Si$  ont été réalisées sur les échantillons **PSZB3,75-BDMA\_10** et **PSZB3,75-BDMA\_18**. La réponse de ce dernier est comparée à celle de l'échantillon **PSZB3,75MA2I\_18**. Les spectres sont présentés sur la Figure V.6. Le rapport signal / bruit relativement faible est due à l'utilisation d'un champ magnétique de 7 T.

Comme déjà constaté dans le chapitre 4, la pyrolyse sous azote à 1000 °C du polymère **PSZB3,75-BDMA** conduit à la formation d'unités  $BN_2C$  et  $BN_3$  dans le matériau **PSZB3,75-BDMA\_10** (Figure V.6, a)). L'élévation de la température jusqu'à 1800 °C (**PSZB3,75-BDMA\_18**) conduit même à une stabilisation des unités  $BN_3$  et à un spectre  $^{11}B$  proche (en dépit du rapport signal/bruit) de celui de l'échantillon **PSZB3,75MA2I\_18**. L'environnement

autour des atomes de silicium (*Figure V.6, b*)) est constitué, après pyrolyse à 1000 °C (**PSZB3,75-BDMA\_10**), d'une distribution de  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  qui couvre toutes les unités existantes entre les environnements  $\text{SiC}_4$  et  $\text{SiN}_4$ . Un traitement thermique à 1800 °C (**PSZB3,75-BDMA\_18**) entraîne une évolution franche vers la formation d'unités  $\text{SiC}_4$  rendant compte de la décomposition du nitrure de silicium par réactions avec le carbone libre comme le suggéraient les analyses EDX de ce même échantillon.

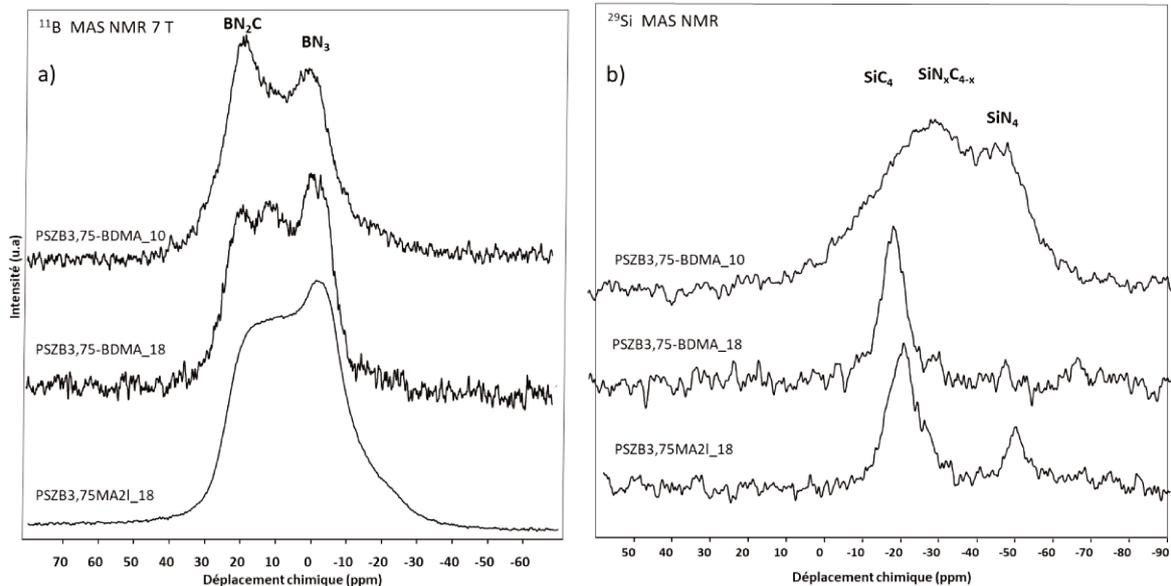


Figure V.6. Spectres RMN MAS a)  $^{11}\text{B}$  et b)  $^{29}\text{Si}$  des échantillons **PSZB3,75-BDMA\_10** et **PSZB3,75-BDMA\_18**. La comparaison est faite avec la réponse RMN de l'échantillon **PSZB3,75MA2I\_18**

La présence d'unités  $\text{SiN}_4$  est toutefois constatée, bien que réduite en rapport de ce qui a été observé sur l'échantillon **PSZB3,75MA2I\_18**. Ainsi, la RMN en phase solide vient confirmer les résultats de l'analyse MEB-EDX : la carboréduction de la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est plus marquée dans l'échantillon **PSZB3,75-BDMA\_18** sans doute en raison d'une fraction massique en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  supérieure comme en témoigne la teneur en azote plus importante dans les céramiques élaborées à partir du polymère **PSZB3,75-BDMA**. L'étude des mêmes céramiques par diffractions des rayons-X a permis de compléter ces résultats de spectroscopie RMN.

Les diffractogrammes RX de ces céramiques sont présentés sur la *Figure V.7*. Nous avons également caractérisé les céramiques préparées à 1400 (**PSZB3,75-BDMA\_14**) et 1600 °C (**PSZB3,75-BDMA\_16**). Un maintien du caractère amorphe des céramiques est constaté après pyrolyse à 1400 °C (**PSZB3,75-BDMA\_14**), température à laquelle un pic de diffraction apparaît à  $2\theta \sim 26,5^\circ$  en raison de la diffraction des plans (002) du carbone  $\text{sp}^2$  voire du nitrure de bore (BN). Comme pour les échantillons dérivés des polymères **PSZB3,75**, les analyses élémentaires montrent que le taux de carbone augmente avec l'utilisation du BDMA comme source de bore ce qui pourrait indiquer une augmentation de la teneur en carbone libre dans le matériau.

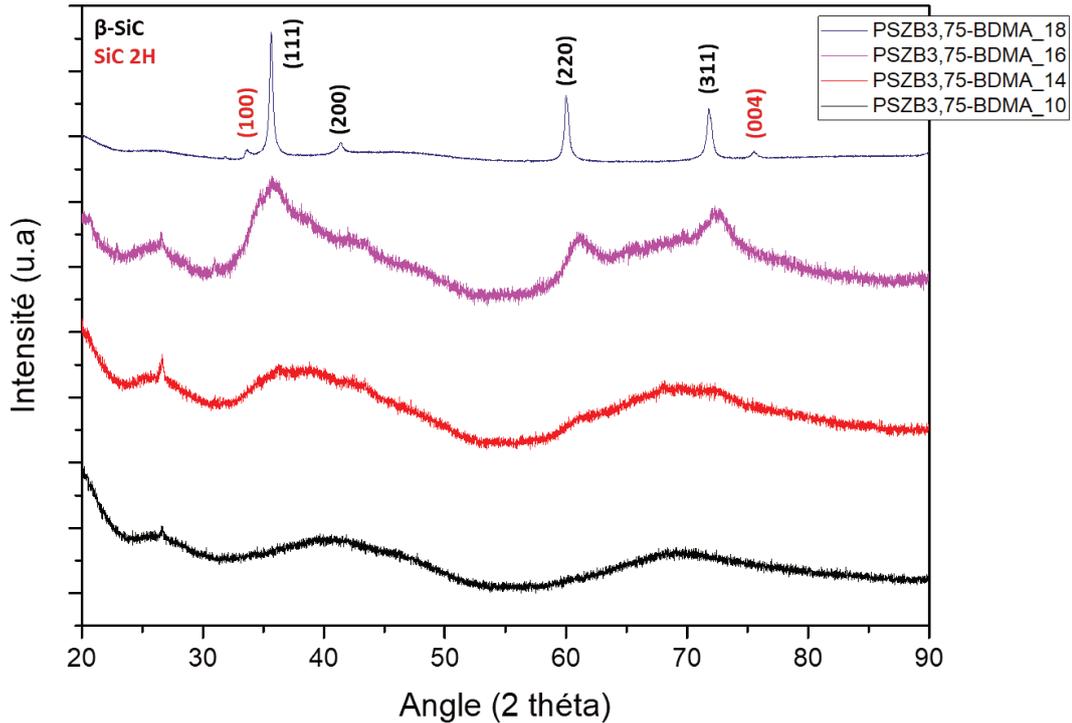


Figure V.7. Diffractogrammes RX des échantillons dérivés du **PSZB3,75-BDMA** et obtenus par traitements thermiques sous azote entre 1000 et 1800 °C

Un traitement thermique à 1600 °C (**PSZB3,75-BDMA\_16**) fait apparaître des pics de diffraction diffus et centrés à 26,6° ; 31,0° ; 35,8° avec un épaulement à 34,8° ; 41,9° ; 61,1° et 72,6°. Ceux-ci sont attribués à l'organisation à longue échelle du nitrure de silicium et du carbure de silicium (PDF : 00-033-1160 et 04-008-2393). A cette température, le diffractogramme de ces céramiques reste très proches de celles préparées à partir des polymères **PSZB3,75** et **PSZB3,75MA2I**. L'augmentation de la température de traitement à 1800 °C (**PSZB3,75-BDMA\_18**) a pour effet de cristalliser différents polytypes de SiC ( $\beta$ -SiC majoritaire) confirmant les résultats de RMN du silicium. La formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction à 60,0° ( $\beta$ -SiC (220)) permet de remonter à une taille de cristallites de 23 nm contre 15 nm et 16 nm respectivement pour **PSZB3,75MA2I\_18** et **PSZB3,75\_18**. Il apparaît donc une cristallisation de SiC plus avancée dans **PSZB3,75-BDMA\_18** que dans les autres compositions présentant des teneurs en bore équivalentes.

Le spectre Raman enregistré sur l'échantillon **PSZB3,75-BDMA\_18** ne permet plus de discerner les bandes caractéristique D et G du carbone libre (Figure V.8, a)) alors qu'il n'est cependant pas constaté de manière franche la présence du pic caractéristique du carbure de silicium cristallin (Figure V.8, b)).

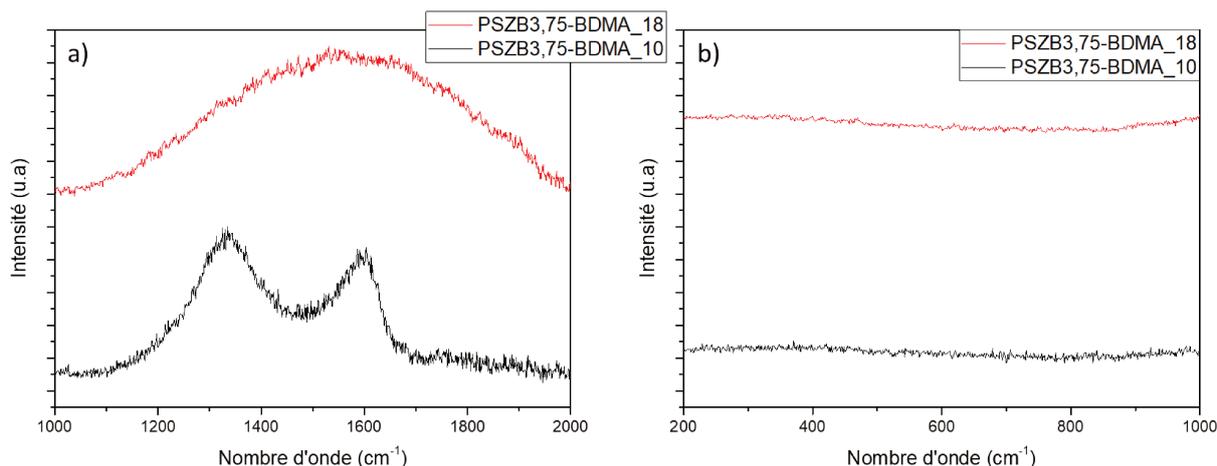


Figure V.8. Spectres Raman des échantillons isolés à 1000 °C (**PSZB3,75-BDMA\_10**), et 1800 °C (**PSZB3,75-BDMA\_18**) sur le domaine des nombres d'onde a) 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$  et b) 200-1000  $\text{cm}^{-1}$

Les analyses mises en œuvre précédemment montrent que l'utilisation de BDMA comme source de bore est une alternative séduisante pour réduire les temps de réaction et obtenir des polymères dont la structure chimique et le comportement thermique sont très proches de ceux des polymères obtenus en deux étapes par utilisation du BDMS et de la méthylamine en solution. L'évolution compositionnelle et structurale montre que les céramiques Si-B-C-N sont stables jusqu'à 1600 °C ; température à partir de laquelle la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  réagit avec le carbone libre de façon plus prononcée que dans les céramiques issues des polymères synthétisés en deux étapes.

La possibilité d'incorporer du bore au polysilazane tout en conservant des polymères peu ou pas réticulés et sous formes de liquides ou de gels permet d'envisager leur utilisation en tant que précurseurs de fibres Si-B-C-N. Toutefois, une étape de réticulation est apparue nécessaire afin d'accéder à des polymères précéramiques solides et fusibles à basses températures. C'est ce qui est étudié ci-dessous.

## II.6. Développement de la filabilité des polymères

Deux techniques de réticulations post-synthèse ont été mises en œuvre dans ces travaux de thèse. La première consiste en la réticulation thermique des polymères **PSZB3,75-BDMA**. Comme nous l'avons décrit dans la partie consacrée à l'état de l'art, une thermolyse sous vide ou sous argon peut entraîner un réarrangement de la structure moléculaire du polymère. Ainsi, en jouant sur des paramètres comme la durée, la température ou l'atmosphère de thermolyse, il est envisageable de modifier à façon le degré de réticulation du précurseur en vue d'un filage en fondu.

### II.6.1. Réticulations thermiques

Il a été possible d'étirer des fibres en boîte à gants à partir d'un **PSZB3,75-BDMA** qui a subi une thermolyse à 100 °C sous vide durant deux heures comme le montre la *Figure V.9*.

Toutefois, si l'obtention de fibres crues est possible, il ne s'agit pas d'un filage en fondu dans la mesure où le précurseur présente un aspect de gel visqueux, mais pas de solide. Le manque de contrôle dans la réticulation des précurseurs ainsi que l'étroitesse des conditions de thermolyses permettent difficilement de mettre en œuvre cette approche afin de développer un solide fusible. En effet, une thermolyse mal maîtrisée conduit systématiquement à une mousse infusible.



Figure V.9. Élaboration de fibres crues à partir du **polymère PSZB3,75-BDMA** thermolysé 2 heures sous vide à 100 °C

La seconde méthode afin d'obtenir un polymère fusible après addition de BDMA consiste en la réticulation chimique du polysilazane par scission et recombinaison de liaisons chimiques.

### II.6.2. Réticulations chimiques

Un travail important sur la réticulation chimique du Durazane<sup>®</sup> 1800 a été effectué à l'Université de Bayreuth par Flores et al.<sup>1,2</sup>. Elle consiste en la réticulation sélective des groupements NH et SiH du polysilazane commercial par une réaction de déshydrogénation catalysée par du fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) menant à la formation de liaisons Si-N et à l'augmentation de la masse moléculaire du précurseur modifié. La réaction est stoppée par du borohydrure de calcium. Le mécanisme simplifié s'effectue comme décrit dans la *Figure V.10*. Notre étude rajoute une problématique à cette réaction puisque nous avons du bore dans la structure des polymères. Si la réticulation avant l'incorporation de bore facilite la synthèse, il faut considérer qu'une partie des fonctions NH du Durazane<sup>®</sup> 1800 ne seront plus disponibles pour le bore. Toutefois, dans la mesure où les fonctions NH sont encore présentes dans la structure moléculaire du précurseur après ajout de bore, nous avons considéré qu'il n'y aurait pas de différences majeures dans les teneurs en bore, que l'addition de ce dernier s'effectue avant ou après l'étape de réticulation chimique. La première étape a consisté à reproduire une partie des travaux de Flores<sup>1,2</sup> quant à la réticulation chimique du Durazane<sup>®</sup> 1800 avec du TBAF. Il apparaît avantageux, en vue d'un filage en fondu, que le TBAF permette la réticulation nécessaire et suffisante à l'obtention d'un polysilazane réticulé mais non solide. En effet, le bore engendre également une réticulation du précurseur, et les effets cumulés du TBAF et du



visqueux que le polymère **PSZB3,75-BDMA\_TBAF**. Il est supposé que cette évolution est inhérente à l'incorporation de groupements méthylamino au sein de la structure chimique du précurseur. L'utilisation d'une quantité plus importante de BDMA apporterait plus de plasticité au polymère, et un aspect moins solide que pour son pendant **PSZB3,75-BDMA\_TBAF**.

Tableau V.4. État physique des précurseurs PSZX-BDMA après réticulation 15 minutes avec 0,50 m% de TBAF

Précurseur	TBAF (m%)	Durée de réticulation (min)	État physique
<b>PSZB7,5-BDMA_TBAF</b>	0,50	15	Liquide visqueux
<b>PSZB3,75-BDMA_TBAF</b>	0,50	15	gel très épais
<b>PSZB2,5-BDMA_TBAF</b>	0,50	15	gel épais

Le précurseur **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** apparaît comme un gel à température ambiante. Une augmentation progressive de la température jusqu'à 35 °C permet de l'étirer sous forme fibreuse, ce qui est impossible à température ambiante. Il apparaît dès lors qu'une réticulation chimique permet de rendre les polymères thermoplastiques et de former des fibres crues. La Figure V.11 présente les fibres étirées manuellement.

