Chapitre I. Du précurseur organique à la céramique.

De nombreuses études ont été réalisées au cours des huit dernières années concernant la transformation d'un précurseur organique en un matériau céramique d'un grand intérêt pour les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Ce chapitre présente ces différents résultats, en préliminaire à notre étude.

I.1. Généralités

Avant tout développement, il est nécessaire de définir quelques termes utilisés par les différents auteurs. Les précurseurs dont il est question ici, sont des polymères contenant des éléments minéraux en bonne proportion par rapport au produit final souhaité en l'occurrence une céramique. Plusieurs types de précurseurs sont rencontrés, parmi eux les polysilanes, les polycarbosilanes et les polysilazanes.

Les polysilanes et les polycarbosilanes se composent des mêmes atomes : silicium, carbone et hydrogène. Seul l'enchaînement est différent. Dans le premier cas, il est réalisé par des liaisons silicium-silicium, dans le second cas, par des liaisons silicium-carbone. Les polysilazanes contiennent un type d'atome supplémentaire : l'azote ; la chaîne polymérique est formée de liaisons silicium-azote, les atomes de carbone et d'hydrogène sont présents dans les groupements latéraux.

L'obtention de fibres céramiques à partir de polymères organiques a été réalisée pour la première fois par S. Yajima en 1975 pour produire une fibre de carbure de silicium [1]. Le procédé de fabrication de telles fibres est décrit par de nombreux auteurs [2], [3]. Il comporte trois phases : le filage du précurseur polymérique, une phase de réticulation pour rendre la fibre infusible et un traitement thermique à une température comprise entre 1273 K et 1573 K sous atmosphère inerte ou sous vide. Deux procédés classiques de réticulation existent : par oxydation dans l'air à une température comprise entre 373 K et 473 K ou par irradiation avec un rayonnement γ ou un faisceau d'électrons. Ce dernier procédé permet d'éviter l'introduction d'oxygène dans le matériau tout comme ceux mis au point par la Société Rhône-Poulenc [2] pour les fibres polysilazanes, par réticulation chimique et thermique.

L'une des particularités de cette méthode est de produire justement des matériaux céramiques de formes diverses telles que des fibres de faible diamètre (15 μ m pour la fibre "Nicalon", fibre de carbure de silicium commercialisée). Le filage du polymère organique avant sa conversion en céramique est facile et le traitement thermique n'altère pas sa mise en forme. D'autre part, ce procédé permet d'obtenir des matériaux céramiques à une température beaucoup plus basse que les procédés inorganiques conventionnels.

La transformation du polycarbosilane [3] ou du polysilazane [4] en céramique s'effectue en trois étapes. Jusqu'à 673 K se produit l'évaporation des composés de faible masse moléculaire. Entre 673 K et 1073 K, le polymère se décompose en produisant essentiellement de l'hydrogène et du méthane. Les réactions mises en jeu font intervenir des radicaux libres [4 -

5]. Elles conduisent, lorsque la température de traitement augmente, à des réseaux amorphes tridimensionnels de type carbure de silicium ("SiC") dans le cas de polycarbosilanes ou de type plus complexe ("SiNC") dans le cas de polysilazanes. A une température supérieure à 1273 K, le solide passe d'un état amorphe à un état microcristallisé puis cristallisé : carbure de silicium (avec les précurseurs polycarbosilanes), mélange de phases carbure et nitrure de silicium (avec les précurseurs polysilazanes). La cristallisation s'accompagne d'une perte de masse. Dans le cas de fibres céramiques, la cristallisation provoque leur désintégration (diminution brutale de la contrainte à la rupture). C'est pourquoi les fibres céramiques produites à partir de précurseurs polycarbosilanes par exemple résultent d'un traitement thermique à 1273 K - 1573 K, car cette température correspond précisément au maximum de la contrainte à la rupture [1], [3]. Leurs propriétés mécaniques sont de ce fait optimales. Un dernier avantage de ce procédé de fabrication de céramiques est que l'on peut produire aussi bien un matériau très pur tel que le nitrure ou le carbure de silicium [6] qu'un matériau composite tel que la fibre "Nicalon" qui est un mélange quasi-amorphe de carbure de silicium, de dioxyde de silicium et de carbone. L'étude bibliographique suivante présente une synthèse des travaux effectués jusqu'à présent au sujet de la transformation du précurseur organique en céramique.

I.2. Etude bibliographique

La composition du précurseur et les conditions de traitement jouent un rôle important dans l'élaboration de telles céramiques du point de vue de leurs propriétés et de leur nature.

Les polymères ramifiés ou contenant des cycles présentent des rendements de céramisation plus élevés que les polymères linéaires mais conduisent à des céramiques présentant des propriétés mécaniques mauvaises [3], [6]. Ceci explique que les précurseurs sont des polymères linéaires, pré-traités, toutefois, pour augmenter leur degré de réticulation [4], [6], [7].

D'autre part, l'introduction d'azote dans le précurseur retarde la cristallisation [2], [4], [5], [8], [9]. Après les polycarbosilanes, le choix des précurseurs s'est donc orienté vers les polysilazanes. Certains auteurs ont montré également qu'un traitement effectué sous ammoniac sur un polycarbosilane conduit à un matériau contenant de l'azote et exempt de carbone [3], [11]. L'oxygène est lui aussi considéré comme inhibiteur de la cristallisation [8], [10]. Toutefois, des études sur les fibres de type "Nicalon" [3] et sur des fibres de polysilazanes [5], [12] ont montré que la cristallisation survient après un dégagement de monoxyde de carbone. Ce gaz résulte de réactions entre l'oxygène contenu dans le précurseur et une forme de carbone dit "en excès" ou "libre" dont l'existence sera discutée ultérieurement [12], [13], [14]. C'est pourquoi il est préférable de ne pas introduire d'oxygène dans les précurseurs ; d'où l'intérêt d'une réticulation des fibres autre que par oxydation.