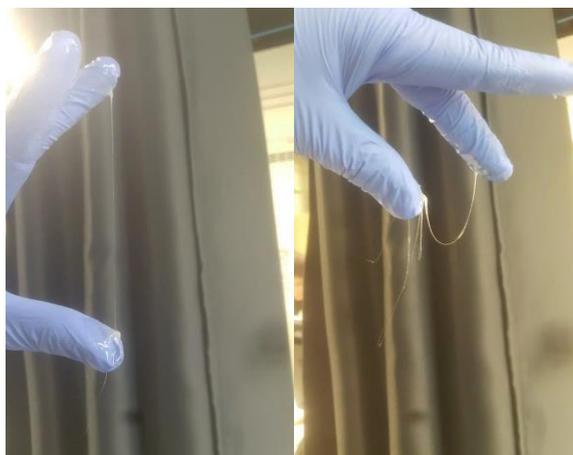


Figure V.11. Elaboration de fibres crues à partir du polymère **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** à 35 °C

Le précurseur **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** a été analysé par spectroscopie IRTF. Le spectre est présenté sur la Figure V.12 et comparé à ceux des polymères **PBSZ3,75** et **PSZB3,75\_BDMA**. Les spectres IRTF des polymères **PSZB3,75BDMA\_TBAF** et **PSZB3,75BDMA** sont similaires sur l'ensemble des fonctions qu'ils partagent. Comme escompté, la réticulation agit sur les fonctions Si-H représentés par la bande caractéristique centrée autour de 2123 cm<sup>-1</sup> en diminuant légèrement son intensité relative dans le spectre de l'échantillon **PSZB3,75BDMA\_TBAF**. Une possible réduction des intensités relatives des bandes présentes à 1165 cm<sup>-1</sup> et 3382 cm<sup>-1</sup> attribuées aux liaisons SiN-H est également constatée. Toutefois, les différences sont si peu marquées qu'il est difficile de conclure sur la réticulation chimique du précurseur à travers l'analyse IRTF. L'amélioration du degré de réticulation du polymère **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** par rapport au polymère **PSZB3,75-BDMA** est mis en évidence par ATG (Figure V.13) réalisées sous azote. Les courbes montrent que le polymère **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** ne subit pas une perte de masse aussi prononcée que celle du

polymère **PSZB3,75-BDMA**. La différence majeure se situe entre 150 et 550 °C comme en atteste la courbe de la dérivée de perte de masse en fonction de la température.

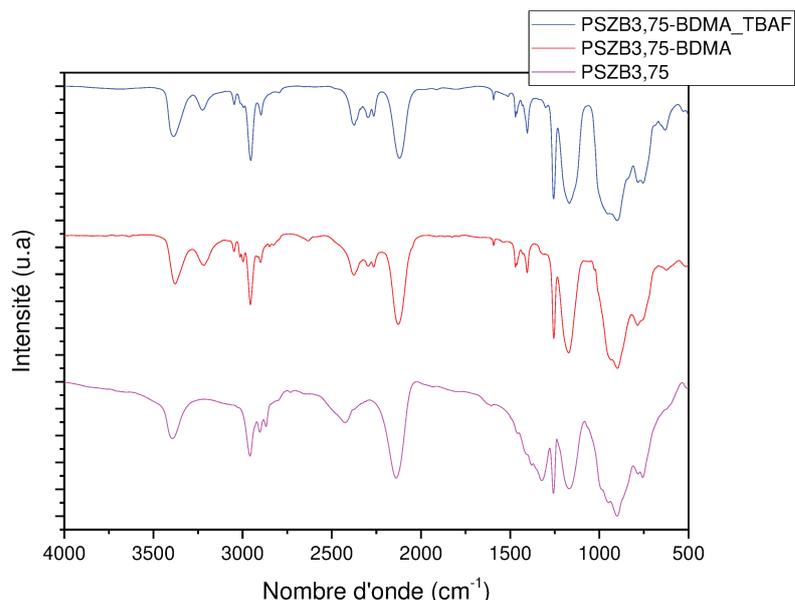


Figure V.12. Spectres IRTF du polymère **PSZB3,75BDMA\_TBAF** et comparaisons avec les spectres IRTF des échantillons **PSZB3,75** et **PSZB3,75\_BDMA**

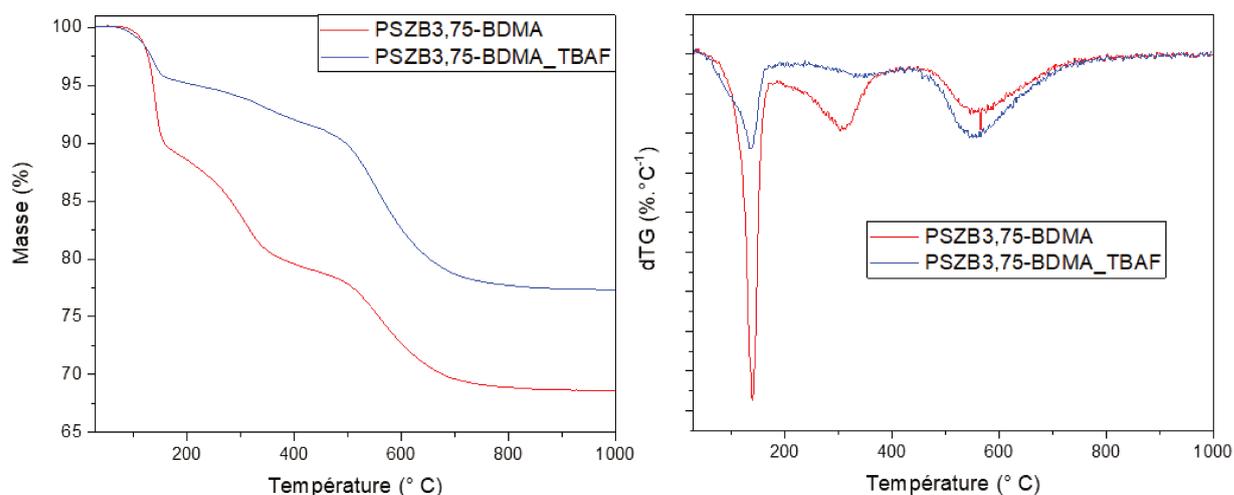


Figure V.13. Courbes ATG des polymères **PSZB3,75-BDMA\_TBAF** et **PSZB3,75-BDMA** enregistrée sous azote jusqu'à 1000°C

Le rendement céramique passe de 68,6 % à 77,3 % avant (**PSZB3,75BDMA**) et après (**PSZB3,75-BDMA\_TBAF**) réticulation chimique.

## II.7. Conclusion partielle

L'incorporation simultanée de bore et de groupements méthylamino au sein de la structure moléculaire du Durazane® 1800 est rendu possible par l'utilisation de borane diméthylamine. Les polymères obtenus proposent une structure chimique et un comportement thermique très proches de ceux des polymères obtenus en deux étapes par utilisation du BDMS et de la

méthylamine en solution. L'évolution compositionnelle et structurale montre que les céramiques Si-B-C-N sont stables jusqu'à 1600 °C ; température à partir de laquelle la phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  réagit avec le carbone libre de façon plus prononcée que dans les céramiques issues des polymères synthétisés en deux étapes.

La présence des liaisons Si-H et N-H dans le polymère commercial permet sa réticulation contrôlée par l'utilisation de TBAF menant à la formation supposée de liaisons Si-N avec élimination de dihydrogène. Dès lors, le contrôle de la viscosité est possible d'une part par réticulation, et de l'autre par introduction d'une quantité plus ou moins importante de bore et de groupements méthylamino provenant du BDMA. Des fibres crues ont ainsi pu être obtenues à 35 °C par étirement du polymère **PSZ3,75BDMA** réticulé chimiquement. Nous avons souhaité étendre cette approche à l'élaboration de précurseurs Si-Al-C-N qui font l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

### **III. Modification du Durazane® 1800 par l'alane N-N-Diméthyléthylamine**

L'étude concernant la modification du polysilazane commercial Durazane® 1800 par des boranes a été complétée par la modification de ce même précurseur par l'alane N-N-Diméthyléthylamine (DMEA) dans le but d'élaborer des fibres céramiques de type Si-Al-C-N. Les protocoles de synthèses sont strictement identiques à ceux utilisés pour la synthèse des **PSZBX** du chapitre 4, seul le borane est remplacé par un alane, source d'aluminium. L'influence de la quantité d'aluminium sur la structure moléculaire des précurseurs de type polyaluminosilazanes est l'objet de l'étude, tout comme leur capacité à être mis en forme comme fibres Si-Al-C-N. Le comportement à haute température sera également étudié et comparé avec l'évolution de la microstructure des céramiques Si-B-C-N dérivées de polyborosilazanes.

#### **III.1. Incorporation d'aluminium au sein de la structure polymérique du Durazane® 1800**

L'impact de l'ajout d'aluminium sur la structure chimique des polymères issus du polysilazane Durazane® 1800, leur conversion céramique à travers une pyrolyse et les propriétés des céramiques obtenues sera l'objet des prochaines sections. Une partie de cette étude a fait l'objet d'une publication parue en 2018<sup>3</sup>. Les différences structurales entre les précurseurs Si-Al-C-N et Si-B-C-N dérivés du Durazane® 1800 seront particulièrement analysées.

##### **III.1.1. Synthèses des polyaluminosilazanes**

Une série de polymères a été synthétisée par addition de différentes quantités d'aluminium au Durazane® 1800. La formule chimique du DMEA, source d'aluminium, est présentée sur la *Figure V.14*.

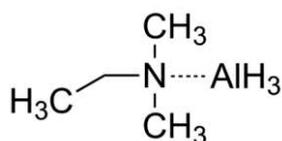


Figure V.14. Formule chimique de l'algane N,N-diméthyléthylamine

De manière analogue à ce que nous avons présenté sur le BDMS et le BDMA, le DMEA présente trois liaisons Al-H et peut réagir, respectivement par hydroaluminatation ou déhydrocouplage sur les fonctions réactives de types vinyls et NH du Durazane® 1800 comme le montre la Figure V.15<sup>4</sup>. Les polymères synthétisés sont présentés dans le Tableau V.5.

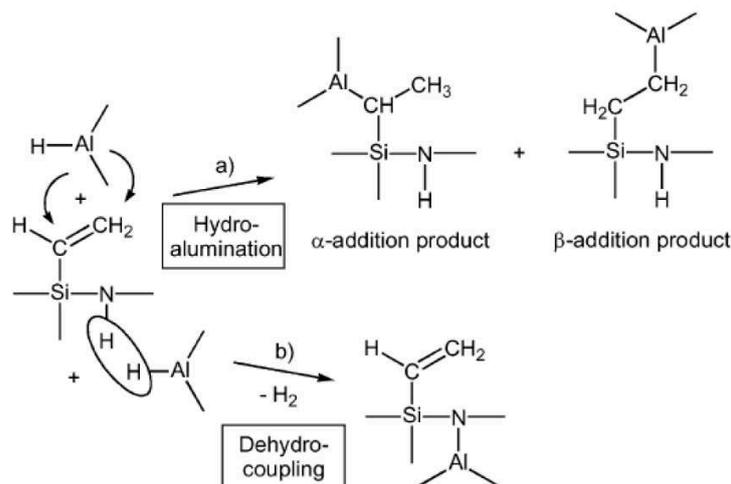


Figure V.15. Réactions d'hydroaluminatation et de déhydrocouplage entre un polysilazane et le DMEA selon Berger et al.

Tableau V.5. Nomenclature utilisée pour les précurseurs synthétisés par réaction du Durazane® 1800 et du DMEA

Groupement réactifs considérés (%)	Rapport atomique Si/Al	Nomenclature	Etat
10	30	<b>PSZAI30</b>	Liquide
20	15	<b>PSZAI15</b>	Liquide à gel
25	12,5	<b>PSZAI12,5</b>	Gel à solide
30	10	<b>PSZAI10</b>	Solide
40	7,5	<b>PSZAI7,5</b>	Solide
60	5	<b>PSZAI5</b>	Solide
80	3,75	<b>PSZAI3,75</b>	Solide
120	2,5	<b>PSZAI2,5</b>	Solide

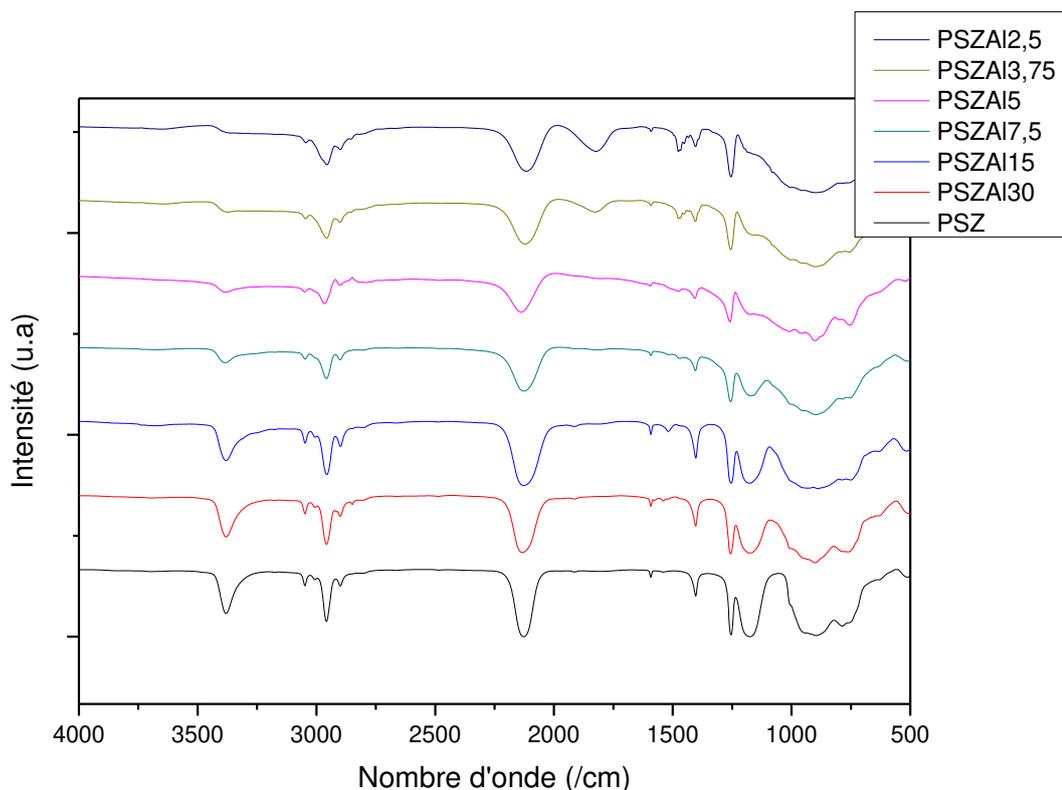
Alors que les échantillons **PSZAI30** et **PSZAI15** sont des liquides visqueux, les autres polymères dont le rapport Si/Al  $\leq 10$  sont des solides blancs, très sensibles à l'air et à l'humidité. L'ensemble de ces précurseurs a pu être caractérisé afin d'étudier l'influence de l'ajout d'aluminium sur les propriétés chimiques des polymères synthétisés.

### III.1.2. Caractérisations

La modification de la structure chimique du Durazane® 1800 avec l'addition d'une quantité croissante d'aluminium a été suivie par spectroscopies IRTF et RMN et analyse élémentaire.

### III.1.2.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IRTF de l'ensemble des polymères sont présentés sur la *Figure V.16*.



*Figure V.16. Spectres IRTF des différents échantillons **PSZAI**X avec  $X = 30 \rightarrow 2,5$*

L'incorporation d'aluminium au sein de la structure polymérique du Durazane® 1800 (**PSZ**) n'entraîne pas de changement notable dans les spectres infrarouges pour des rapports atomiques Si/Al de 30 et 15. Les spectres présentent toujours les bandes d'absorption caractéristiques du Durazane® 1800, et notamment celles des liaisons SiN-H à  $3382\text{ cm}^{-1}$ , N-H à  $1174\text{ cm}^{-1}$  et C-H des fonctions vinyliques à  $3046\text{ cm}^{-1}$  associées aux liaisons C=C à  $1592\text{ cm}^{-1}$ . Les liaisons attribuées aux groupements  $\text{CH}_x$  entre  $2964\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  subsistent également pour de faibles teneurs en aluminium, tout comme les bandes à  $2130\text{ cm}^{-1}$  et  $1256\text{ cm}^{-1}$  assignées respectivement aux liaisons Si-H et C-H dans les unités Si- $\text{CH}_3$ . En deçà de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , les bandes d'absorptions sont attribuées aux vibrations et déformations dans liaisons Si-C, Si-N, C-H et C-C. L'intensité des bandes d'absorption attribuées aux groupements vinyliques diminue significativement avec l'augmentation de la teneur en aluminium au sein de la structure polymérique à partir de **PSZAI7,5**. Ce phénomène résulte d'une réaction d'hydroalumination. De manière parallèle, l'intensité relative des bandes dues aux liaisons N-H à  $3382\text{ cm}^{-1}$  et  $1174\text{ cm}^{-1}$  tend à diminuer en même temps qu'un élargissement du signal attribué aux liaisons Si-N à  $930\text{ cm}^{-1}$  intervient. Ceci traduit la simultanéité des réactions d'hydroalumination et de déhydrocouplage par les groupements  $\text{AlH}_3$  des fonctions vinyliques et NH du polysilazane, respectivement. Toutefois, jusqu'à Si/Al = 5 (**PSZAI5**), la bande assignée

aux liaisons N-H à  $1174\text{ cm}^{-1}$  voit son intensité décroître alors que dans le même temps, l'intensité relative des bandes impliquant les fonctions vinyls n'est pas modifiée. Le déhydrocouplage est donc favorisé par rapport aux réactions d'hydroalumination pour de faibles rapports atomiques jusque  $\text{Si/Al} = 5$  et l'incorporation d'aluminium s'effectue de manière préférentielle via des liaisons Al-N. Dans l'échantillon **PSZAI5**, une bande fait son apparition aux alentours de  $1470\text{ cm}^{-1}$  et est imputable aux liaisons C-H dans les groupements N-Me<sub>3</sub> ou N-Et<sub>3</sub> provenant du DMEA. Une bande attribuée aux liaisons Al-H n'ayant pas réagi par hydroalumination ou déhydrocouplage est présente dans le spectre de l'échantillon **PSZAI3,75** à  $1819\text{ cm}^{-1}$  et voit son intensité relative augmenter dans le spectre de l'échantillon **PSZAI2,5**. Cette bande, associée à celles caractérisant la présence de fonctions vinyls pour de fortes teneurs en aluminium, indique que la réaction entre le polysilazane et le DMEA n'est pas complète pour des rapports atomiques Si/Al faibles. Cela est probablement une conséquence de l'encombrement stérique imposé par la structure du polysilazane ne permettant pas l'accessibilité de l'aluminium à l'ensemble des fonctions réactives du Durazane® 1800. Le même comportement avait été observé lors de la synthèse du polymère **PSZB2,5**. Ainsi, au-delà d'un certain rapport atomique Si/Al, le DMEA tend à introduire des groupements additionnels, notamment de types méthyl- ou éthylamino.