Parallèlement aux études menées sur plusieurs types de précurseurs pour montrer l'influence de leur sur la céramique, certains auteurs ont fait varier l'atmosphère de calcination pour un précurseur donné. Le tableau I.1. rassemble différents résultats bibliographiques ; la grande diversité des solides obtenus après des traitements thermiques effectués sous ammoniac, sous vide, sous argon et sous azote indique une très grande sensibilité du système aux gaz ambiants.

Références bibliographiques	Nature du précurseur	Température maximale du	Atmosphère de calcination	Nature du produit céramique obtenu
		traitement		
[7]	$(CH_3SiHNSi(CH_3)_3)_{0,14}$ -			Cristallisé en nitrure de silicium (SiaNa)
	$(CH_3S1HNH)_{0,58} - (CH_3S1N)_{0,28}$	1673 K	Ammoniac	Absence de carbure de silicium (SiC).
[12]	polyvinylsilazanes			
[4] - [16]	$\frac{1}{1} \begin{bmatrix} Si - CH_2 \end{bmatrix}_{n} [4]$ NMe ₂		Vide	Cristallisé en carbure de silicium β (SiC).
		1672 K		
		10/5 K		A
	$+ \frac{1}{1} \operatorname{CH}_{2} = \operatorname{CH}_{2} = [4]$		Argon	Amorpne.
	NMe ₂			
	hydridopolysilazane [16] (Dow Corning Corp.)			
[15]	polyvinylsilazane			
		1873 K	Argon	cristallise en carbure de silicium β (SiC).
	CH3			• • •
[17]	$ \begin{array}{c} + \left\{ s_{i} - N \right\}_{x} \\ + \left\{ s_{i} -$			
	R, R' = H, CH ₃			
	CH ₃			Cristallisé en nitrure de silicium
[17]	$ \begin{array}{c} -\{\mathbf{S}\mathbf{i} - \mathbf{N}\}_{\mathbf{x}} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{R} \\ \mathbf{R}' \end{array} $	1773 K	Azote	α et nitrure de silicium β. Une phase carbure de silicium β a été identifiée par
	$R, R' = H, CH_3$			O. Delverdier et coll. [15] par microscopie électronique à transmission.
[7]	$(CH_3SiHNSi(CH_3)_3)_{0,14}$ - $(CH_3SiHNH)_{0,58}$ - $(CH_3SiN)_{0,28}$	1673 K	Azote (95 %) Hydrogène (5 %)	Apparition d'une phase nitrure de silicium α cristallisé.

Tableau I.1. : résultats bibliographiques comparant les natures des céramiques obtenues en fonction des différentes atmosphères de traitement thermique.

O. Delverdier et coll. [15] ont mis en évidence, en outre, le rôle de la diffusion dans la cristallisation en faisant varier la vitesse de montée en température.

Un autre facteur extrêmement influent n'est pas évoqué ici volontairement. C'est la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de calcination. Il fait l'objet d'un des paragraphes suivants.

L'ensemble de ces observations montre donc que la nature et les propriétés de la céramique que l'on veut obtenir sont évidemment liées à la nature du précurseur mais aussi aux conditions dans lesquelles la transformation est effectuée.

Il est nécessaire maintenant d'étudier le système Si-C-N-O du point de vue thermodynamique pour pouvoir discuter de la stabilité des différentes phases susceptibles de cristalliser en fonction des valeurs des pressions partielles de différents gaz.

I.2.1. Etude thermodynamique du système Si-C-N-O

Les phases condensées qui peuvent se former sont le dioxyde de silicium (SiO₂), l'oxynitrure de silicium (Si₂N₂O), le carbure de silicium β (β -SiC), le nitrure de silicium α (α -Si₃N₄), le nitrure de silicium β (β -Si₃N₄), le silicium (Si) et le carbone (C).

S. Wild, P. Grieverson et K.H. Jack [18] ont montré que la phase α du nitrure de silicium est en réalité un oxynitrure de silicium avec des atomes d'oxygène en substitution d'atomes d'azote, des lacunes d'azote et de silicium ou des ions Si³⁺ situés dans des sites silicium tétravalents. La composition approximative de cette phase est intermédiaire entre Si_{11,4}N₁₅O_{0,3} et Si_{11,5}N₁₅O_{0,5} [19].

La phase β est par contre un nitrure de silicium pur. Son domaine de stabilité est donc très restreint comme en témoignent les figures I.1. et I.2. représentant les diagrammes de phase de Wild, Grieveson et Jack [19] à 1473 K et 1623 K respectivement pour le système Si-N-O.



Figure I.1 : Diagramme de phases du système Si-N-O à 1473K [19]



Figure I.2 : Diagramme de phases du système Si-N-O à 1673K [19]

La littérature présente plusieurs diagrammes thermodynamiques pour le système Si-C-N-O où sont fixées soit les pressions partielles d'azote (p_{N_2}) et de monoxyde de carbone (p_{CO}) , soit la température et la pression partielle d'azote ou encore l'activité du carbone (a_C) et la pression partielle d'azote. Les figures I.3., I.4., I.5. et I.6. représentent plusieurs de ces diagrammes.

Les figures I.3., I.4. et I.5. montrent que la phase nitrure de silicium (peu d'auteurs distinguent les phases α et β) n'est plus stable lorsque l'on augmente la température ou la pression partielle de monoxyde de carbone ou encore lorsque l'on diminue la pression partielle d'azote. Dans ces conditions, la phase stable est le carbure de silicium β si la pression partielle d'oxygène est très faible (de l'ordre de 10⁻¹⁵ Pa voire moins) ou l'un des deux oxydes (Si₂N₂O ou SiO₂).

La comparaison des figures I.5. et I.6. reflète en fait les différences engendrées par une calcination en présence ou en absence de graphite (selon le creuset et le four choisis). Dans le premier cas, l'activité du carbone sera égale à l'unité (cf. figure I.5.), dans le second, elle sera inférieure à l'unité (cf. figures I.6.). Il en résulte que la phase Si₃N₄ sera stable à plus haute température dans un four sans graphite que dans un four avec graphite. Il est aisé de montrer d'autre part que l'utilisation d'un creuset en alumine crée à 1773 K une pression partielle d'oxygène suffisamment importante (de l'ordre de 10^{-12} Pa) pour favoriser la stabilité de la phase oxynitrure de silicium (Si₂N₂O).



Figure I.3. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [20]. $p_{N_2} = 1,7 \ 10^5 \ Pa \ ; \ p_{CO} = 8,4 \ 10^4 \ Pa \ ; \ Si/C = 1 \ (Si_{76}N_{100}O_2 \ : \ \alpha - Si_3N_4 \ ; Si_3N_4 \ : \ \beta - Si_3N_4).$



Figure I.4. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [21]. 1773 K ; $p_{N_2} = 0.98 \ 10^5 \ Pa$.



 $1/T \ge 10^{4} (K-1)$

Figure I.5. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [22]. $a_C = 1$; $p_{N_2} = 10^5 Pa$ (---) et $10^6 Pa$ (---) ($Si_{76}N_{100}O_2$: α -Si₃N₄ ; Si₃N₄ : β -Si₃N₄).

14 B



Figure I.6. : diagramme thermodynamique du système Si-C-N-O [22]. $a_C = 10^{-4}$; $p_{N_2} = 10^6$ Pa.

Plus récemment, Heuer et Lou [23] ont proposé des diagrammes pour les systèmes Si-C-O et Si-N-O plus complets, où des réactions supplémentaires de type volatilisation de solides sont prises en compte. Ce ne sont pas les diagrammes de phases couramment utilisés en thermodynamique mais des diagrammes de volatilité. Les figures I.7. et I.8a. à I.8d. représentent respectivement les diagrammes des systèmes Si-N-O et Si-C-O. Les droites représentent les pressions d'équilibre du monoxyde et du dioxyde de silicium gazeux à différentes températures en fonction de la pression partielle d'oxygène, résultant de réactions du type :

solide + oxygène \rightarrow solide + gaz

pour une pression partielle d'azote fixée (système Si-N-O) ou pour une pression partielle de monoxyde de carbone fixée (système Si-C-O). Des domaines de prépondérance de phases concernées sont ainsi délimités.



Figure I.7. : diagramme de volatilité du système Si-N-O [23]. $p_{N_2} = 10^5 Pa$.

Le diagramme représenté sur la figure I.8a. est construit pour une pression partielle de monoxyde de carbone p_{CO}^* telle que l'activité en carbone soit égale à l'unité ; elle varie donc avec la température. Si la pression partielle de monoxyde de carbone est supérieure à p_{CO}^* , à la température T, le diagramme a l'allure de la figure I.8b. Si elle est inférieure à p_{CO}^* , le

diagramme de la figure I.8c. est obtenu. Si elle devient trop faible, le domaine de prépondérance du carbure de silicium cristallisé noté " $SiC_{(c)}$ " est quasi-inexistant comme le montre la figure I.8d.



Figure I.8a. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23].



Figure I.8b. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23]. 1700 K ; $p_{CO} = 10^5$ Pa.



Figure I.8c. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23]. 1700 K ; $p_{CO} = 10^3$ Pa.



Figure I.8d. : diagramme de volatilité du système Si-C-O [23]. 1700 K ; $p_{CO} = 10^2$ Pa.

Les échelles nomographiques log p_{N_2} , β log p_{CO} et gr log p_{CO} servent à construire le diagramme pour une autre valeur de pression partielle d'azote ou de monoxyde de carbone en déterminant respectivement les points notés T, β et gr. Les droites de construction figurent encore en pointillés sur les diagrammes des figures I.7. à I.8d..