Pour finir, la réactivité des groupements BH<sub>3</sub> et AlH<sub>3</sub> peut être comparée. Ces deux unités présentent des réactivités différentes vis-à-vis des fonctions vinyls et amines. Le bore est plus électronégatif que l'aluminium, entraînant une plus forte appétence des unités BH<sub>3</sub> envers les fonctions vinyls que ne l'ont les unités AlH<sub>3</sub>. L'intensité relative plus faible des liaisons N-H pour les échantillons **PSZAIX** que pour les échantillons **PSZBX** traduit cette différence, avec une réaction préférentielle du DMEA par réaction de déhydrocouplage. Des analyses par RMN solide ont été effectuées sur l'échantillon présentant la teneur en aluminium la plus élevée : **PSZAI2,5**.

### III.1.2.2. Résonance magnétique nucléaire en phase solide

L'analyse par RMN en phase solide permet d'apporter des informations complémentaires à la spectroscopie infrarouge quant à la structure chimique des précurseurs modifiés par de l'aluminium. Le spectre relatif aux environnements chimiques autour du carbone (Figure V. 17) a été obtenu pour l'échantillon **PSZAI2,5**, par polarisation croisée avec rotation à l'angle magique et présente 5 signaux distincts. Ceux à 124 ppm et 138 ppm sont assignés au carbone des fonctions vinyls. On retrouvait ces signaux dans le Durazane® 1800. Un rapport atomique Si/Al = 2,5 permet théoriquement de faire réagir l'ensemble des fonctions réactives du Durazane® 1800. La présence de ces signaux confirme les observations par spectroscopie infrarouge quant à la réaction incomplète des groupements AlH et vinyls. Les deux signaux centrés à 38 ppm et 47 ppm sont attribués à des atomes de carbone liés à de l'azote,

probablement au travers des groupements méthylamino et éthylamino présents dans le DMEA et également identifiés par IRTF. La présence de ces groupements, notamment méthylamino, peut être intéressante en vue d'une mise en forme fibreuse comme démontré dans la première partie. Le signal centré à 0 ppm avec un épaulement à -2 ppm est un peu plus difficile à attribuer avec certitude. Des déplacements chimiques négatifs sont généralement attribués à des atomes de carbone de groupements aliphatiques liés à des atomes de silicium. Les unités Si-CH<sub>3</sub> a été identifiées dans le spectre <sup>13</sup>C RMN du Durazane® 1800. De plus, un déplacement chimique aux alentours de 2 ppm peut être interprétés par la présence de carbone liés à un autre carbone aliphatique. Dans le cas de **PSZAI2,5**, il s'agirait de groupements méthyls de l'unité N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> présente dans le DMEA ou des environnements Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Al résultant de l'hydroalumination des fonctions vinyls par le DMEA. Dans la mesure où, ici, les réactions d'hydroalumination ne sont pas majoritaires, il est préférable d'attribuer ce signal aux unités N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

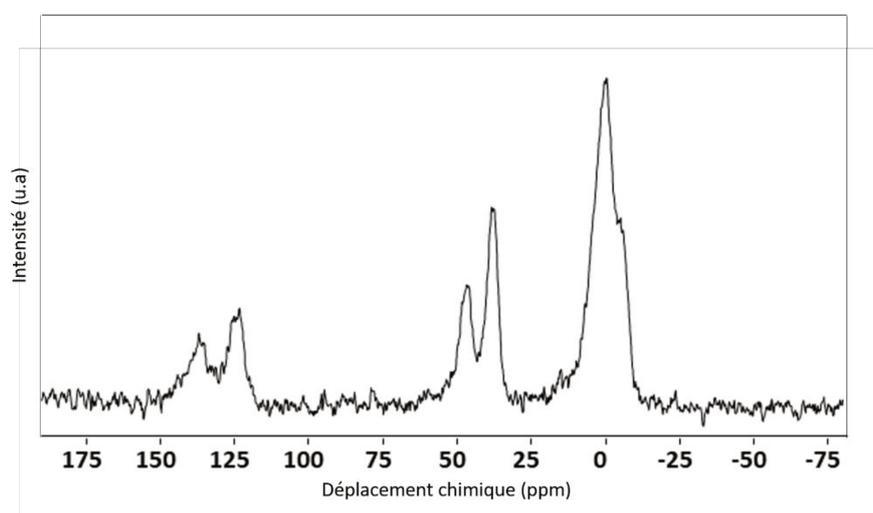


Figure V.17. Spectre RMN <sup>13</sup>C CP MAS de **PSZAI2,5**

Pour compléter les résultats obtenus, les environnements autour des atomes d'aluminium ont également été étudiés par RMN solide avec rotation à l'angle magique pour un champ magnétique de 16,3 T. Les résultats sont présentés sur la *Figure V.18*, a). L'aluminium présente un spin de 5/2 et présente donc, en plus d'un moment magnétique nucléaire, un moment quadripolaire électrique pouvant interagir avec tout gradient de champ électrique. Les interactions quadripolaires en résultant font que le spectre des environnements chimiques autour des atomes d'aluminium présente des signaux larges et assez peu distincts, même à haut champ magnétique. Une analyse multidimensionnelle par 3Q-MAS (Multi-Quanta Magic Angle Spinning) a donc été entreprise et est présentée *Figure V.18*, b). Celle-ci a pour but de proposer des spectres isotropes avec une haute résolution<sup>5-8</sup>. Trois contributions ont pu être dégagées de cette analyse avec des valeurs de déplacements chimiques  $\delta_{iso}$  de 58 ppm, 95 ppm et 111 ppm pour des constantes de couplage quadripolaire,  $C_Q$ , respectivement de 9

MHz, 9 MHz et 12 MHz. Un signal additionnel de  $\delta_{\text{iso}}$  de 130 ppm pour  $C_Q$  de 14 MHz a été nécessaire afin de faire correspondre au mieux la simulation et le spectre enregistré par RMN MAS de l'aluminium. Ce signal n'a pas pu être enregistré par 3Q-MAS. De par la coordinance de l'aluminium qui peut varier de 3 à 6 et du manque de littérature consacrée aux environnements chimiques de type  $\text{AlH}_x\text{N}_y\text{C}_{\text{N-x-y}}$  où N est compris entre 3 et 6, il est difficile d'assigner les signaux issus de RMN 3Q-MAS.

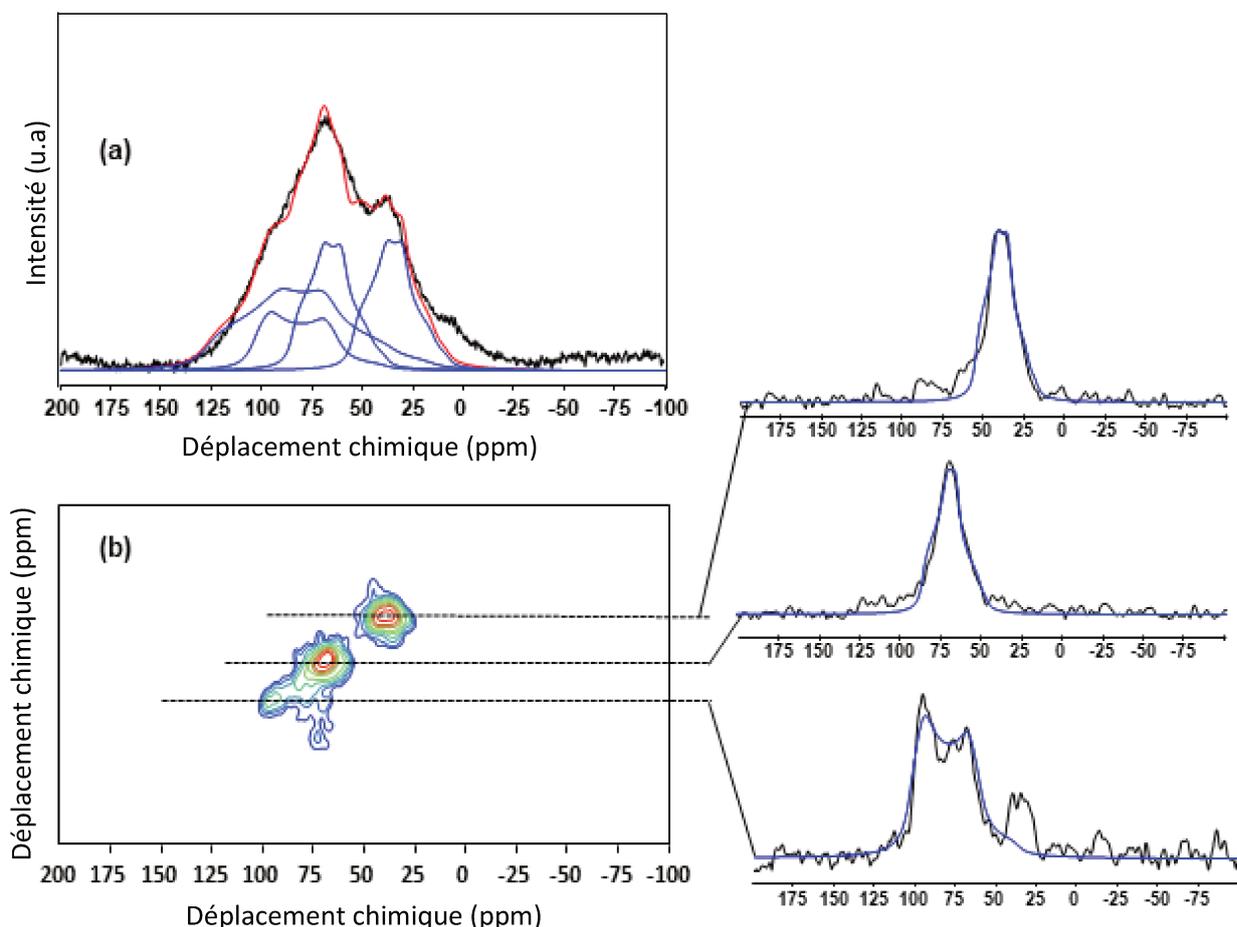
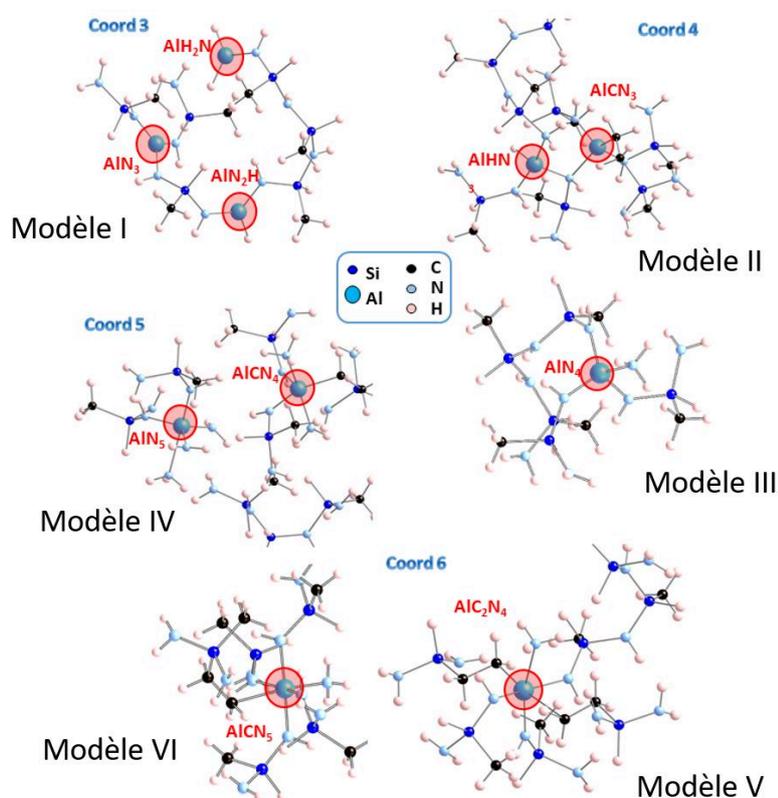


Figure V.18. Spectres a)  $^{27}\text{Al}$  CP MAS avec simulation et b) carte de niveau et projection isotrope de  $^{27}\text{Al}$  3Q-MAS RMN pour PSZAl<sub>2,5</sub>

Toutefois, les valeurs de déplacements isotropes  $\delta_{\text{iso}}$  pour  $\text{AlC}_2\text{N}_2$ ,  $\text{AlN}_4\text{C}$  et  $\text{AlN}_6$  ont été déterminées en solution pour deux amides organoaluminées à 160 ppm, 104 ppm et 40 ppm respectivement<sup>9,10</sup>. Ceci suggère que les environnements tétra, penta et hexacoordinés de l'aluminium peuvent être envisagés dans les précurseurs de nitrures d'aluminium comme l'on peut l'observer dans les oxydes d'aluminium. Comme les spectres RMN enregistrés en solution ne fournissent pas les paramètres quadripolaires nécessaires à la simulation des spectres par RMN solide, les paramètres  $^{27}\text{Al}$  RMN de deux composés cristallins ont été calculés : le trihydruure d'aluminium diméthylamine présentant les environnements  $\text{AlN}_2\text{H}_2$ <sup>11</sup> et le tris(diméthylaluminium) hexakis(méthylhydrazido)aluminate contenant des environnements  $\text{AlN}_2\text{C}_2$  et  $\text{AlN}_6$ <sup>12</sup>. En complément, des modèles structuraux en fonction de l'environnement de

l'aluminium incluant la présence de liaisons Al-H sont proposés sur la *Figure V.19*. En accord avec les modèles présentés, la présence d'aluminium tricoordiné est exclue dans **PSZAI2,5** du fait de la constante de couplage quadripolaire très importante qui en résulterait et qui n'est pas observé expérimentalement. Le signal à un  $\delta_{iso}$  de 130 ppm avec une  $C_Q$  de 14 MHz est attribué aux unités **AN<sub>3</sub>C** ou **AN<sub>3</sub>H**. Ceux à des  $\delta_{iso}$  de 111 ppm et 95 ppm peuvent correspondre respectivement aux entités **AN<sub>4</sub>** et **AN<sub>4</sub>C**. Ce dernier signal pourrait éventuellement correspondre à l'unité **AN<sub>3</sub>O**. Néanmoins, les taux d'oxygène très bas dans les précurseurs de types **PSZAI<sub>X</sub>** nous poussent à exclure cette éventualité. Le signal à  $\delta_{iso}$  de 58 ppm peut correspondre aux environnement **AN<sub>5</sub>**, **AN<sub>4</sub>C<sub>2</sub>** ou encore **AN<sub>5</sub>C**. L'environnement **AlO<sub>4</sub>** pourrait correspondre à ce pic mais est exclu pour la même raison que **AN<sub>3</sub>O**.



*Figure V.19. Architectures possibles représentatives des différents environnements autour des noyaux d'aluminium*

Il y a donc, dans l'échantillon **PSZAI2,5**, une majorité d'atomes d'aluminium tétracoordinés liés à de l'azote et une certaine proportion de liaisons de type Al-C induites par les réactions d'hydroaluminations et/ou d'unités présentant des liaisons Al-H dues à l'utilisation de DMEA en excès comme il l'a été montré par IRTF. La présence d'aluminium penta ou hexacoordinés est, quant à elle, probable. La RMN de l'aluminium démontre la grande affinité de l'aluminium avec l'azote et la forte propension au déhydrocouplage par utilisation de DMEA sur du Durazane® 1800. La présence d'unités Al-H permet de s'assurer qu'une partie de l'alane n'a

pas réagi par réaction d'hydroalumination ou de déhydrocouplage conduisant à la formation respectivement de liaison Al-C et Al-N.

Le spectre RMN autour des atomes de silicium (*Figure V.20, a)*), présente deux contributions majeures centrées à -21 ppm et -31 ppm. La première correspond aux environnements  $\text{SiHCN}_2$ . Le second pourrait être attribué aux groupements  $\text{SiN}_3\text{C}$ . Il est à noter que la présence d'unités  $\text{SiC}_2\text{N}_2$  est possible, dont la contribution sortirait à -5 ppm et serait masquée par le signal principal à -21 ppm.

La spectroscopie infrarouge a permis de montrer différents environnements pour les atomes de d'azote, tels  $\text{NH}$ ,  $\text{NEt}_3$  et  $\text{NMe}_3$ . L'analyse par RMN  $^{15}\text{N}$  CP MAS (*Figure V.20, b)*), vient confirmer ces observations. Un signal large centré à -315 ppm avec deux épaulements à -290 ppm et -335 ppm est présent, tout comme un autre signal plus étroit centré à -353 ppm. Les signaux correspondant aux unités  $\text{MHSi}_2$  dans des polysilazanes sont attendus à -335 ppm et -325 ppm. Le signal à -315 ppm dans le spectre de l'azote est attribué aux environnements  $\text{MHSi}_2$ . Le signal relatif aux groupements  $\text{Al-N}(\text{CH}_3)_3$  est supposé émerger à -355 ppm. Ainsi, la présence de groupements  $\text{Al-NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$  est confirmée par le signal à -353 ppm. Un déplacement chimique des environnements  $\text{NAl}_{4-x}\text{H}_x$  avec x compris entre 1 et 3 a été calculé pour sortir entre -330 ppm et -370 ppm quand les environnements  $\text{AlN}_4$  dans  $\text{AlN}$  sont observés à -295 ppm.

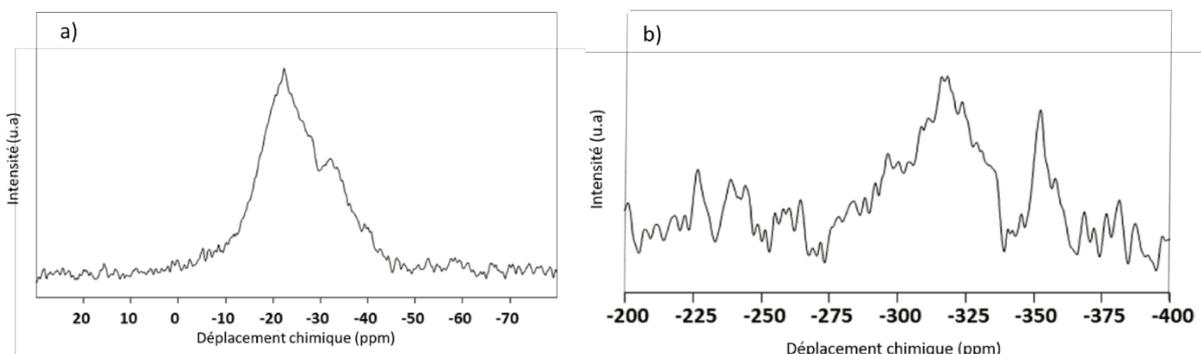


Figure V.20. Spectres RMN a)  $^{29}\text{Si}$  MAS et b)  $^{15}\text{N}$  CP MAS de **PSZAI2,5**

La combinaison de la RMN à l'état solide autour des atomes de silicium, d'aluminium, de carbone et d'azote permet d'avoir une vision globale de la structure chimique du précurseur **PSZAI2,5**. Il semblerait que la synthèse de polyaluminosilazanes fasse intervenir majoritairement des réactions de déhydrocouplages permettant la réticulation du précurseur via la formation de liaisons Al-N. Celles-ci sont favorisées par rapport à l'hydroalumination qui conduit à l'apparition de liaisons Al-C. Ces deux réactions influencent de manière notable l'état physique des polymères précéramiques de type **PSZAIx**, passant d'un liquide à un solide à mesure que le rapport atomique Si/Al décroît.