Bien qu'il soit inexistant, les auteurs font apparaître sur les diagrammes un domaine $Si_{(1)}$. La frontière tracée entre les domaines $Si_{(1)}$ et $Si_3N_{4(c)}$ sert uniquement à la détermination de la pression partielle d'azote à l'équilibre relative à la décomposition du nitrure de silicium en silicium et azote. Cette pression est atteinte lorsque cette frontière se superpose à la droite verticale en pointillés (cf. figure I.7.). Ces deux droites représentent en effet respectivement les équilibres suivants :

$$Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(l)}$$

et :

$$Si_3N_{4(c)} + 3O_{2(g)} = 3 SiO_{2(1)} + 2N_{2(g)}$$

La connaissance de ces deux diagrammes relatifs respectivement aux systèmes Si-N-O et Si-C-O permet de tracer le diagramme de volatilité du système Si-C-N-O pour toute température comprise entre 1300 K et 1900 K, toute pression partielle d'azote comprise entre 10^2 et 10^3 Pa et toute pression partielle de monoxyde de carbone comprise entre 10^1 et 10^6 Pa. Il suffit de superposer les deux diagrammes correspondants aux valeurs de température et pressions partielles en faisant figurer toutefois la frontière entre les deux domaines Si₃N_{4(c)} et SiC_(c). Une nouvelle réaction intervient ici :

$$Si_{3}N_{4_{(c)}} + 3CO_{(g)} \rightarrow 3SiC_{(c)} + 2N_{2_{(g)}} + \frac{3}{2}O_{2_{(g)}}$$

La nouvelle frontière est donc définie par la relation :

$$\log p_{O_2} = \frac{2}{3} \log K + 2 \log p_{CO} - \frac{4}{3} \log p_{N_2} = \text{constante}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction écrite ci-dessus ; elle est calculée à partir de tables thermodynamiques [24].

La figure I.9. représente ce diagramme de volatilité, à 1700 K, pour une pression d'azote de 10^5 Pa et une pression de monoxyde de carbone de 10^3 Pa. La frontière définie précédemment a pour équation, dans ce cas : log $p_{O_2} = -15,09$. Pour une pression partielle de monoxyde de carbone plus élevée (par exemple 10^5 Pa), cette frontière devient : log $p_{O_2} = -11,09$. De par cette position, le diagramme de volatilité obtenu est identique à celui du système Si-C-O de la figure I.8b. ; les domaines Si₃N_{4(c)} et Si₂N₂O_(c) ont disparu. Ces résultats sont en accord avec ceux de Durham et coll. [21] présentés sur la figure I.4..



Figure I.9. : diagramme de volatilité du système Si-C-N-O [23]. 1700 K ; $p_{CO} = 10^3$ Pa ; $p_{N_2} = 10^5$ Pa.

Ces diagrammes de volatilité obtenus à partir des travaux de Heuer et Lou [23] contiennent l'information complète thermodynamique concernant le système Si-C-N-O. Toutefois, ceci ne permet pas de prévoir la nature des phases cristallisées que l'on obtient après calcination des précurseurs organiques. Comme il a déjà été précisé, l'observation de ces phases est liée à leur vitesse de cristallisation. Les pressions partielles d'oxygène pour lesquelles les phases carbure et nitrure de silicium sont observées par les différents auteurs, sont plus élevées que celles prévues par la thermodynamique (qui sont inférieures à 10⁻¹⁰ Pa) puisqu'il est possible de les obtenir expérimentalement.

D'autre part, les céramiques présentant des propriétés intéressantes pour leurs applications industrielles sont des mélanges amorphes : leur stabilité ne peut donc pas être déduite directement de cette étude thermodynamique.

K. Luthra [25] a repris l'étude dans le cas de mélanges amorphes. Son raisonnement s'appuie sur l'hypothèse suivante : l'état amorphe est considéré comme un liquide surfondu, solution idéale de composition uniforme connue. Les activités des différents constituants (SiC, C et SiO₂ pour la fibre "Nicalon" par exemple) avec l'état liquide comme référence sont donc calculées. Les valeurs des activités avec l'état solide comme référence notées a_s sont déduites de ces valeurs par une relation faisant intervenir la température et l'entropie de fusion et permettent ainsi le calcul des pressions partielles des gaz produits par la fibre. Les figures I.10a. et I.10b. représentent les valeurs de ces pressions en fonction de la température calculées dans le cas d'un solide amorphe (avec pour simplifier toutes les activités égales) et dans le cas d'un solide

cristallisé (activités égales à l'unité). On constate donc que les calculs thermodynamiques réalisés sur des composés cristallisés conduisent à une solution approchée relativement bonne pour les fibres amorphes. Toutefois, le calcul des pressions partielles résiduelles des gaz avec les valeurs exactes des activités calculées suivant le principe énoncé précédemment dans le cas de la fibre "Nicalon" montre que ce type de matériau est beaucoup plus instable à haute température que des fibres cristallisées. Ainsi, un traitement sous vide entraîne-t-il la décomposition rapide de la fibre. Un traitement sous une atmosphère où les pressions partielles de ces trois gaz sont supérieures à celles calculées occasionne une évolution continue de la composition de la fibre.



 $\langle 2 \rangle$

Figure I.10a. : valeurs de p_{CO} , p_{N_2} et p_{SiO} en fonction de la température dans le cas d'un solide amorphe (--- $a_s = 0,25$) et dans le cas d'un solide cristallisé (--- $a_s = 1$) [25],



Figure I.10b. : valeurs de p_{CO} , p_{N_2} et p_{SiO} en fonction de la température dans le cas d'un solide amorphe (--- $a_s = 0,25$) et dans le cas d'un solide cristallisé (--- $a_s = 1$).

Johnson et coll. [26] ont mesuré effectivement ces pressions partielles de monoxyde de carbone, d'azote et de monoxyde de silicium. Elles sont dans le cas de la fibre "Nicalon" très inférieures aux valeurs calculées par Luthra [25]. La limitation cinétique est à nouveau mise en évidence ici.

I.2.2. Caractérisation des produits intermédiaires formés lors de la conversion du précurseur en céramique

Du fait du caractère amorphe du solide au cours de la transformation, des techniques appropriées sont nécessaires pour le caractériser. Plusieurs auteurs ont centré leurs recherches sur la caractérisation des fibres ou des poudres céramiques quasi-amorphes obtenues en fin de conversion [15], [27], [28], [29], [30]. La finalité de ces études était de relier la microstructure des matériaux à leur comportement à haute température. La nature des microcristallites présents dans ces fibres et ces poudres avant la cristallisation complète et leurs positions relatives ont été mises en évidence au moyen des microscopies électroniques à transmission et à haute résolution complétées de techniques telles que la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (E.E.L.S.) [27] ou la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (E.D.S.) [28] permettant une analyse chimique très localisée. Dans le cas de fibres réellement amorphes, Lipowitz et coll. [30] ont déterminé la nature des liaisons chimiques par E.S.C.A.. Dixmier [31] a proposé quant à lui des modèles théoriques pour le nitrure et le carbure de silicium amorphes pour expliquer les résultats observés par diffraction des rayons X aux grands angles sur des fibres céramiques. D'autres ont étudié plus précisément la structure des polymères précurseurs. Mais peu se sont intéressés à la transformation réelle du précurseur, c'est-à-dire à la transition organique-minéral. Dans ce domaine, les recherches ont abouti à une description qualitative des produits en cours d'évolution.

Ainsi, l'évolution du précurseur d'un état organique vers un état minéral est clairement mise en évidence par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier [7], [32] et la résonance magnétique nucléaire à l'état solide [32]. Les nombreuses bandes d'absorption infrarouge relatives aux liaisons organiques disparaissent lors de la calcination de polysilazanes de 473 K à 1673 K. L'apparition d'une bande d'absorption en infra-rouge à 1370 cm⁻¹ entre 773 K et 1473 K et le déplacement du signal vers les champs forts, en résonance magnétique nucléaire ¹³C, à 773 K indiquent l'apparition de sites carbonés de type Si-CH₂-Si aux dépens des groupements méthyle. La présence de cette espèce coïncide avec les dégagements de méthane et d'hydrogène mentionnés dans le paragraphe I.1.. A 1673 K, une seule bande d'absorption très large est observée en infra-rouge dans un résidu calciné sous azote, entre 600 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹. Elle est attribuée aux liaisons silicium-carbone et silicium-azote. De la même façon, à 1123 K le signal RMN ¹³C d'un résidu calciné sous argon se centre progressivement sur un déplacement chimique voisin de celui du carbure de silicium β .

Ces résultats montrent donc que la décomposition du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène conduit à une réticulation autour des atomes de carbone : les groupements méthyle se transforment progressivement en sites carbonés secondaires, tertiaires puis quaternaires de type "CSi4". Une étude complète des résidus de pyrolyse par résonance magnétique nucléaire ¹³C, ²⁹Si et ¹⁵N permet une connaissance exacte des divers sites présents dans le solide à différentes températures.

A une température supérieure à 1123 K, les environnements locaux des atomes respectifs d'azote, de carbone et de silicium sont de type NSi₃, CSi₄, SiC₄, SiC₃N, SiC₂N₂. L'existence des sites mixtes SiC₃N et SiC₂N₂ explique l'appellation courante de carboniture de silicium.

Des analyses E.S.C.A. des résidus de pyrolyse à 1473 K [4] conduisent par désommation des pics obtenus à l'identification des différentes liaisons chimiques présentes dans le solide ; les résultats sont cohérents avec les analyses RMN.

Ces deux techniques permettent en outre une analyse élémentaire semi-quantitative. Les pourcentages atomiques des éléments silicium, carbone et azote ainsi estimés peuvent être comparés aux valeurs obtenues par analyse chimique classique [32].

C. Gérardin [32] a montré d'autre part par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) que la décomposition du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène entraîne également la formation de défauts paramagnétiques qui sont des liaisons pendantes sur des atomes de carbone. Une autre étude [33] réalisée sur un précurseur polycarbosilane montre que

la quantité de ces défauts est plus faible dans les résidus calcinés sous hydrogène. En effet, si l'on suppose que le mécanisme est de type radicalaire, de nombreuses scissions de liaisons carbone-silicium et carbone-hydrogène surviennent et donnent naissance à des défauts localisés sur les atomes de carbone. A une température supérieure à 1173 K, la production de méthane et d'hydrogène diminue. Le réseau se réarrange alors provoquant la diminution du nombre de ces défauts observés par R.P.E., et une densification suite aux multiples recombinaisons radicalaires. F. Sirieix et P. Goursat [5] ont mis en évidence ce dernier phénomène par des mesures de surface spécifique. Le réarrangement conduit à plus haute température à la cristallisation.

A partir de ces informations structurales, quelques auteurs ont imaginé un schéma de structure des céramiques amorphes. La figure I.11. représente celui proposé par J. Lipowitz [16] pour des céramiques composées de silicium, d'azote, de carbone et d'hydrogène. G.D. Soraru et coll. [34] en ont également proposé un pour les céramiques de type carbure de silicium.



Figure I.11. : schéma de structure d'une céramique amorphe.

Peu d'auteurs cependant ont proposé des mécanismes détaillés de la transformation du précurseur produisant du méthane et de l'hydrogène : S.J. Ting et coll. [33] pour un précurseur polycarbosilane et C. Gérardin [32] pour des précurseurs polycarbosilanes et polysilazanes.