### III.1.2.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire d'une partie des précurseurs synthétisés et ses résultats sont compilés dans le *Tableau V.6* et mis en regard avec les compositions du Durazane® 1800 et de **PSZB2,5** étudiés au chapitre précédent de ce manuscrit<sup>3</sup>.

*Tableau V.6. Compositions et formules chimiques rapportées à Si<sub>3,0</sub> des différents polyaluminosilazanes synthétisés (PSZ et PSZB2,5 donnés à titre comparatif)*

	Si (m%)	Al (m%)	B (m%)	C (m%)	N (m%)	H (m%)	O (m%)	Formule empirique (rapportée à Si <sub>3,0</sub> )	Si/Al
<b>PSZ</b>	42,1	-	-	27,1	22,2	8,3	0,3	Si <sub>3,0</sub> C <sub>4,5</sub> N <sub>3,3</sub> H <sub>16,9</sub>	-
<b>PSZAI5</b>	34,4	7,1	-	29,9	20,8	7,4	0,4	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,6</sub> C <sub>6,0</sub> N <sub>3,6</sub> H <sub>18,0</sub> O <sub>0,1</sub>	5
<b>PSZAI3,75</b>	39,2	10,1	-	23,5	19,6	7,6	-	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,9</sub> C <sub>6,0</sub> N <sub>3,0</sub> H <sub>16,2</sub>	3,3
<b>PSZAI2,5</b>	28,6	10,5	-	30,5	18,3	7,6	1,5	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>1,2</sub> C <sub>7,5</sub> N <sub>3,9</sub> H <sub>22,5</sub> O <sub>0,3</sub>	2,5
<b>PSZB2,5</b>	41,5	-	5,45	27,5	17,8	7,8	-	Si <sub>3,0</sub> B <sub>1,0</sub> C <sub>4,7</sub> N <sub>2,6</sub> H <sub>15,6</sub>	-

Les données d'analyse élémentaire montrent que l'incorporation d'aluminium au sein de la structure moléculaire du polysilazane s'effectue en adéquation avec les prédictions. En effet, les rapports atomiques Si/Al expérimentaux sont en adéquation avec les valeurs escomptées. Le contrôle de l'addition d'aluminium à l'échelle moléculaire est donc maîtrisé. De manière analogue à ce qui avait pu être remarqué précédemment, l'aluminium réagit au-delà des quantités nécessaires à une hydroaluminatation totale, confirmant la concomitance entre hydroaluminatation et déhydrocouplage identifiée par spectroscopies RMN et IRTF. Bien que la formule empirique de l'échantillon **PSZAI3,75** ne suive pas les tendances exposées ci-après, il semble que l'incorporation d'aluminium au sein de la structure moléculaire s'accompagne de l'augmentation de la teneur en carbone, azote et hydrogène des précurseurs synthétisés par rapport au Durazane® 1800. Cette augmentation, particulièrement marquée pour le polymère **PSZAI2,5** qui présente la teneur en aluminium la plus importante, est imputable à la présence des groupements éthylamino dans le DMEA. Une part non négligeable de ces derniers est donc incorporée au sein du Durazane® 1800 comme nous l'avons déjà constaté par méthodes spectroscopiques. Pour un même rapport atomique Si/B et Si/Al, les teneurs en azote, carbone et hydrogène des deux polysilazanes sont différentes. Ces différences de compositions traduisent des cinétiques de réactions différentes sur les vinyls et les fonctions NH selon que l'on utilise du bore ou de l'aluminium. De plus, elles laissent entrevoir une variation dans le processus de conversion céramique ainsi que dans les cinétiques de dégradations à haute température. L'influence de l'incorporation d'aluminium sur les rendements céramiques par analyse thermogravimétrique est l'objet de la prochaine section.

### III.1.3. Conversion polymères-céramiques

La transformation thermochimique depuis les différents polyaluminosilazanes vers des céramiques Si-Al-C-N a été suivie par ATG sous azote jusqu'à 1000 °C. L'analyse est

complétée par des études par spectroscopies IRTF et RMN en phase solide de produits intermédiaires afin d'avoir une idée de l'évolution structurale des précurseurs lors de leur conversion céramique.

### III.1.3.1. Analyse thermogravimétrique

A la manière de ce que nous avons pu constater sur le Durazane® 1800 modifié par du bore, les polysilazanes modifiés par de l'aluminium présentent deux pertes de masses distinctes, contre trois pour le Durazane® 1800 dont ils dérivent. La *Figure V.21* présente ces thermogrammes sous azote.

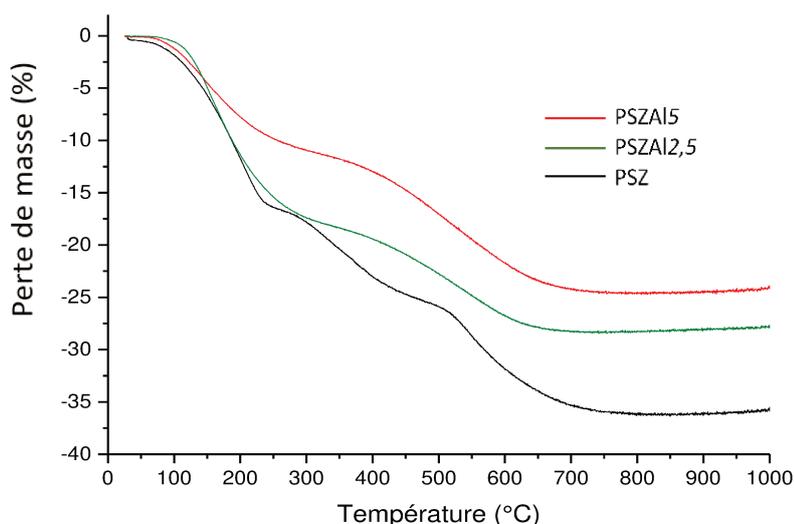


Figure V.21 Courbes ATG des polymères **PSZ** et **PSZ** modifié par du DMEA enregistrées lors d'une décomposition sous azote

La première de ces pertes intervient dans la gamme 100-300 °C et correspond principalement à l'élimination d'oligomères de faibles masses moléculaires associée à la réticulation du précurseur, notamment par réactions de transaminations. De plus, la présence de groupements NH et vinyls, y compris pour des teneurs en aluminium élevées, permet une réactivité latente du précurseur, notamment par hydrosilylation des groupements vinyls impliquant les unités SiH présentes dans le Durazane® 1800 et qui ne sont pas affectées par l'addition d'aluminium. Une polymérisation de ces mêmes groupements vinyls est également possible durant la première perte de masse, entraînant la réticulation du précurseur. L'aluminium, a ainsi tendance à réticuler le réseau polymérique du précurseur, y compris en permettant à des fonctions de déployer leur réactivité latente. La première perte de masse réduite dans **PSZAI5** par rapport à PSZ suggère que ce premier est nettement plus réticulé que le Durazane® 1800. Néanmoins, l'addition d'une plus grande quantité d'aluminium dans l'échantillon **PSZAI2,5** induit un rendement céramique plus faible que pour **PSZAI5**. Par ailleurs, **PSZAI2,5** présente un rendement céramique sous azote inférieur à celui de **PSZB2,5** (respectivement 74,5 % contre 82,5 %). Ces comportements peuvent être attribués à la

présence, dans **PSZAI**, des groupements méthyl- et éthylamino relativement volatils identifiés par spectroscopies RMN et IRTF dont la proportion augmente avec la diminution du rapport atomique Si/Al. La seconde perte de masse est attribuée à la céramisation du matériau, entre 400 °C et 800 °C. Il y a très peu d'évolution dans les pertes de masse au-delà de 800 °C.

### III.1.3.2. IRTF et RMN solide des intermédiaires de pyrolyse

L'analyse IRTF des intermédiaires réactionnels (Figure V.22) montre dès 200 °C (**PSZAI2,5\_2**) la réduction de l'intensité relative des bandes attribuées aux groupements vinylics à 3046 cm<sup>-1</sup> et 1592 cm<sup>-1</sup> avec l'augmentation de la température.

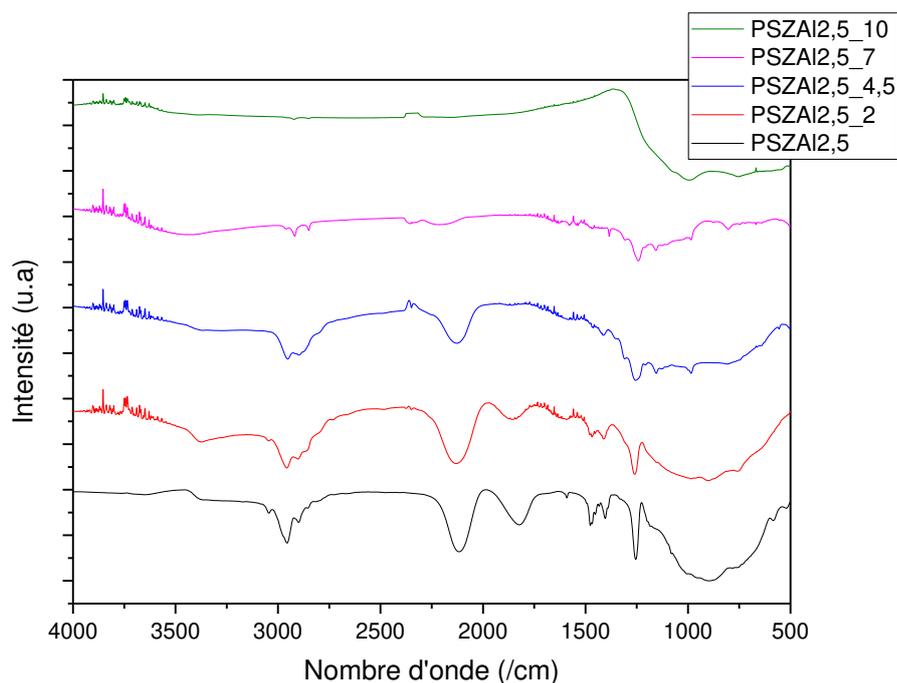


Figure V.22 Evolution des spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse dérivés de **PSZAI2,5** et isolés à différentes températures sous azote

Dans le même temps l'intensité du signal attribué aux vibrations de la liaison Si-H à 2120 cm<sup>-1</sup> est réduite. Il semble donc y avoir des réactions d'hydrosilylation entre liaisons Si-H et unités SiCH=CH<sub>2</sub> conduisant à la formation de chaînes carbosilanes. Après un traitement à 200 °C (**PSZAI2,5\_2**) sous azote, la bande d'absorption attribuée aux liaisons Al-H à 1819 cm<sup>-1</sup> voit son intensité relative fortement réduite, laissant supposer son implication dans des réactions chimiques à basses températures. Elle pourrait réagir par hydroalumination ou déhydrocouplage avec les fonctions vinylics ou amines, respectivement, présentes dans la structure moléculaire du **PSZAI2,5** à température ambiante. En parallèle, l'intensité relative des bandes attribuées aux liaisons C-H autour de 2800 cm<sup>-1</sup> et à 1478 cm<sup>-1</sup> décroît, confirmant l'élimination d'unités méthyl- et/ou éthylamino comme supposée par analyse thermogravimétrique. La poursuite du traitement thermique à 450 °C (**PSZAI2,5\_4**) mène à la

diminution simultanée des intensités relatives des bandes d'absorption attribuées aux liaisons N-H, Al-H et Si-H mettant en évidence les réactions de déhydrocouplages pour former les liaisons Si-N et Al-N. Les signatures caractéristiques des groupements organiques de types  $\text{CH}_x$  aliphatiques aux alentours de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sont progressivement réduites en même temps que l'élimination de méthane est confirmée par analyseur de gaz sous argon. L'élimination des groupements organiques se poursuit à  $700 \text{ °C}$  (**PSZAI2,5\_7**) et la céramisation du matériau est complète à  $1000 \text{ °C}$  (**PSZAI2,5\_10**). Le spectre IRTF à cette température présente une bande d'absorption très large typique des matériaux amorphes montrant des unités SiC, SiN et AlN. Ces résultats doivent toutefois être confirmés par l'analyse par RMN solide autour des atomes de silicium, de carbone et d'aluminium de ces mêmes intermédiaires de pyrolyse.

La RMN  $^{29}\text{Si}$  réalisée sur l'échantillon **PSZAI2,5** (Figure V.23 a)) a été effectuée sur les intermédiaires de pyrolyse dérivés de ce polymère. L'analyse du polymère effectué précédemment dans ce chapitre mettait en évidence deux contributions majeures centrées à  $-21 \text{ ppm}$  et  $-31 \text{ ppm}$ . La première correspond aux environnements **SiHCN<sub>2</sub>**. Le second signal est attribué aux groupements **SiN<sub>3</sub>C**. L'augmentation progressive de la température jusqu'à  $1000 \text{ °C}$  (**PSZAI2,5\_10**) conduit à une fusion de ces deux contributions et l'élargissement du signal en résultant. Ce dernier, centré à  $-25 \text{ ppm}$  rend compte de la présence de multiples unités **SiC<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub>** avec  $x$  compris entre 0 et 4.

La conversion du polymère **PSZAI2,5** en céramique mène à l'évolution des environnements des atomes d'aluminium (Figure V.23, b)) vers des coordinances IV, V et VI avec la présence d'unités **AlN<sub>4</sub>**, **AlN<sub>5</sub>** et **AlN<sub>6</sub>** dont les contributions sont respectivement centrées à  $100 \text{ ppm}$ ,  $50 \text{ ppm}$  et  $0 \text{ ppm}$  dans le spectre enregistré à  $1000 \text{ °C}$ <sup>4,13</sup>.

Les spectres enregistrés pour les intermédiaires de pyrolyse autour des environnements du carbone (Figure V.23, c)) présentent la réduction nette dès  $200 \text{ °C}$  puis leur suppression à  $450 \text{ °C}$  des unités méthyl- et éthylamino présentes entre  $45 \text{ ppm}$  et  $50 \text{ ppm}$  ainsi que des groupements vinyliques dont les signaux sortent à  $124 \text{ ppm}$  et  $138 \text{ ppm}$ . Ces constatations sont en accord avec les résultats issus des ATG et de spectroscopie IRTF et peuvent résulter de réactions d'hydrosilylation. Le signal centré à  $0 \text{ ppm}$ , avec un épaulement à  $2 \text{ ppm}$  a été attribué aux carbones aliphatiques liés au silicium s'élargit avec l'augmentation de la température avant d'être très fortement réduits du fait de la conversion céramique à  $700 \text{ °C}$ . Le signal sortant entre  $130 \text{ ppm}$  et  $140 \text{ ppm}$  est attribué à la formation de carbone graphitique lors de la pyrolyse.

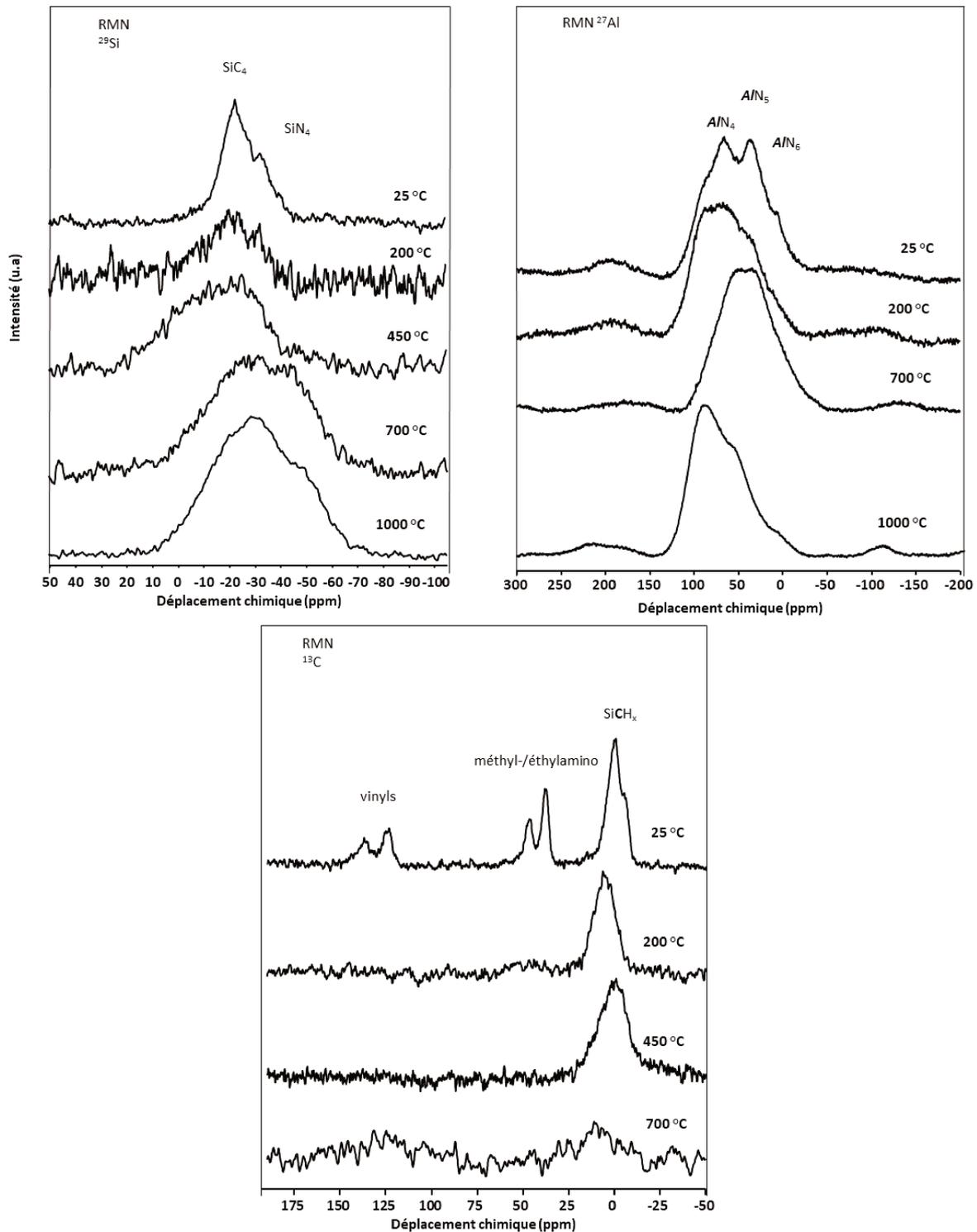


Figure V.23. Evolution des spectres RMN du a)  $^{29}\text{Si}$ , b) de  $^{27}\text{Al}$  et c)  $^{13}\text{C}$  lors de la pyrolyse de **PSZAI2,5** sous azote

Le couplage des méthodes spectroscopiques avec des techniques thermochimiques permet de mieux cerner les réactions qui gouvernent la transition sous azote des **PSZAI**, et en particulier de **PSZAI2,5**, en céramiques amorphes. L'addition d'aluminium dans la structure moléculaire du précurseur entraîne sa réticulation limitant par la même la perte de masse lors de la conversion thermique. Au-delà d'une certaine teneur en aluminium, une perte de masse

plus importante est constatée, inhérente à l'addition d'un plus grand nombre de groupements amino apportés par le DMEA. Les céramiques obtenues à 1000 °C ont été caractérisées par la suite. Leur comportement à haute température a également été suivi.

### III.1.2. Évolution de la microstructure au-delà de 1000 °C

#### III.1.2.1. Résonance magnétique nucléaire en phase solide

Premièrement, nous avons étudié l'environnement chimique autour des atomes de silicium et d'aluminium sur les céramiques dérivées du polymère **PSZAI2,5** par RMN solide  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Comme nous avons pu le constater lors du suivi de la conversion du polymère **PSZAI2,5** en céramique après pyrolyse à 1000°C (**PSZAI2,5\_10**) sous azote, un matériau fait d'une distribution d'unités  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  couvrant toutes les unités entre  $\text{SiC}_4$  et  $\text{SiN}_4$  était formé. Le spectre est rappelé sur la *Figure V.24, a*). L'augmentation de la température à 1400 °C (**PSZAI2,5\_14**) tend à affiner les pics et à former deux composantes majeures, mais il n'est pas constaté de différence notable dans l'environnement autour du silicium en comparaison de la céramique amorphe. En revanche, un traitement thermique à 1800 °C (**PSZAI2,5\_18**) sous azote entraîne l'évolution de ces unités  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  vers la formation exclusive d'unités  $\text{SiC}_4$ . Contrairement à ce qui était présenté lors de l'étude de l'évolution structurale des céramiques dérivées du polymère **PSZB2,5** dans le chapitre 4 où subsistait à la même température un mélange de phases SiC et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , il semble que le nitrure d'aluminium n'ait pas le rôle de barrière comme l'a le nitrure de bore pour contrer la carboréduction du nitrure de silicium.

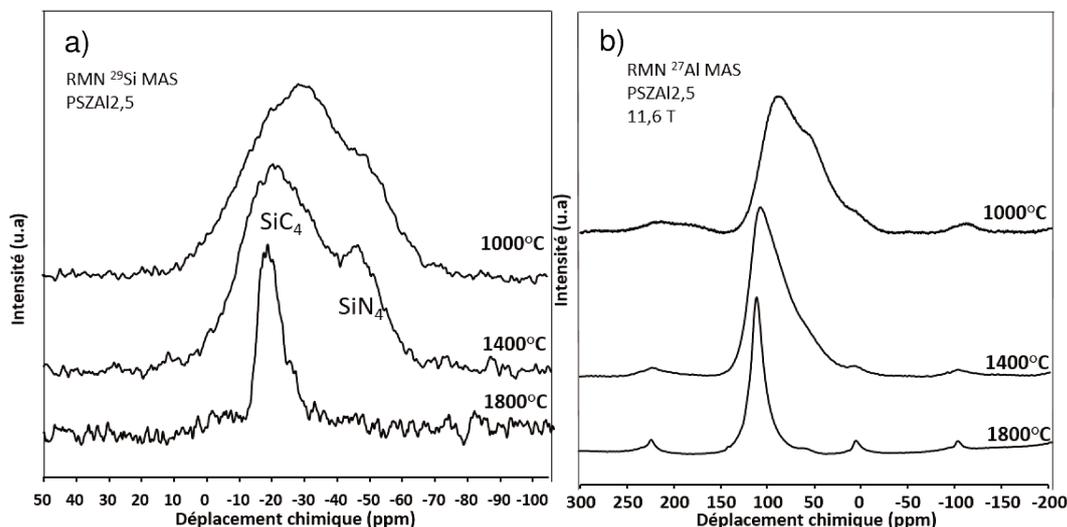


Figure V.24. Spectres RMN a)  $^{29}\text{Si}$  et b)  $^{27}\text{Al}$  des céramiques dérivées du polymère **PSZAI2,5** et traitées thermiquement entre 1000 et 1800 °C

Les spectres obtenus par RMN autour des noyaux d'aluminium sont présentés sur la *Figure V.24, b*). Un signal large avec trois contributions majeures à 100 ppm, 50 ppm et 5 ppm apparaît après pyrolyse à 1000 °C sous azote de PSZAI2,5 (**PSZAI2,5\_10**). Ils sont respectivement attribués à de l'aluminium tétra-, penta- et hexacoordinés des unités  $\text{AlN}_4$ ,

$AlN_5$  et  $AlN_6$ <sup>4,13</sup>. L'augmentation de la température jusqu'à 1800 °C (**PSZAI2,5\_18**) tend à organiser l'environnement de l'aluminium pour former de l'aluminium tétracoordiné.

Des analyses RMN solide des céramiques dérivées de **PSZAI15** à 1000 °C (**PSZAI15\_10**) et 1800 °C (**PSZAI15\_18**) ont été effectuées afin de comparer différents rapports atomiques Si/Al (15 et 2,5). Les résultats, proches de ceux présentés précédemment pour **PSZAI2,5** (Figure V.24), sont présentés sur la Figure V.25. Le spectre obtenu pour l'environnement autour des atomes d'aluminium après pyrolyse à 1000 °C (**PSZAI15\_10**) montre une distribution large, vraisemblablement constituée des contributions de différentes unités induites par de l'aluminium en coordinance [IV], [V] et [VI] à travers des liaisons Al-N. Après traitement de post-pyrolyse à 1800 °C, et contrairement à ce qui était observé pour l'échantillon présentant une teneur en aluminium plus importante (**PSZAI2,5\_18**, Figure V.24, b)), les signaux à 100 ppm, 50 ppm et 5 ppm sont marqués, avec une prévalence de ces premiers vers l'organisation d'aluminium tétracoordinés dans des unités  $AlN_4$ . Le faible rapport signal/bruit peut être imputable à l'utilisation d'un champ magnétique limité à 7 T, mais aussi à la faible teneur en aluminium au sein de ces matériaux.

La céramique amorphe **PSZAI15\_10** présente une distribution de sites  $SiC_xN_{4-x}$  qui couvre toutes les unités entre  $SiC_4$  et  $SiN_4$  (Figure V.25,b)).

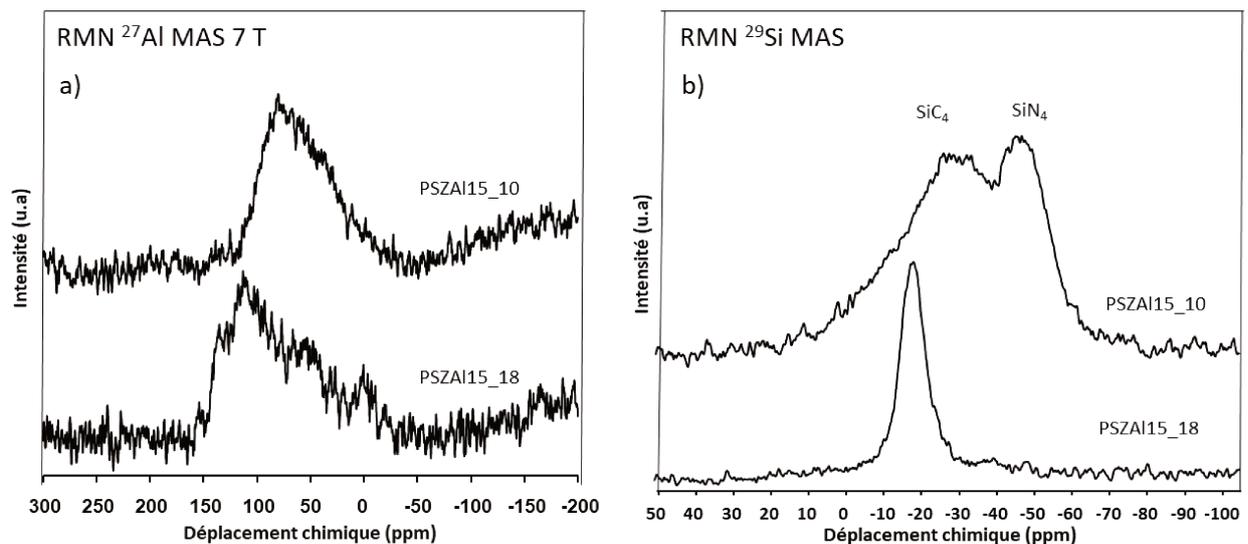


Figure V.25 Spectres RMN a)  $^{27}Al$  et b)  $^{29}Si$  des céramiques issues de la pyrolyse à 1000 °C et du traitement thermique à 1800 °C sous azote de **PSZAI15**

Le traitement à 1800 °C sous azote induit la scission des liaisons Si-N par réduction carbothermale en présence de carbone libre vers la présence quasi exclusive d'unités SiC. La DRX devrait permettre de confirmer les résultats obtenus par RMN solide.

### III.1.2.2. Analyses élémentaires

L'évolution compositionnelle des céramiques synthétisées en fonction de leur teneur en aluminium et de la température de post traitement thermique sous azote jusqu'à 1800 °C a été

suivie par EDX. Les pourcentages massiques, présentés dans le *Tableau V.7*, sont des valeurs moyennées sur au moins trois zones du matériau.

*Tableau V.7. Analyses élémentaires par EDX sur les céramiques SiCN modifiées par de l'aluminium après différentes températures de traitement thermique. \*Les teneurs en oxygène élevées peuvent être inhérentes à des erreurs de manipulation ou de stockage des précurseurs*

Échantillon	Si (m%)	Al (m%)	C (m%)	N (m%)	O (m%)*	Formule empirique (rapportée à Si <sub>3,0</sub> )	Si/Al
<b>PSZAI15_10</b>	37,4	2,5	21,8	33,2	5,1	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,2</sub> C <sub>4,1</sub> N <sub>5,3</sub> O <sub>0,7</sub>	15
<b>PSZAI15_14</b>	47,5	3,6	19,5	27,5	1,9	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,2</sub> C <sub>2,9</sub> N <sub>3,5</sub> O <sub>0,2</sub>	
<b>PSZAI15_18</b>	63,8	4,5	26,3	3,3	2,0	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,2</sub> C <sub>2,9</sub> N <sub>0,3</sub> O <sub>0,2</sub>	
<b>PSZAI5_10</b>	40,3	9,9	14,8	11,9	23,1	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,8</sub> C <sub>2,6</sub> N <sub>1,8</sub> O <sub>3,0</sub>	3,75
<b>PSZAI5_14</b>	36,3	8,5	19,0	24,4	11,7	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,7</sub> C <sub>3,7</sub> N <sub>4,1</sub> O <sub>1,7</sub>	
<b>PSZAI5_18</b>	57,1	8,9	25,9	5,4	2,62	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>0,5</sub> C <sub>3,2</sub> N <sub>0,6</sub> O <sub>0,2</sub>	
<b>PSZAI2,5_10</b>	35,2	13,7	13,4	20,1	17,6	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>1,2</sub> C <sub>2,7</sub> N <sub>3,4</sub> O <sub>2,6</sub>	2,5
<b>PSZAI2,5_18</b>	50,3	15,5	24,2	8,7	1,3	Si <sub>3,0</sub> Al <sub>1,0</sub> C <sub>3,4</sub> N <sub>1,0</sub> O <sub>0,1</sub>	

L'incorporation d'une quantité croissante d'aluminium au sein de la structure polymérique du précurseur en diminuant le rapport atomique Si/Al est préservée après leur pyrolyse à 1000 °C sous azote. Les échantillons **PSZAI15\_10** et **PSZAI2,5\_10** présentent un rapport atomique Si/Al en parfaite adéquation avec les valeurs escomptées. L'élévation de la température jusqu'à 1800 °C conduit à l'augmentation des pourcentages massiques du silicium et du carbone au détriment de la teneur en azote. A l'image des précurseurs modifiés par du bore, il semble que la dégradation de ces céramiques soit en partie induite par la réduction carbothermale du nitrure de silicium en présence de carbone libre. La teneur en azote après post traitement à 1800 °C sous azote est croissante avec la réduction du rapport atomique Si/Al. Ce comportement pourrait être interprété comme un décalage à plus haute température des réactions de carboréduction induit par l'incorporation d'aluminium dans la céramique. Il est également possible que du nitrure d'aluminium cristallin permette de retenir l'azote au sein de la céramique **PSZAI2,5\_18**. Une analyse des phases cristallines en présence dans ces céramiques par DRX a permis de mieux cerner le comportement des matériaux à hautes températures.

### III.1.2.3. Diffraction des rayons-X

Une meilleure compréhension de l'évolution microstructurale des céramiques issues des polymères **PSZAI<sub>X</sub>** a été possible en accédant à la DRX pour caractériser les échantillons **PSZAI<sub>X</sub>\_10** jusqu'à **PSZAI<sub>X</sub>\_18** (X = 15, 5 et 2,5). La Figure V.26 présente les diffractogrammes obtenus.

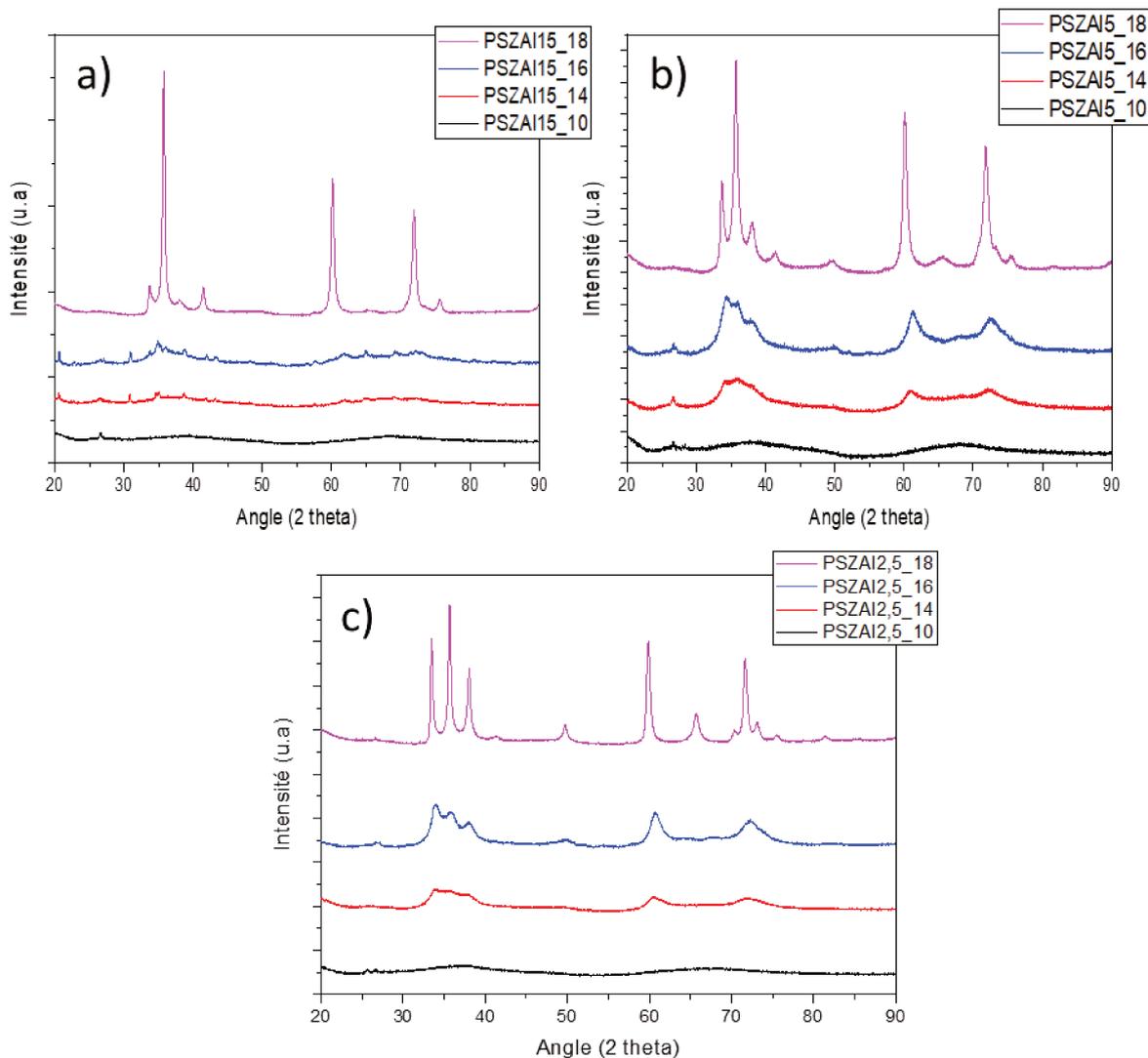


Figure V.26 Diffractogrammes RX des céramiques dérivées des polymères a) **PSZAI15**, b) **PSZAI5** et c) **PSZAI2,5** après traitements thermiques entre 1000 °C et 1800 °C sous azote

Quelles que soient leur teneur en aluminium, les céramiques conservent leur caractère amorphe jusqu'à 1400 °C. L'augmentation de la température à 1600 °C mène alors à la nucléation de différentes phases cristallines, en particulier pour l'échantillon **PSZAI2,5\_16**. L'échantillon **PSZAI2,5\_16** présente des pics plus distincts que les autres échantillons à la même température à  $2\theta \sim 34^\circ$  ;  $35,5^\circ$  ;  $38^\circ$  ;  $50^\circ$  ;  $60,5^\circ$  et  $72^\circ$  qui peuvent être attribués à la présence combinée de carbure de silicium et de nitrure d'aluminium (PDF : 04-008-2393 et 00-025-1133). Il faut noter que l'augmentation du rapport Si/Al tend à ralentir la cristallisation du matériau bien qu'on puisse observer la contribution du nitrure de silicium voire du nitrure d'aluminium. Comme le bore, il semble que l'aluminium repousse la cristallisation des céramiques Si-C-N dérivées de Durazane® 1800, en particulier la phase SiC, vers de plus hautes températures pour de hauts rapports Si/Al. Le traitement thermique à 1800 °C sous azote confirme la présence d'un mélange de w-AlN et de SiC dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui s'apparente à une solution solide AlN/SiC. Il apparaît que la cristallisation du  $\beta$ -SiC et du  $\beta$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  soit plus avancée pour de faibles teneurs en aluminium. Au contraire, la diminution du rapport Si/Al tend à augmenter l'intensité des pics attribués au nitrure d'aluminium. Il est à noter que le nitrure de silicium n'est pas identifié après pyrolyse à 1800 °C sous azote dans l'échantillon **PSZAI2,5\_18** comme le suggérait la RMN solide  $^{29}\text{Si}$  alors qu'il semble présent dans les échantillons présentant de plus faibles teneurs en azote.