Finalement, nous avons pu noter que les nombreuses études citées dans les paragraphes précédents mettent l'accent sur la présence d'une autre espèce carbonée dans les précurseurs en cours de conversion appelée carbone "libre" ou "en excès". Beaucoup, en effet, ont relié la présence de cette espèce à des effets observés à haute température lors de la cristallisation des céramiques. Le paragraphe suivant est une synthèse de ces différents résultats montrant l'existence et le rôle de ce type de carbone.

I.2.3. Le carbone "libre" ou "en excès" : son existence, son rôle

Le terme carbone "libre" ou "en excès" provient du calcul de la composition hypothétique élémentaire thermodynamiquement la plus stable de la céramique [16]. Compte tenu des valeurs des énergies libres de formation du dioxyde de silicium (SiO₂, quartz), du nitrure de silicium (α -Si₃N₄) et du carbure de silicium (β -SiC), la totalité des atomes d'oxygène est supposée appartenir à une phase dioxyde de silicium, l'azote, à une phase nitrure de silicium et le carbone à une phase carbure de silicium. Le carbone (ou le silicium) restant est supposé se trouver à l'état élémentaire, et est appelé de ce fait "carbone (ou silicium) en excès".

Dans cette hypothèse, les pourcentages atomiques obtenus par l'analyse élémentaire permettent de calculer le taux de carbone "libre" ou "en excès" dans les céramiques. Toutefois, cette composition chimique hypothétique ne représente pas les phases réellement présentes dans la céramique puisque celle-ci reste amorphe jusqu'à une température supérieure à 1673 K.

D'un point de vue expérimental, un type de carbone particulier est mis en évidence lors de la pyrolyse des précurseurs organiques. Des analyses par spectroscopie Raman des résidus de pyrolyse de polysilazanes à 1673 K [4], [16], [30] révèlent la présence de carbone dans une structure polyaromatique turbostratique (en désordre rotationnel complet) de taille apparente d'environ quatre nanomètres dans le plan polyaromatique. Une étude approfondie des résidus de pyrolyse à des températures supérieures à 1273 K par microscopie électronique à transmission [35] montre que ce carbone forme des briques élémentaires appelées unités structurales de base (U.S.B.) dont le pourtour est saturé par des groupements CH aromatiques. L'augmentation de la température de pyrolyse entraîne dans un premier temps, une association de ces unités dont les plans aromatiques s'orientent parallèlement et autour des microcristallites de carbure de silicium β , les empêchant ainsi de croître.

Ce carbone "libre" engagé dans des doubles liaisons carbone-carbone aromatiques est également observé par Bouillon et coll. [4] par spectroscopie infra-rouge avec la présence d'une bande d'absorption à 1600 cm⁻¹. Sa teneur a pu être déterminée à partir d'analyses E.S.C.A.. Une analyse par résonance magnétique nucléaire ²⁹Si quantitative [32] sur des résidus de pyrolyse à des températures supérieures à 1123 K permet le calcul du taux de carbone lié à des atomes de silicium. Par différence avec le taux de carbone global trouvé par l'analyse chimique élémentaire, un taux de carbone non lié aux atomes de silicium est obtenu. Ces atomes de carbone constituent la "phase carbonée libre" formée par des unités aromatiques (USB) associées, très stables thermiquement [35]. A des températures de pyrolyse supérieures à 1673 K sous argon, une régression de l'organisation du carbone aromatique est observée dans les résidus avec simultanément une forte croissance de cristaux de carbure de silicium et la perte d'azote sous forme d'azote gazeux N₂ [35]. Ce résultat suggère une réaction entre le carbone "libre" et la phase amorphe contenant des atomes de silicium, de carbone et d'azote. Toutefois, l'analyse chimique des résidus cristallisés montre toujours la présence de carbone "en excès". L'analyse par spectroscopie Raman de résidus de pyrolyse à des températures comprises entre 1673 K et 2573 K sous argon montre d'autre part une graphitisation progressive du carbone "libre" aromatique. La présence de sphérulites de graphite est également mise en évidence dans des résidus de pyrolyse à 2073 K par microscopie électronique à transmission [29].

Ces différentes observations suggèrent que la cristallisation de l'amorphe est liée à l'élimination du carbone "en excès". Cette hypothèse a été avancée par d'autres auteurs après avoir observé un dégagement de monoxyde de carbone précédant la cristallisation dans le cas unique de fibres réticulées par oxydation (cf. I.1.).

Un résultat complémentaire de résonance magnétique nucléaire ¹³C [33] montre que la pyrolyse d'un polycarbosilane sous hydrogène conduit à un taux de doubles liaisons carbonecarbone aromatiques plus faible que par la pyrolyse sous argon.

Hormis son rôle dans la cristallisation, Bouillon et coll. [36] ont montré, dans le cas de précurseurs polycarbosilanes, que la concentration en carbone "libre" est également responsable à partir d'un seuil limite, d'un changement radical de comportement électrique. Le matériau isolant devient quasi-métallique vers 1373 K.

L'autre facteur influant dans la pyrolyse du précurseur organique est l'oxygène. Sa présence dans le précurseur a déjà été discutée dans le paragraphe I.1.. Le paragraphe suivant concerne l'oxydation de ce type de précurseur et de céramique en présence d'une atmosphère contenant un taux d'oxygène ou de vapeur d'eau plus ou moins élevé.