Les céramiques présentant les plus faibles teneurs en aluminium (**PSZAI15\_18** et **PSZAI5\_18**) semblent composées de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC et AlN (probablement en solution solide) après recuit à 1800 °C sous azote quand l'échantillon **PSZAI2,5\_18** semble lui constitué uniquement de SiC et de AlN.

Nous suggérons que la carboréduction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est totale dans **PSZAI2,5\_18** car la quantité de carbone libre nécessaire à cette réaction est suffisante pour convertir l'ensemble du nitrure de silicium en carbure de silicium. En revanche, pour les échantillons **PSZAI15\_18** et **PSZAI5\_18**, la teneur en carbone est trop faible pour que la réduction carbothermale du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  soit totale. Des analyses par spectroscopie Raman permettent dès lors de confirmer cette hypothèse.

#### III.1.2.4. Spectroscopie Raman

En complément de la DRX et de l'analyse EDX, la spectroscopie Raman (Figure V.27) a permis de suivre l'évolution structurale du carbone libre et du carbure de silicium sur les mêmes céramiques. Quelle que soit la teneur en aluminium au sein de leur structure chimique, l'ensemble des céramiques présentent les bandes caractéristiques D et G du carbone libre respectivement centrées autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$ . De manière analogue à ce qu'il été constaté sur les céramiques Si-B-C-N du chapitre précédent, le rapport d'intensité  $I_D/I_G$  augmente avec de l'élévation de la température. Ces deux bandes sont conservées jusqu'à 1600 °C pour tous les échantillons. Un traitement thermique à 1800 °C entraîne l'apparition des bandes attribuées au  $\beta$ -SiC cristallin pour tous les échantillons (TO à  $792\text{ cm}^{-1}$ ). La bande du nitrure d'aluminium qui devrait émerger aux alentours de  $650\text{ cm}^{-1}$  (TO :  $610\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  et LO :  $890\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas détectable dans nos échantillons<sup>14</sup>. Il est toutefois intéressant de remarquer une bande centrée autour de  $972\text{ cm}^{-1}$ , particulièrement marqué pour l'échantillon **PSZAI2,5\_18**. Celle-ci est attribuée par Nakashima au mode de symétrie  $A_1$  du carbure de silicium (LO :  $972\text{ cm}^{-1}$ )<sup>15</sup>. Toutefois, cette bande ne s'observait pas dans les céramiques Si-C-N et Si-B-C-N du chapitre précédent. D'autre part, Gu et al. et Bickermann et al. retrouvent cette signature dans des alliages AlN-SiC<sup>16,17</sup>. Il est ainsi possible qu'une solution solide soit constatée entre SiC et AlN dans les céramiques SiAlCN, et plus particulièrement dans l'échantillon **PSZAI2,5\_18**.

Les bandes D et G du carbone libre sont très fortement réduites dans le cas des plus faibles teneurs en aluminium après traitement à 1800 °C. En revanche, elles sont toujours présentes

de manière nette dans l'échantillon **PSZAI2,5\_18**, confirmant les caractérisations EDX et DRX qui tendent de montrer que le taux de carbone libre, élevé, provoque la décomposition totale de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans les céramiques avec une forte teneur en Al.

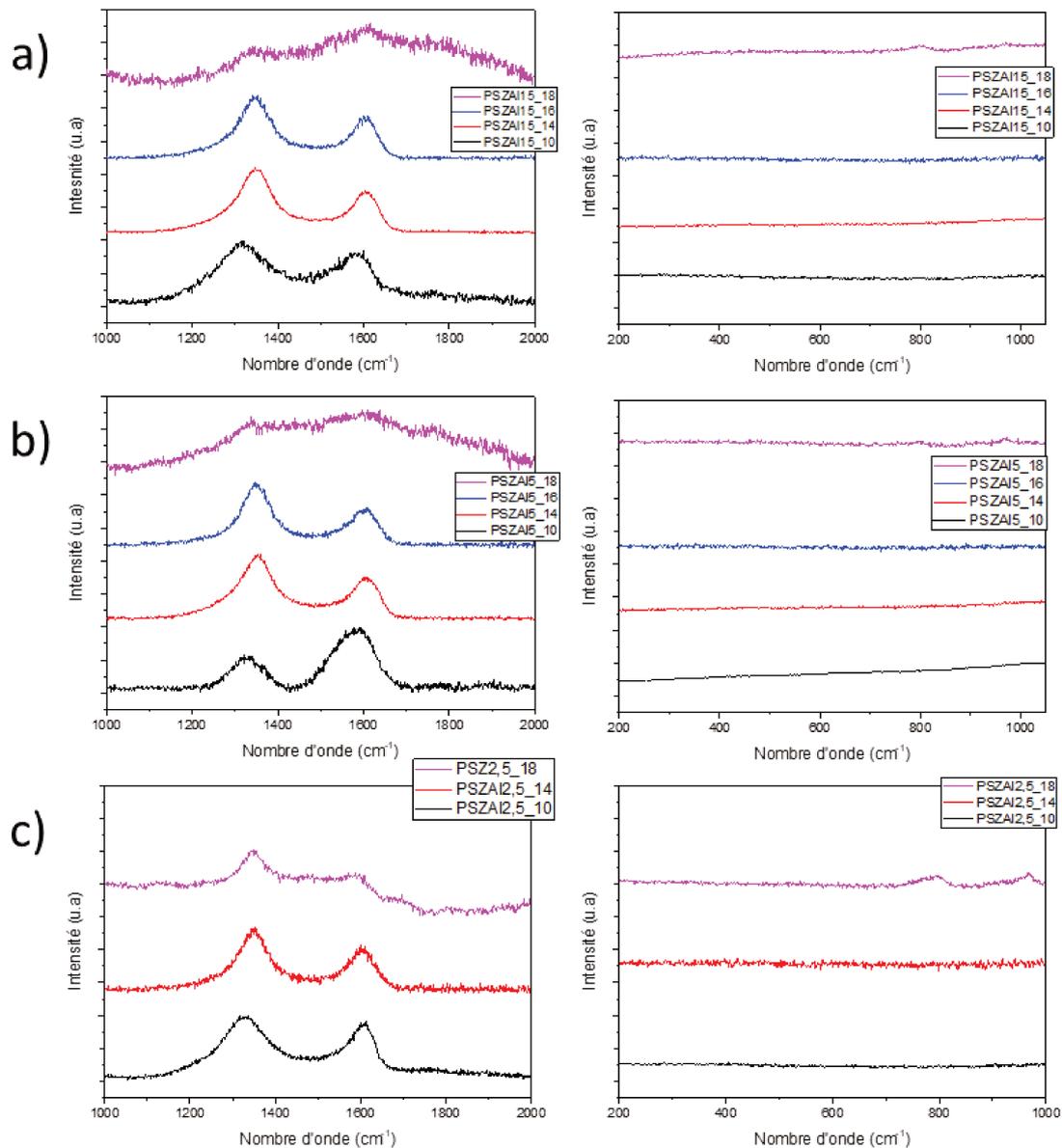


Figure V.27 Spectres Raman des céramiques issus de post traitement thermiques de a) **PSZAI15\_10**, b) **PSZAI5\_10** et c) **PSZAI2,5\_10**

### III.1.2.5. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été mise en œuvre sur les céramiques cristallines de type SiAlCN présentant différentes teneurs en aluminium. La Figure V.28 présente les résultats obtenus pour l'échantillon **PSZAI15** après pyrolyse et post-traitement thermique sous azote à 1800 °C. Une structure polycristalline est identifiée (Figure V.28, a)), constituée à minima de carbure de silicium. L'analyse dispersive en énergie a été effectuée et confirme la présence de silicium et d'aluminium dans **PSZAI15\_18**. Le cliché à haute résolution

(Figure V.28, b)) met en évidence des cristaux dispersés dans une matrice qui font penser à une structure nanocomposite, possiblement de type AlN/SiC ou AlN-SiC/SiC bien que l'interprétation soit très délicate. Le cliché à haute résolution permet toutefois de conclure en l'absence de zone amorphe dans **PSZAI15\_18**, confirmant les observations effectuées grâce au cliché de diffraction. En revanche, il semble extrêmement difficile de détecter la présence de nitrure d'aluminium et/ou d'une solution solide SiC/AlN de manière formelle.

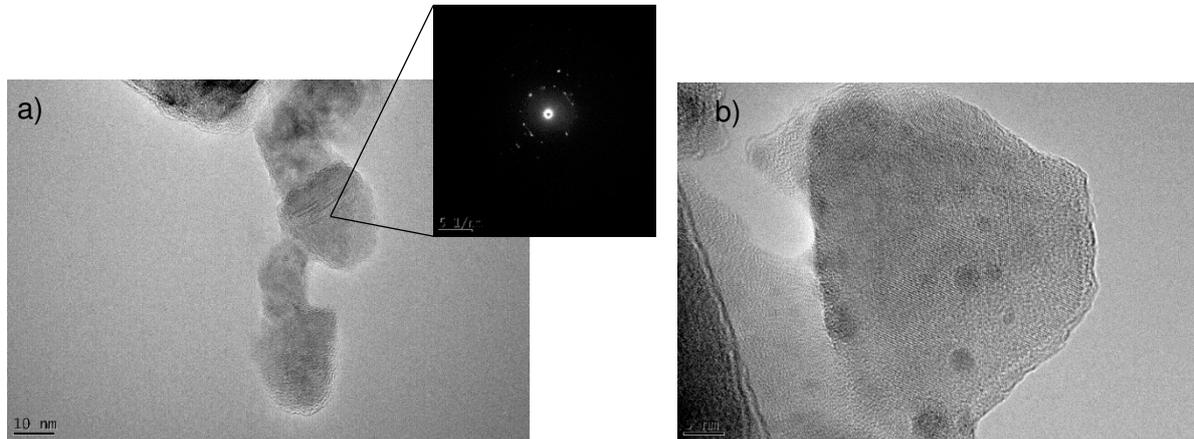


Figure V.28. MET sur **PSZAI15\_18** présentant des clichés a) de diffraction et b) à haute résolution

Des résultats similaires sont obtenus pour l'échantillon **PSZAI2,5\_18** dont les clichés MET et de diffraction sont présentés sur la Figure V.29. Des zones polycristallines sont repérées, constituées au moins de différents polytypes de carbure de silicium (Figure V.29, a)). La présence de SiC-2H identifiée par DRX dans cet échantillon est confirmée par la diffraction, avec des distances interréticulaires de 2,35 Å et 2,67 Å respectivement pour SiC-2H (101) et SiC-2H (100). Les halos caractéristiques d'une zone amorphe sont distingués sur le cliché de diffraction associé à l'image b), et n'étaient pas présents dans l'échantillon **PSZAI15\_18**. Ainsi, une matrice amorphe subsiste à haute température pour un rapport Si/Al de 2,5. Ces résultats, en accord avec la DRX et les spectroscopies RMN solide et Raman, tendent à confirmer la plus grande stabilité de la microstructure de la céramique avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les analyses EDX confirment la présence d'aluminium avec des pourcentages massiques supérieurs à ceux que l'on retrouve dans **PSZAI15\_18**. Contrairement à ce qui a été montré dans le chapitre 4 sur **PSZBX\_18**, la présence de zone turbostratique n'est pas repérée, et ce, quelle que soit la teneur en aluminium au sein de la céramique. Ces résultats sont en accord avec la spectroscopie Raman présentée précédemment qui concluait en la très forte limitation de carbone libre dans les céramiques après traitement thermique à 1800 °C sous azote. Toutefois, Il a été conclu que le carbone libre subsiste à haute température dans **PSZAI2,5\_18**. Il est possible que celui-ci soit se retrouve en trop faible concentration pour être repéré par MET. Le nitrure de silicium n'est pas repérable avec certitude dans **PSZAI15\_18**. Ceci tend à conclure que l'incorporation d'aluminium favorise le maintien de la phase amorphe à haute température.

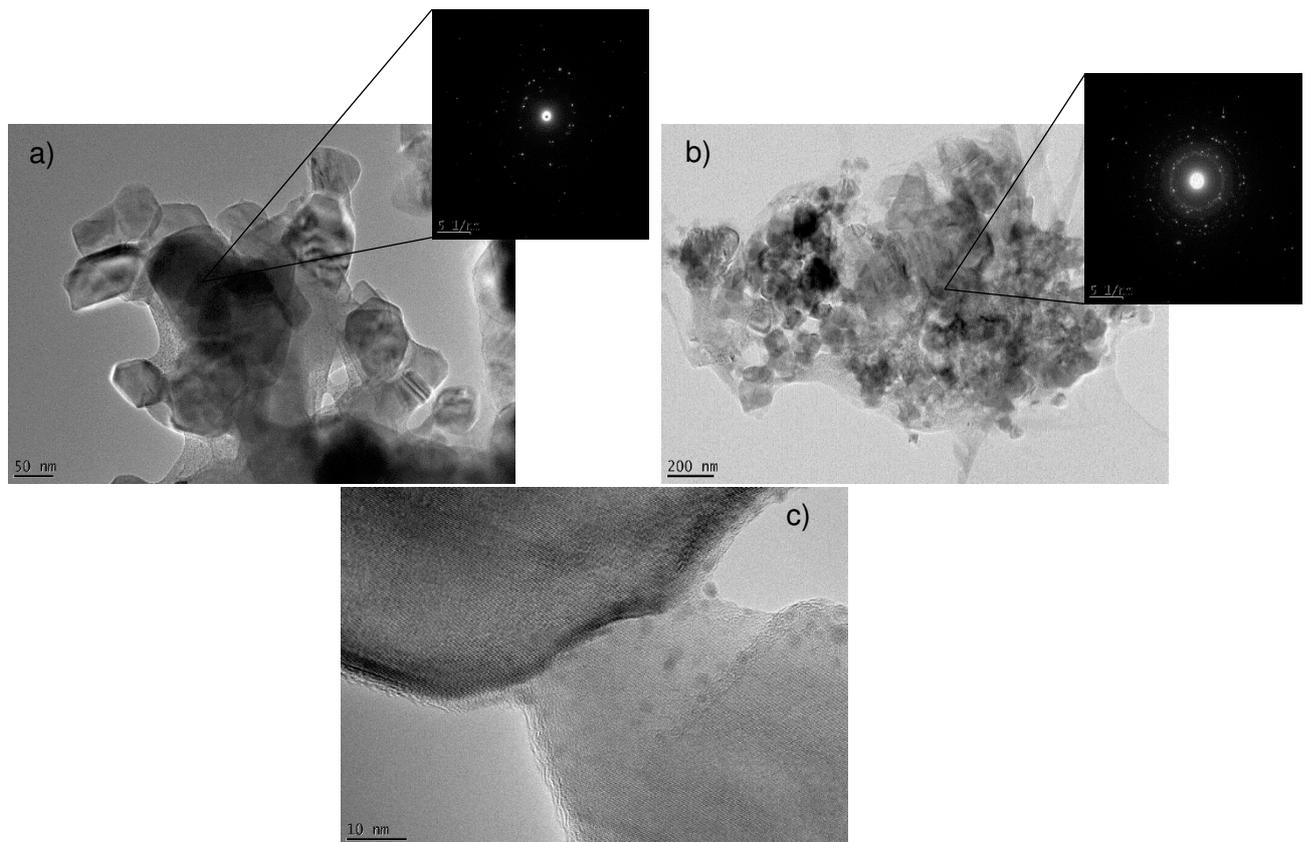


Figure V.29. MET sur **PSZAl<sub>2,5</sub>\_18** présentant des clichés a) et b) de diffraction sur différentes zones et c) à haute résolution

### III.1.3. Conclusions partielles

Il est donc possible d'incorporer de l'aluminium au sein de la structure moléculaire du Durazane® 1800 par réaction avec l'alane N,N-diméthylethylamine en solution dans le toluène. Cet ajout a tendance à changer la rhéologie du précurseur, passant progressivement d'un liquide à des solides à mesure que le rapport atomique Si/Al diminue.

De manière analogue à ce qui a été montré lors de la synthèse des polyborosilazanes du chapitre précédent, l'addition d'aluminium se fait à travers les fonctions amines et vinyls du polysilazane commercial, menant respectivement à la création de liaisons N-Al et C-Al. La plus faible électronégativité de l'aluminium par rapport au bore pousse à des réactions de déhydrocouplage favorisées dans le cas de l'incorporation d'alane, confirmées par spectroscopies IRTF et RMN. L'augmentation de la teneur en aluminium s'accompagne de l'incorporation de groupements organiques additionnels de types méthyl- ou éthylaminos provenant du DMEA.