I.2.4. Oxydation

Afin d'étudier le comportement des matériaux céramiques préparés à partir de précurseurs organiques vis-à-vis de l'oxydation, il est nécessaire de faire un bref rappel sur l'oxydation du carbure et du nitrure de silicium et du silicium cristallisé.

C. Wagner, en 1958 [37], fut le premier à proposer une théorie sur l'oxydation du silicium à haute température. S.C. Singhal [38] l'a étendue en 1976 au carbure et nitrure de silicium.

La théorie postule l'existence de deux types d'oxydation : l'oxydation dite "active" occasionnant une perte de masse par la formation de monoxyde de silicium gazeux (SiO) et l'oxydation dite "passive" marquée par un gain de masse dû à la formation de silice (SiO₂). Wagner montre que l'oxydation "active" devient "passive" lorsque la pression partielle

d'oxygène dans l'atmosphère devient supérieure à une valeur limite (notée $p_{O_2}^{*}$). Le calcul de

cette pression partielle d'oxygène limite s'appuie sur l'égalité des flux de diffusion de l'oxygène vers la surface du solide et du monoxyde de silicium vers l'atmosphère à l'état stationnaire. D'autre part, la transition actif-passif a lieu lorsque la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide atteint la valeur d'équilibre (notée $p_{SiOéq}$) relative à l'une des réactions suivantes :

$$\frac{1}{2} \operatorname{Si}_{(1)} + \frac{1}{2} \operatorname{SiO}_{2_{(s)}} = \operatorname{SiO}_{(g)}$$

ou :

 $Si_3N_{4(s)} + 3SiO_{2(s)} = 6SiO_{(g)} + 2N_{2(g)}$ dans le cas de l'oxydation du nitrure de silicium [38]

ou :

 $SiC_{(s)} + 2SiO_{2(s)} = 3SiO_{(g)} + CO_{(g)}$ dans le cas de l'oxydation du carbure de silicium [38]

Le calcul conduit à la relation suivante :

$$p_{O_2}^* \approx 0,4 p_{SiO_{eq}}$$

La couche de silice (SiO₂) formée lors de l'oxydation "passive" joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène [39] et protège ainsi le solide de l'oxydation. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère accélère quant à elle l'oxydation du fait d'une plus grande quantité d'oxygène (élémentaire) qui diffuse et d'une réaction chimique entre la vapeur d'eau et le dioxyde de silicium (SiO₂) [39].

Les valeurs de P_{O_2} en fonction de la température obtenues par différents auteurs pour l'oxydation du carbure et du nitrure de silicium sont représentées sur les figures I.12a. et I.12b. respectivement.



Figure I.12a. : oxydation de SiC : valeurs de $p_{O_2}^*$ en fonction de la température [40].



Figure I.12b. : oxydation de Si₃N₄ : valeurs de $p_{O_2}^*$ en fonction de la température [40].

Une étude expérimentale [40] réalisée dans des conditions similaires à celles auxquelles doivent résister les céramiques utilisées dans l'aérospatiale (faible pression totale, balayage d'air sec) confirme ces résultats. Toutefois, elle met en évidence l'influence du débit gazeux sur les valeurs de $p_{O_2}^*$ dont Wagner n'avait pas tenu compte. Son augmentation repousse la transition actif-passif vers les hautes températures.

Les céramiques obtenues par pyrolyse de précurseurs organiques ont un comportement similaire au carbure et au nitrure de silicium vis-à-vis de l'oxydation.

Une étude réalisée sur des fibres "Nicalon" (mélange quasi-amorphe de SiC, SiO₂ et C comportant quelques microcristallites de β -SiC) [41] met en évidence les deux formes d'oxydation, active et passive. Toutefois, la perte de masse observée lors du traitement à 1673 K pendant 12 h sous une faible pression partielle d'oxygène n'est pas due uniquement à l'oxydation active du carbure de silicium.

En effet, le gaz dégagé est du monoxyde de carbone et le résidu présente une taille de grains de carbure de silicium plus élevée que les résidus issus des traitements sous forte pression partielle d'oxygène. Les auteurs attribuent ces phénomènes à une réaction entre le dioxyde de silicium (SiO₂) et le carbone "libre" ou "en excès" de la fibre, libérant ainsi les cristallites de carbure de silicium emprisonnés dans les "cages" de carbone polyaromatique. Il se produit donc simultanément la consommation du carbone "en excès", la cristallisation et l'oxydation active du carbure de silicium, causant la perte de la résistance mécanique.

Sous forte pression partielle d'oxygène, l'oxydation est passive, la couche de silice (SiO₂) freine le dégagement du monoxyde de carbone et conserve ainsi les propriétés mécaniques de la fibre. Toutefois, si elle devient trop épaisse, le changement de phase de la silice lors du refroidissement génère des fissures et par là-même la perte de la résistance mécanique.

L'étude réalisée sous oxygène par P. Schreck et coll. [42] sur les mêmes fibres de type "Nicalon" montre que le carbone "libre" réagit effectivement à 973 K en formant du monoxyde de carbone gazeux, en plus de l'oxydation passive du carbure de silicium en silice.

D. Bahloul et coll. [43] observent des comportements similaires avec des poudres céramiques de carboniture de silicium issues du traitement thermique d'un précurseur polysilazane sous azote à une température variant de 1473 K et 1673 K et une durée de palier de 1 h à 24 h. Un traitement sous air en programmation de température jusqu'à 1673 K montre les deux phénomènes distincts successifs : le dégagement de monoxyde de carbone résultant de l'oxydation du carbone "libre" et l'oxydation passive du matériau céramique "SiCN" avec la formation de silice. Ils montrent d'autre part que l'oxydation du carbone "libre" est plus difficile lorsque le matériau est amorphe.

Ces différentes observations mettent en évidence le rôle du carbone "libre" dans l'oxydation des céramiques conjointement à celui de la pression partielle d'oxygène. Cependant, il n'apparaît pas clairement la cause exacte de la formation du monoxyde de carbone observé : le carbone "libre" réagit-il avec SiO₂, avec l'oxygène gazeux ou avec l'oxygène présent dans le matériau amorphe. Tout semble cependant indiquer qu'il est préférable de ne pas introduire d'oxygène lors de la conversion du précurseur en céramique afin de préserver sa résistance mécanique à haute température. Pourtant, ceci est difficilement réalisable compte tenu de l'extrême oxydabilité du précurseur en cours de transformation [4].

Ces rappels bibliographiques ont permis de faire le point sur les recherches entreprises jusqu'à présent sur la pyrolyse de précurseurs polycarbosilanes et polysilazanes. Les résultats présentés dans les chapitres suivants ont été obtenus avec un précurseur polysilazane synthétisé par la Société Rhône-Poulenc au Centre de Recherches des Carrières (Saint-Fons).

I.3. Caractéristiques du précurseur polysilazane étudié

Ce précurseur est un polymère obtenu par amnonolyse d'un mélange de méthylchlorosilanes (réaction avec l'ammoniac) suivie d'une polymérisation sous azote N50 (voir Annexe I : spécificités données par le fournisseur) jusqu'à 773 K. Il est ensuite broyé puis tamisé. Vingt-cinq pour cent des particules le composant ont une taille inférieure à 2 μ m. Il se compose des deux types d'unités suivants : CH₃Si(N)_{3/3} et (CH₃)₂Si(N)_{2/3}. La proportion de ces deux unités est fixée lors de la synthèse. La masse moléculaire est voisine de 70 g par mole de silicium. Afin d'éviter tout vieillissement du précurseur, celui-ci est stocké à température ambiante sous azote. Le prélèvement d'échantillons est effectué sous azote peu de temps avant leur utilisation.

La figure I.13. est l'image du précurseur observé par microscopie électronique à balayage avec un grossissement 1000. Le précurseur est une poudre constituée à la fois de

grains de taille supérieure à 10 μ m et de grains de l'ordre du micromètre dont la forme est très irrégulière.



Figure I.13. : image du précurseur obtenue par microscopie électronique à balayage (x 1000).

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K obtenue au moyen d'un appareil de type "Sorptomatic 1800 Carlo Erba" est représenté sur la figure I.14.. Elle correspond au type I dans la classification de Brunauer et coll. [44]. La constante C calculée par la méthode B.E.T. [45] est négative ; il est donc nécessaire de choisir une autre méthode pour le calcul de la surface spécifique. La forme de l'isotherme d'adsorption résulte de l'existence de pores dans le précurseur de diamètre inférieur à 25 angströms. Une méthode adaptée aux solides microporeux est celle du diagramme t exposée en Annexe II. La surface spécifique ainsi calculée est de l'ordre de 960 m².g⁻¹. Le diagramme t est représenté sur la figure I.15. accompagné de la courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores obtenue par la méthode de Brunauer (Annexe II). La taille des pores responsables de la surface mesurée est de l'ordre de trois angströms (cette valeur indique uniquement le caractère microporeux du solide ; elle ne doit pas être considérée comme une mesure exacte de la taille des pores).



Figure I.14. : isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du précurseur.



Figure I.15. : diagramme t et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores.

Une analyse chimique élémentaire impliquant des calcinations à haute température (3073 K), réalisée par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. conduit aux pourcentages massiques suivants :

45,3 % de silicium
26,5 % d'azote
20,7 % de carbone
5,9 % d'hydrogène
1,7 % d'oxygène

Ce résultat peut également s'exprimer sous la forme d'une composition élémentaire par mole de silicium :

SiC_{1,07}N_{1,17}H_{3,63}O_{0,07}

I.4. Conclusion

La synthèse bibliographique présentée dans le paragraphe I.2. a mis en évidence l'influence des conditions de traitement thermique du précurseur sur la nature du matériau céramique obtenu. L'accent a été mis sur la grande réactivité de ce type de précurseur vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Très peu de travaux se sont avérés pertinents dans l'étude de la transition organique-minéral qui se produit au cours de la pyrolyse du précurseur, appelée communément "minéralisation".

La première partie de notre étude (Chapitre II) sur le précurseur polysilazane décrit dans le paragraphe I.3. a consisté à déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention du produit final désiré.

L'objectif a été ensuite de comprendre et d'expliciter les mécanismes mis en jeu lors de la "minéralisation". Ceci fait l'objet du troisième chapitre. Le dernier chapitre (Chapitre IV) est consacré à l'étude de la cristallisation du solide minéral où nous nous sommes efforcés de déceler l'incidence de l'étape de "minéralisation" sur le comportement du matériau à de plus hautes températures, et en particulier sur sa résistance à la cristallisation. Pour une utilisation possible et fiable du matériau ainsi préparé, la cristallisation devra être évitée.

L'objectif final de notre étude est de proposer des conditions de traitement thermique du précurseur qui permettent d'améliorer le procédé de fabrication de ce type de fibres céramiques.