L'aluminium joue le rôle d'agent de réticulation permettant ainsi de limiter les pertes de masse induites par la conversion céramique du précurseur. Quelle que soit la quantité d'aluminium incorporée au sein de la structure polymérique du Durazane® 1800, son rendement céramique

s'en voit amélioré, tant sous argon que sous azote. Toutefois, l'utilisation de fortes teneurs en aluminium entraîne une dégradation du taux de conversion céramique induite par l'élimination des groupements alkylamino incorporés lors de la synthèse des précurseurs.

Des céramiques amorphes et qui présentent les rapports atomiques Si/Al escomptés sont obtenues après pyrolyses sous azote à 1000 °C. Cette structure amorphe est conservée jusqu'à au moins 1400 °C, température à partir de laquelle l'évolution microstructurale de la céramique varie en fonction de la teneur en aluminium. Pour des rapports atomiques Si/Al élevés, la cristallisation du matériau est repoussée à de plus hautes températures en comparaison de ce qui est constaté pour la céramique SiCN issue du Durazane® 1800. Après un traitement thermique à 1800 °C sous azote, les céramiques cristallisées présentent un mélange de phases de nitrure de silicium et d'aluminium, en plus du carbure de silicium. Pour l'échantillon présentant la teneur en aluminium la plus élevée, les phases de carbone, nitrure d'aluminium et carbure de silicium sont repérées par DRX et spectroscopie Raman après post traitement à 1800 °C. La présence d'une solution solide SiC-AlN est supposée par Raman.

La stabilité thermostructurale des céramiques SiAlCN est supérieure à celle que l'on peut observer chez SiCN mais inférieure à celle des SiBCN. La microscopie électronique en transmission ne permet pas de conclure à un rôle de l'aluminium en tant que barrière de protection des grains de nitrure de silicium face à la carboréduction.

Tous les polymères précéramiques solides sont infusibles et ne permettent pas une utilisation comme précurseurs de fibres. En revanche, une mise en forme fibreuse est possible avec ces précurseurs en ajustant au mieux le rapport atomique Si/Al et en modifiant chimiquement leur réticulation. La mise en forme de fibres SiAlCN est l'objet de la prochaine partie.

### III.2. Fibres Si-Al-C-N à partir de la modification de Durazane® 1800 par le DMEA

Les polysilazanes modifiés par de l'aluminium de type **PSZAI $X$** , avec  $2,5 \leq X \text{ (Si/Al)} \leq 7,5$  sont infusibles. Le composé **PSZAI30** est liquide et ne permet pas une mise en forme de fibre. En revanche, le polymère **PSZAI15** remplit en partie les conditions d'un précurseur filable telles que définies par Wynne et Rice<sup>18</sup>. Il s'agit d'un précurseur présentant un aspect de liquide visqueux à température ambiante. L'étirage de celui-ci est possible en boîte à gants sous atmosphère d'argon, conduisant à des fibres crues qui peuvent potentiellement conduire à des fibres céramiques Si-Al-C-N d'un diamètre d'environ 40  $\mu\text{m}$  après pyrolyse à 1000 °C sous azote (Figure V.30).

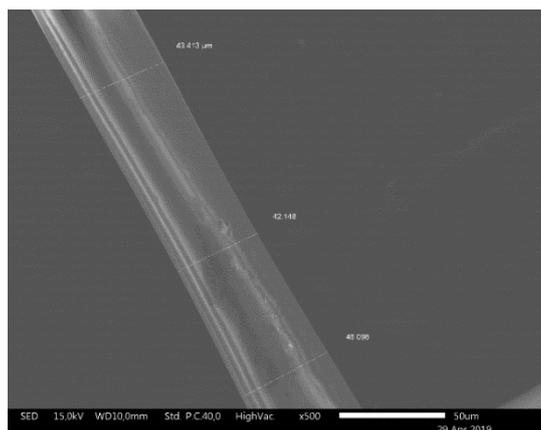


Figure V.30. Fibre céramique SiAlCN issue de la conversion céramique de **PSZAI15**

Toutefois, ce polymère précéramique n'est pas véritablement fusible. Il apparaît dès lors intéressant d'augmenter la réticulation de celui-ci afin de conduire à un précurseur filable (c'est-à-dire fusible et étirable) à basse température. Les conditions (quantité de TBAF et temps de réticulation) de réticulation des polymères **PSZX-BDMA** ont été mises en œuvre (Tableau V.4). Un premier test a été réalisé en faisant intervenir la réticulation avant l'incorporation d'aluminium mais celle-ci a conduit à un polymère infusible. Il a donc été choisi d'effectuer la réticulation du polysilazane après l'addition d'aluminium, permettant de préserver une partie des liaisons N-H et Si-H, ce qui permet de limiter la réticulation du précurseur. Ce nouveau polymère est qualifié de **PSZAI15\_TBAF**. Son spectre IRTF et son profil de perte de masse sont présentés respectivement sur la Figure V.31 a) et b). Si l'échantillon **PSZAI15\_TBAF** est plus visqueux que le polymère **PSZAI15**, il est toutefois difficile de constater par spectroscopie IRTF l'effet de la réticulation chimique du précurseur par déshydrogénation entre les liaisons Si-H et N-H vers la formation de liaisons Si-N. Les rendements céramiques des deux précurseurs **PSZAI15** et **PSZAI15\_TBAF** sont très proches, respectivement de 74,1 % et 75,0 %. Il semble donc que la réticulation après l'incorporation d'aluminium au sein du Durazane® 1800 soit moins efficace que cette même réticulation avant l'alumination. Il reste néanmoins possible d'étirer ce précurseur sous forme fibreuse, avec une viscosité légèrement augmentée par rapport à **PSZAI15** qui n'a pas subi de traitement de réticulation. Il apparaîtrait intéressant de modifier les durées de réticulation ou la proportion de TBAF impliquée dans la réaction de déshydrogénation de **PSZAI15** afin de conduire à un précurseur fusible et étirable. De plus, **PSZAI10** est solide. Il serait intéressant, afin de compléter cette étude, de synthétiser différents précurseurs présentant des rapports atomiques Si/Al entre 10 et 15, puis de jouer sur d'éventuelles réticulations chimiques avec du TBAF afin de conduire à un précurseur de fibres Si-Al-C-N.

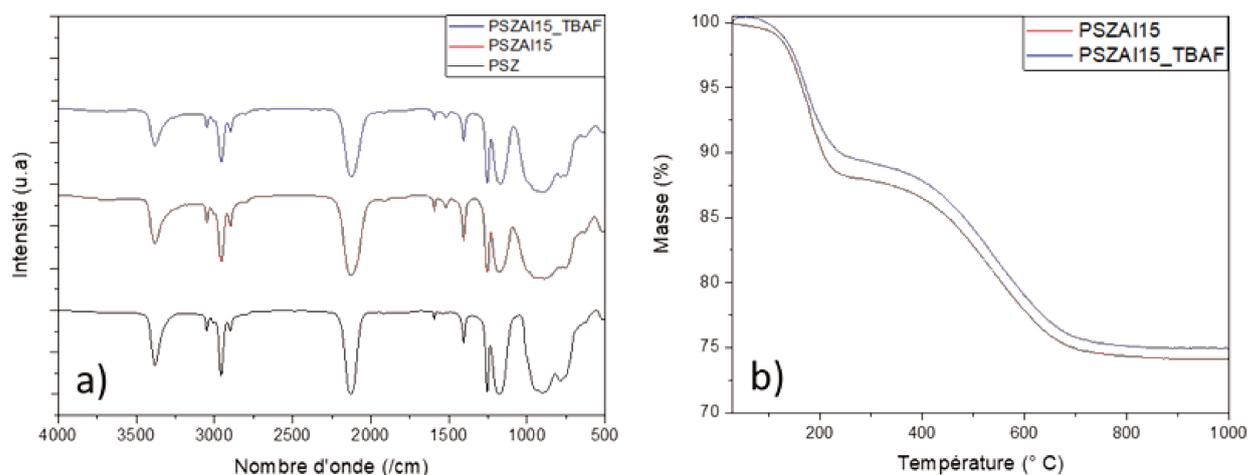


Figure V.31 a) Spectres IRTF de PSZAI15 et PSZAI15\_TBAF et b) ATG comparative sous argon avant et après réticulation

#### IV. Conclusions

Le travail présenté dans ce chapitre consiste en la modification du polysilazane commercial Durazane<sup>®</sup> 1800 produit par la société Merck afin d'établir la faisabilité technique de la synthèse de fibres céramiques Si-B-C-N et Si-Al-C-N à travers la voie polymère.

Le chapitre 4 de ce manuscrit s'est attaché à la modification de la rhéologie des précurseurs de céramiques Si-B-C-N synthétisés par l'utilisation de Durazane<sup>®</sup> 1800 et de diméthylsulfure de bore. L'incorporation de groupements méthylamino par de la méthylamine dans la structure polymérique permettait d'apporter de la plasticité au précurseur. S'il a été possible d'extruder certains de ces précurseurs sous forme de fibres creuses de large diamètre, aucun des polymères synthétisés ne remplissait les règles empiriques de Wynne et Rice nécessaires à l'élaboration de fibres céramiques par la voie PDC<sup>18</sup>. La réticulation trop importante de ces précurseurs les rendant infusibles.

Dès lors, il a été envisagé le couplage de l'incorporation de bore et de groupements alkylamino au sein du Durazane<sup>®</sup> 1800 en utilisant le borane de diméthylamine (BDMA). Si la possibilité de l'addition de bore et de groupements plastifiants de manière simultanée est montrée, les précurseurs polymériques sont tous des gels et leur filage est impossible. Une réticulation est nécessaire en vue d'augmenter leur masse moléculaire permettant un filage en fondu. Celle-ci a été effectuée par thermolyses des précurseurs. S'il est possible de conduire à un polymère étirable à température ambiante, les conditions de réticulations s'avèrent trop étroites pour conduire à des précurseurs fusibles. Ainsi, une réticulation chimique a été envisagée. Elle consiste à l'augmentation du degré de réticulation du précurseur par la déshydrogénation catalysée par du fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) des groupements NH et SiH du polysilazane commercial menant à la formation de liaisons Si-N. Une quantité de BDMA a été

sélectionnée, qui, associée avec des paramètres de réticulation bien définis, conduit à un précurseur étirable à basse température.

La même méthodologie que pour l'addition de bore au sein du Durazane® 1800 a été utilisée afin de synthétiser une série de polysilazanes modifiés par de l'aluminium via l'utilisation de l'alane N,N-diméthylethylamine en solution dans le toluène. L'insertion d'aluminium tend à modifier la rhéologie du précurseur devenant progressivement solide à mesure que la teneur en métal augmente dans sa structure polymérique. L'addition d'aluminium implique les groupements amines et vinyls du polysilazane commercial, avec une prévalence des réactions de déhydrocouplage des fonctions amines. L'utilisation de DMEA permet d'introduire des groupements alkylaminos au sein du précurseur, possiblement favorables à une mise en forme fibreuse. L'ajout d'aluminium à la céramique SiCN issue du Durazane® 1800 conduit à une augmentation de la stabilité thermostrostructurale du matériau, repoussant notamment les réactions de carboréduction du nitrure de silicium et la cristallisation du carbure de silicium à plus hautes températures. Toutefois, et comme pour les précurseurs de céramiques Si-B-C-N, tous les précurseurs solides sont infusibles, ne permettant pas l'élaboration de fibres. Néanmoins, l'utilisation d'un rapport atomique Si/Al de 15 permet l'étirement de fibres à température ambiante, qui seront converties en fibres céramiques de type Si-Al-C-N particulièrement bien formées après pyrolyse sous azote. Dès lors, l'augmentation de la viscosité de ce précurseur **PSZAI15** s'est avérée possible par réticulation chimique avec du TBAF. Il est ainsi possible d'étirer des fibres crues à basses températures permettant la synthèse de fibres céramiques Si-Al-C-N. Des efforts sont toutefois nécessaires afin d'obtenir un précurseur véritablement fusible et étirable.

## Références

- (1) Flores, O. Development of Large Diameter Amorphous Ceramic SiCN Fibres from Selective Chemical Cross-Linked Oligosilazanes, Universität Bayreuth, 2012.
- (2) Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G. Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic SiCN Fibres. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (48), 15406–15415. <https://doi.org/10.1039/C3TA13254D>.
- (3) Fonblanc, D.; Lopez-Ferber, D.; Wynn, M.; Lale, A.; Soleilhavoup, A.; Leriche, A.; Iwamoto, Y.; Rossignol, F.; Gervais, C.; Bernard, S. Crosslinking Chemistry of Poly(Vinylmethyl-Co-Methyl)Silazanes toward Low-Temperature Formable Pre-ceramic Polymers as Precursors of Functional Aluminium-Modified Si–C–N Ceramics. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (41), 14580–14593. <https://doi.org/10.1039/C8DT03076F>.
- (4) Berger, F.; Weinmann, M.; Aldinger, F.; Müller, K. Solid-State NMR Studies of the Preparation of Si–Al–C–N Ceramics from Aluminum-Modified Polysilazanes and Polysilylcarbodiimides. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (5), 919–929.
- (5) Amoureux, J.-P.; Fernandez, C.; Frydman, L. Optimized Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR Experiments on Half-Integer Quadrupoles. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259* (3–4), 347–355.
- (6) Amoureux, J.-P.; Ganapathy, S. Nouvelles Méthodes de RMN Des Solides Pour l'élucidation de La Structure Des Tamis Moléculaires Importants En Catalyse: Résonance Magnétique Nucléaire. **2005**.
- (7) Fernandez, C.; Amoureux, J. P.; Chezeau, J. M.; Delmotte, L.; Kessler, H. 27Al MAS NMR Characterization of AlPO<sub>4</sub>-14 Enhanced Resolution and Information by MQMAS Dr. Hellmut G. Karge on the Occasion of His 65th Birthday. *Microporous Mater.* **1996**, *6* (5–6), 331–340.
- (8) Frydman, L.; Harwood, J. S. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5367–5368.
- (9) Jiang, Z.; Interrante, L. V.; Kwon, D.; Tham, F. S.; Kullnig, R. Synthesis, Structure, and Pyrolysis of Organoaluminum Amides Derived from the Reactions of Trialkylaluminum Compounds with Ethylenediamine in a 3: 2 Ratio. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (5), 995–1000.
- (10) Jiang, Z.; Interrante, L. V.; Kwon, D.; Tham, F. S.; Kullnig, R. Thermal Decomposition of 1: 1 R<sub>3</sub>Al: En Adducts (R= Me, Et; En= Ethylenediamine): Synthesis and Structure of a Novel Intermediate, Al [(HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH) AlMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (23), 4815–4822.
- (11) Less, R. J.; Simmonds, H. R.; Dane, S. B.; Wright, D. S. Stoichiometric and Catalytic Reactions of LiAlH<sub>4</sub> with Me<sub>2</sub>NBH<sub>3</sub>. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (18), 6337–6343.
- (12) Uhl, W.; Abel, T.; Hepp, A.; Grimme, S.; Steinmetz, M. Different Reactivity Patterns in the Reactions of the Homologous Trimethylelement Compounds EMe<sub>3</sub> (E= Al, Ga, In) with Methylhydrazine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (4), 543–551.
- (13) Salameh, C. Synthèse de Matériaux Nitrures Fonctionnels à Base de Bore Ou d'aluminium Pour Des Applications En Énergie (Production et Stockage de l'hydrogène), Université de Montpellier, 2014.
- (14) Bergman, L.; Alexson, D.; Murphy, P. L.; Nemanich, R. J.; Dutta, M.; Stroschio, M. A.; Balkas, C.; Shin, H.; Davis, R. F. Raman Analysis of Phonon Lifetimes in AlN and GaN of Wurtzite Structure. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (20), 12977.
- (15) Nakashima, S. -i; Harima, H. Raman Investigation of SiC Polytypes. *Phys. Status Solidi A* **1997**, *162* (1), 39–64.

- (16) Gu, Z.; Edgar, J. H.; Payzant, E. A.; Meyer, H. M.; Walker, L. R.; Sarua, A.; Kuball, M. Sublimation Growth of Aluminum Nitride-Silicon Carbide Alloy Crystals on SiC (0001) Substrates. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **2004**, 831.
- (17) Bickermann, M.; Filip, O.; Epelbaum, B. M.; Heimann, P.; Feneberg, M.; Neuschl, B.; Thonke, K.; Wedler, E.; Winnacker, A. Growth of AlN Bulk Crystals on SiC Seeds: Chemical Analysis and Crystal Properties. *J. Cryst. Growth* **2012**, 339 (1), 13–21.
- (18) Wynne, K. J.; Rice, R. W. Ceramics via Polymer Pyrolysis. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, 14 (1), 297–334.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



## Conclusion générale et perspectives

---

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans une volonté européenne de réduire notre dépendance vis-à-vis des fibres céramiques de carbure de silicium (SiC) dont la production exclusivement japonaise entraîne des problématiques stratégiques et économiques. Ces fibres trouvent leur intérêt dans un nombre croissant d'applications industrielles, et en particulier comme agents de renfort dans les composites à matrices céramiques (CMCs).

La voie PDCs (Polymer-Derived Ceramics) a été mise en œuvre en vue de la synthèse de l'ensemble des céramiques élaborées dans ces travaux. Elle permet en effet une flexibilité en terme de composition des précurseurs (et donc des céramiques en découlant) et offre une grande versatilité dans les méthodes de mises en forme. Le système Si-B-C-N a été particulièrement étudié du fait de la grande stabilité thermique de sa structure amorphe à hautes températures. La mise en forme des précurseurs s'est effectuée par filage en fondu, extrusion à chaud ou simple étirage en boîte à gants menant à des fibres de faible diamètre pour du renforcement de structure, ou creuses de large diamètre envisagées comme supports membranaires.

Le **premier chapitre** a permis d'introduire le contexte et les motivations de ce travail de thèse par la présentation d'un état de l'art sur les fibres céramiques synthétiques et leurs procédés de mise en forme. Dans un premier temps, l'intérêt de l'utilisation des matériaux céramiques a été discuté pour des applications en conditions chimiques ou thermiques sévères que ce soit pour du renforcement de structure ou pour une application membranaire. Les différentes méthodes d'élaboration de fibres céramiques ont été décrites avant de se focaliser sur la description de la voie PDCs et son application à la production de fibres céramiques Si-C, Si-C-N et Si-B-C-N. Les prérequis pour un filage à l'état fondu ont été détaillés, mettant en exergue la nécessité d'adapter le précurseur à la technique de mise en forme par modification de sa composition chimique. Les différents travaux sur les précurseurs de céramiques Si-B-C-N sont discutés afin d'avoir une vue générale de l'apport de l'élément bore sur les propriétés chimiques et thermiques des céramiques considérées.

Le **deuxième chapitre** s'est attaché à décrire les matériaux et méthodes impliqués dans ce travail de recherche. L'ensemble des précurseurs moléculaires est présenté et les protocoles de modification de ces derniers sont développés dans le but de les modifier à façon, notamment par l'incorporation de bore, d'aluminium et de groupements chimiques plastifiants dans leur structure moléculaire. Les outils de filage et d'extrusion sont exposés, tout comme les fours de pyrolyses et de recuits avant une description de l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées.

Le **troisième chapitre** a considéré la synthèse de fibres céramiques Si-B-C-N de deuxième génération comme agents de renforts dans les CMCs. L'approche monomère de la voie PDCs est employée pour synthétiser des copolymères de formules théoriques  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ . Ces copolymères combinent deux unités structurales différentes mais complémentaires : l'une présentant les groupements  $NCH_3$  et l'autre les unités  $NH$ . Les premiers permettent d'apporter la faculté au filage quand les secondes offrent un rendement céramique amélioré, et par conséquent un meilleur maintien de la structure fibreuse lors de sa conversion polymère-céramique. La combinaison des deux unités permet ainsi d'envisager un précurseur filable et qui maintienne sa mise en forme lors de l'étape de pyrolyse. Le copolymère  $[B(C_2H_4SiCH_3(NCH_3)_{0.59}(NH)_{0.5})_3]_n$ , qualifié de **BmCPS5.3MA** est un solide fusible à 80 °C constitué d'une structure de cycles silazanes reliés entre eux par des unités  $BC_xN_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et contenant des groupements de fin de chaîne de type  $-NHCH_3$ . Le filage de ce précurseur mène à des fibres céramiques Si-B-C-N de faibles diamètres après réticulation à 200 °C sous ammoniac et pyrolyse à 1000 °C sous azote. Ces fibres sont amorphes et présentent une contrainte à la rupture supérieure à 1 GPa. Le caractère amorphe est préservé jusqu'à des températures d'au moins 1500 °C. La simplification des synthèses et l'amélioration de leur reproductibilité sont passées par l'incorporation des fonctions  $NCH_3$  par l'utilisation de méthylamine en solution. La plus grande réactivité de ce réactif par rapport à la méthylamine gazeuse utilisée précédemment a conduit à reconsidérer les quantités de méthylamine utilisées dans le but de développer la filabilité du copolymère.

Le **quatrième chapitre** consiste en la synthèse de capillaires céramiques Si-B-C-N. Contrairement aux synthèses du troisième chapitre, l'approche polymère de la voie PDCs est considérée ici. La première partie du chapitre réside en l'incorporation de bore au sein de la structure moléculaire d'un polysilazane commercial, le Durazane® 1800. Des précurseurs présentant différents rapports atomiques Si/B ont été synthétisés afin de comprendre l'influence de la teneur en bore sur les propriétés des précurseurs. Le bore apparaît comme un agent de réticulation de la structure polymérique. Il modifie la viscosité des précurseurs qui passent progressivement d'un liquide à un solide à mesure de l'augmentation de la teneur en bore. De plus, le bore limite les pertes de masses lors de la conversion des précurseurs en céramiques. La conversion polymère-céramique s'accompagne de l'enrichissement progressif de l'environnement du bore en azote au détriment du carbone. La formation d'unités  $SiC_xN_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) ainsi que de carbone libre après pyrolyse à 1000 °C est constatée. La diminution du rapport atomique Si/B tend à augmenter la proportion d'azote autour du bore dans les matériaux préparés à 1000 °C. L'incorporation de bore dans le Durazane® 1800 conduit à des céramiques Si-B-C-N plus stables en température que les Si-C-N issues de la pyrolyse du polysilazane commercial. Des traitements de post pyrolyses permettent de suivre l'évolution

microstructurale des céramiques synthétisées. Celles présentant un haut rapport atomique Si/B évoluent vers des céramiques majoritairement cristallisées sous forme de différents polytypes de carbure de silicium (majoritairement  $\beta$ -SiC). Au contraire, les céramiques présentant de faibles rapports atomiques Si/B tendent vers des composites SiC/BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C à haute température. Les polymères obtenus sous forme de poudre sont infusibles, et ne sont donc pas des candidats appropriés pour une mise en forme par extrusion. Cela nous a amené à considérer la modification de leur rhéologie par de la méthylamine gazeuse et en solution. Celle-ci a permis d'introduire des groupements de fin de chaîne dans la structure du polymère pour apporter la plasticité nécessaire en température pour une extrusion à chaud des composés. A travers un contrôle de la quantité de méthylamine ajoutée au polymère, il a été possible de former des fibres de large diamètre dont les parois peuvent être rendues poreuses avec l'incorporation d'une proportion contrôlée de sphères de PMMA micrométrique. Cette approche ouvre la voie à une application comme membrane ou matériau d'électrode.

Le **chapitre 5** consiste en la modification du Durazane<sup>®</sup> 1800 utilisé dans le chapitre 4 en vue de la synthèse de fibres céramiques Si-B-C-N et Si-Al-C-N. La première partie s'est focalisée sur le couplage de l'addition de bore et de groupements alkylamino apportant de la plasticité au précurseur par l'utilisation du borane diméthylamine. L'incorporation de bore et de groupements plastifiants est démontrée par cette nouvelle synthèse. Toutefois, tous les précurseurs obtenus sont des liquides ou des gels, ne permettant pas leur mise en forme par filage en fondu. Si la réticulation thermique des précurseurs mène à un précurseur étirable à température ambiante, les conditions de réticulations s'avèrent trop étroites pour conduire à des précurseurs fusibles. Dès lors, une réticulation chimique des précurseurs a été mise en œuvre et a conduit à un précurseur étirable autour de 35 °C. Les céramiques Si-B-C-N ainsi synthétisées sont stables jusqu'à 1600 °C. Au-delà, la carboréduction du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en présence de carbone libre conduit à la cristallisation de carbure de silicium de manière plus prononcée que pour les céramiques du chapitre 4 issues du même polysilazane. De manière analogue à l'incorporation de bore au sein du Durazane<sup>®</sup> 1800 présentée dans le **chapitre 4**, l'élaboration de céramiques Si-Al-C-N a été étudiée par ajout d'aluminium au sein de la structure moléculaire du précurseur. L'insertion d'aluminium tend à modifier la rhéologie du précurseur devenant progressivement solide à mesure que la teneur en métal augmente dans sa structure polymérique. L'incorporation d'aluminium s'accompagne de l'introduction de groupements alkylamino au sein du précurseur, possiblement favorables à une mise en forme fibreuse. Les céramiques Si-Al-C-N présentent une stabilité thermostructurale améliorée par rapport à la céramique Si-C-N dont elles dérivent, mais moins bonne que celle des céramiques Si-B-C-N du **chapitre 4**. Les précurseurs solides synthétisés sont infusibles. Toutefois, l'utilisation d'un rapport atomique Si/Al de 15 mène à un précurseur étirable en boîte à gant. Des fibres Si-Al-

C-N d'un diamètre de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$  sont obtenues après pyrolyse sous azote. Des réticulations chimiques sur ce précurseur permettent un gain de viscosité et conduisent à un polymère étirable à basse température.

L'utilisation de la voie PDCs ouvre la voie à l'élaboration de fibres céramiques Si-B-C-N et Si-Al-C-N. Les développements futurs et les perspectives de ce travail de thèse se situent à plusieurs niveaux et démontrent que le travail est encore vaste et ouvert :

### **1) Au niveau de la chimie des polymères :**

La synthèse des polysilazanes modifiés par du bore voire par de l'aluminium reste un sujet à finaliser. Nous avons vu que la modification du Durazane<sup>®</sup> 1800 par des boranes et alanes complexifiés par des amines pouvait conduire à des polymères filables. Néanmoins, cela nécessite de travailler la réticulation des composés formés. Une voie à explorer serait de procéder à la réaction en milieu fermé comme dans un autoclave pour procéder à la réticulation thermique contrôlée du composé de façon in-situ. C'est une voie que nous allons explorer et qui est appliquée notamment pour développer les propriétés de filabilité des polycarbosilanes comme précurseurs de fibres SiC.

### **2) Au niveau du procédé de mise en forme :**

Tout en continuant nos études sur le filage en fondu des polymères et le développement de la porosité des capillaires, nous mettrons en forme les précurseurs synthétisés dans les chapitres 4 et 5 par le procédé de *robocasting*. Il s'agit d'un projet région Nouvelle-Aquitaine avec le centre de transfert de technologies céramiques (CTTC) de Limoges (Thèse de Maxime Cheype).

Le *robocasting* est une méthode de fabrication additive unique, particulièrement bien adaptée à l'impression 3D de pièces en céramique. Les pièces crues sont conventionnellement produites en extrudant une pâte chargée de poudres céramiques à travers une buse fine<sup>23</sup>. Un système robotique déplace la buse selon un modèle de conception assistée par ordinateur (CAO) afin de construire la pièce couche par couche (Figure1). Ce procédé trouve plusieurs appellations en fonction du matériau extrudé et des conditions d'extrusion dont les plus courantes sont le *Fused Deposition Modeling* (FDM) qui met en jeu une phase fusible qui se consolide au refroidissement, et le *robocasting* qui est basé sur l'extrusion d'une pâte. Cette pâte est généralement une suspension concentrée de particules céramiques dont la granulométrie doit être parfaitement contrôlée. La viscosité doit être adaptée au procédé pour

---

<sup>2</sup> Lewis, J. A.; Smay, J. E.; Stuecker, J.; Cesarano, J. Direct Ink Writing of Three-dimensional Ceramic Structures. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (12), 3599–3609.

<sup>3</sup> Corcione, C. E.; Gervaso, F.; Scalera, F.; Padmanabhan, S. K.; Madaghiele, M.; Montagna, F.; Sannino, A.; Licciulli, A.; Maffezzoli, A. Highly Loaded Hydroxyapatite Microsphere/PLA Porous Scaffolds Obtained by Fused Deposition Modelling. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (2), 2803–2810.

assurer d'une part l'extrusion de faibles diamètres et d'autre part, un maintien de la forme souhaitée et une bonne cohésion des cordons entre eux au sein d'une strate et entre les strates. Usuellement, ces pâtes contiennent une poudre céramique et un couple liant/plastifiant pour assurer la cohésion et la flexibilité. L'exactitude dimensionnelle de la pièce obtenue dépend directement de la taille et de la forme du cordon, de la précision de positionnement de la tête de dépôt par rapport au plateau de fabrication, mais aussi au retrait de la matière au séchage/refroidissement et de la tenue mécanique de cette dernière au fur et à mesure de la construction de la pièce.

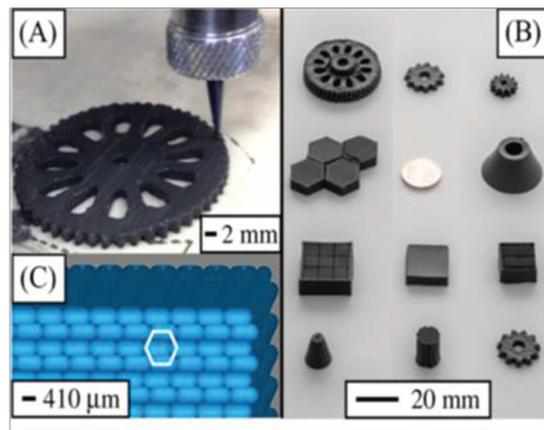


Figure 1. (A) Image obtenue durant l'impression. (B) Images optiques de plusieurs pièces crues de  $B_4C$  mises en forme par robocasting et séchées. (C) Vue d'un modèle simple CAO<sup>4</sup>

Ce procédé est très répandu et son coût reste accessible car exempt de gaspillage de matière. Il peut, toutefois, être compliqué à mettre en œuvre pour des buses de petits diamètres (< 1 mm) car la formulation de pâtes/suspensions « extrudables » reste délicate. En considérant que ce procédé tend vers une résolution dimensionnelle qui est comprise entre 400  $\mu\text{m}$  et 1 mm, l'utilisation des polymères précéramiques préparés dans cette thèse devrait permettre de nous affranchir de l'utilisation de liants et/ou de solvants qu'il faut éliminer préalablement à la « cuisson » dans le cas de l'utilisation d'une pâte. Tout en diminuant de façon assez significative la température d'élaboration des objets céramiques (e.g., 1000 °C), l'utilisation de polymères permettrait d'améliorer les états de surface de manière significative en raison de la possibilité de contrôler finement leurs propriétés rhéologiques au moyen de la chimie (e.g., synthèse de polymères précéramiques fusibles). A notre connaissance il n'existe pas à ce jour de *feedstocks* fusibles adaptés au procédé de micro-extrusion.

#### 4) Au niveau des propriétés des objets :

<sup>4</sup> Eqtesadi, S.; Motealleh, A.; Perera, F. H.; Miranda, P.; Pajares, A.; Wendelbo, R.; Guiberteau, F.; Ortiz, A. L. Fabricating Geometrically-Complex  $B_4C$  Ceramic Components by Robocasting and Pressureless Spark Plasma Sintering. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 14–18.

Une des conditions nécessaires pour utilisation d'un matériau comme agent de renfort devant fonctionner à haute température est la mesure de la contrainte à la rupture et sa résistance à l'oxydation en condition d'utilisation. Le comportement mécanique ainsi que le comportement à l'oxydation des matériaux développés au cours de ces travaux restent à étudier.

## Élaboration et caractérisation de matériaux Si-M-C-N (M = B, Al) et application à l'élaboration de fibres céramiques

---

La limitation de notre impact environnemental passe en partie par la recherche et le développement de nouveaux procédés et matériaux, et les céramiques techniques ont une place essentielle parmi ceux-ci. Les composites à matrices céramiques (CMCs) permettent le renfort de nombreux types de structures, principalement pour des applications à hautes températures, et notamment dans les turbomachines. Ces CMCs utilisent majoritairement des fibres de carbure de silicium (SiC) en tant qu'agent de renfort. Toutefois, le marché des fibres de SiC est dominé par le Japon. Cet oligopole conduit à des problématiques économiques et stratégiques. De plus, les performances thermomécaniques des fibres SiC se dégradent dès 1400 °C en conditions d'utilisation. Dès lors, il apparaît que l'amélioration des performances des CMCs pourra résider dans la substitution du SiC par d'autres systèmes compositionnels plus stables en température. Dans le cadre de cette thèse, les systèmes quaternaires Si-B-C-N et Si-Al-C-N ont été envisagés en substitution du SiC pour leurs performances thermiques et chimiques de premier plan. La voie PDCs (Polymer-Derived Ceramics) a permis d'ajuster la composition des précurseurs à l'échelle moléculaire. La modularité de cette méthode d'élaboration de céramiques réside dans la possibilité de mettre en forme à façon les précurseurs, permettant la synthèse d'objets, dont des fibres, qui ne sont pas accessibles par les méthodes conventionnelles de synthèses. L'élaboration de fibres creuses de large diamètre pour des applications catalytiques ou membranaires est envisagée en complément des fibres micrométriques pour du renforcement de structures. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la synthèse de nouveaux précurseurs à façon a été étudiée en couplant différentes techniques de caractérisation des polymères. La conversion polymère-céramique (1000 °C) a également été suivie à l'aide de méthodes de caractérisation dites *ex-situ* et *in-situ* afin d'identifier les mécanismes de pyrolyse liés à cette transformation. L'évolution microstructurale des céramiques obtenues à 1000 °C a quant à elle été caractérisée par spectroscopies RMN, Raman et IRTF ainsi que par DRX, MEB-EDX et MET afin d'identifier l'effet de la teneur en bore, voire en aluminium, des céramiques sur la structuration du système Si-C-N. La capacité au filage de précurseurs sélectionnés dans les chapitres 3, 4 et 5 a été étudiée et discutée.

---

Mots-clés : *Fibres, agent de renfort, polymères précéramiques, Si-B-C-N, Si-Al-C-N*



## **Development and characterization of Si-M-C-N materials (M= B, Al) and application to the design of ceramic fibers**

Limiting our environmental impact involves research and development of new materials and processes. Technical ceramics can have an essential place to meet the current technical challenges. Ceramic matrix composites allow the reinforcement of many types of structures, mainly for applications at high temperatures and especially in the aeronautical and aerospace fields. These composites mainly use silicon carbide fibers as reinforcing agent. However, the production of SiC fibers is dominated by companies from Japan leading to strategic and economic issue. Moreover, the thermomechanical properties of SiC fibers are reduced by use beyond 1400 °C in conditions of use. Therefore, it appears that the improvement of the performances of CMCs will be induced by the substitution of the SiC by other compositional systems more stable at high temperature. In this work, the Si-B-C-N and Si-Al-C-N quaternary systems have been considered as substitutes for SiC because of their extraordinary thermal and chemical performances. The polymer derived ceramics way allowed to adjust the composition of the precursors at the molecular scale. The modularity of this synthesis way relies on the possibility of customizing the precursors, allowing the synthesis of many shapes, including fibers, which are not accessible by conventional synthesis ways. The development of large diameter hollow fibers for catalytic or membrane applications is considered with the addition of micrometric fibers for the reinforcement of structures. In this PhD thesis, the synthesis of new precursors was studied by coupling different polymer characterization techniques. The polymer to ceramic conversion (1000 °C) was also followed by characterization methods in order to identify the pyrolysis mechanisms related to this transformation. The microstructural evolution of the ceramics obtained at 1000 °C were characterized by NMR, Raman and FTIR spectroscopy as well as by XRD, SEM-EDX and MET to identify the effect of the boron or aluminum content on the structure of the Si-C-N system. The spinning capacity of precursors selected in chapters 3, 4 and 5 has been studied and discussed.

---

Keywords : *Fibers, reinforcing agent, preceramic polymers, Si-B-C-N, Si-Al-C-N*

