

Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)Si(N)C par modification chimique d'un polysilazane

I. Introduction

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

II. Synthèse et caractérisation de polysilazanes modifiés par du titane

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

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

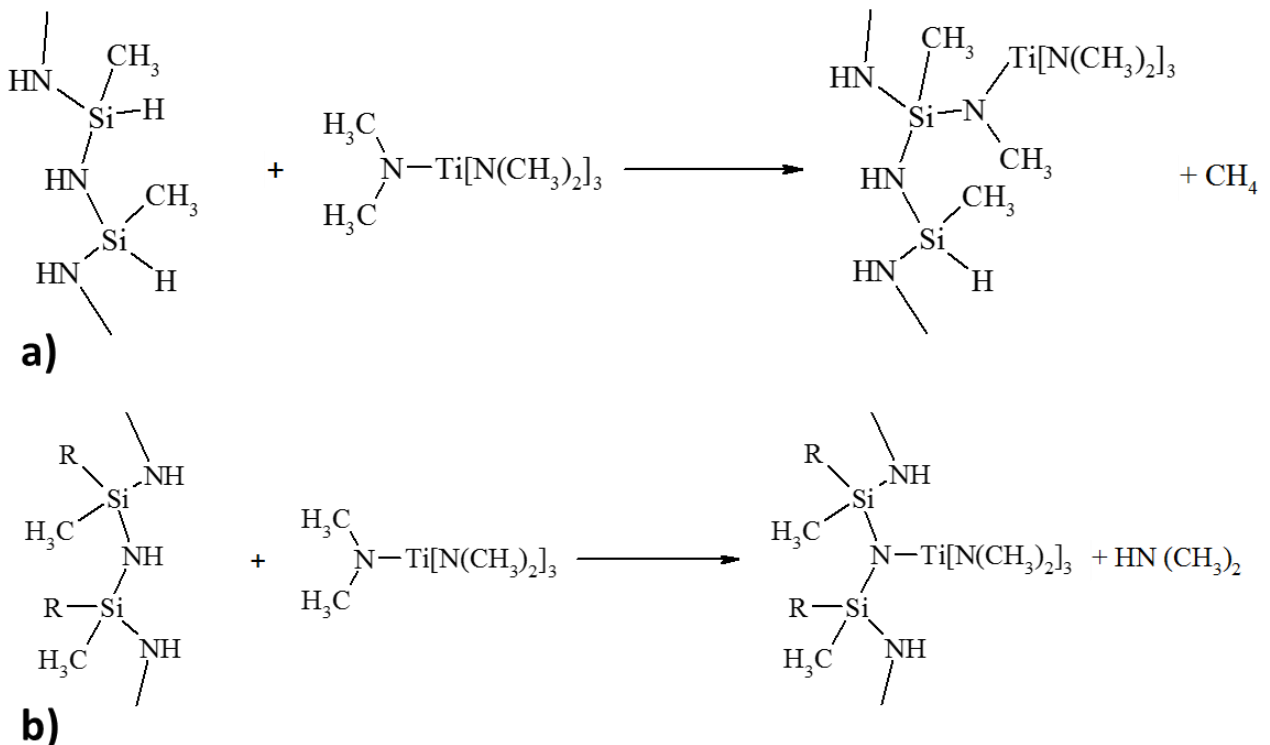


Figure IV-1 : Représentation schématique des réactions entre un polysilazane et TDMATi

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

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

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

II.1. Spectroscopie IRTF

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

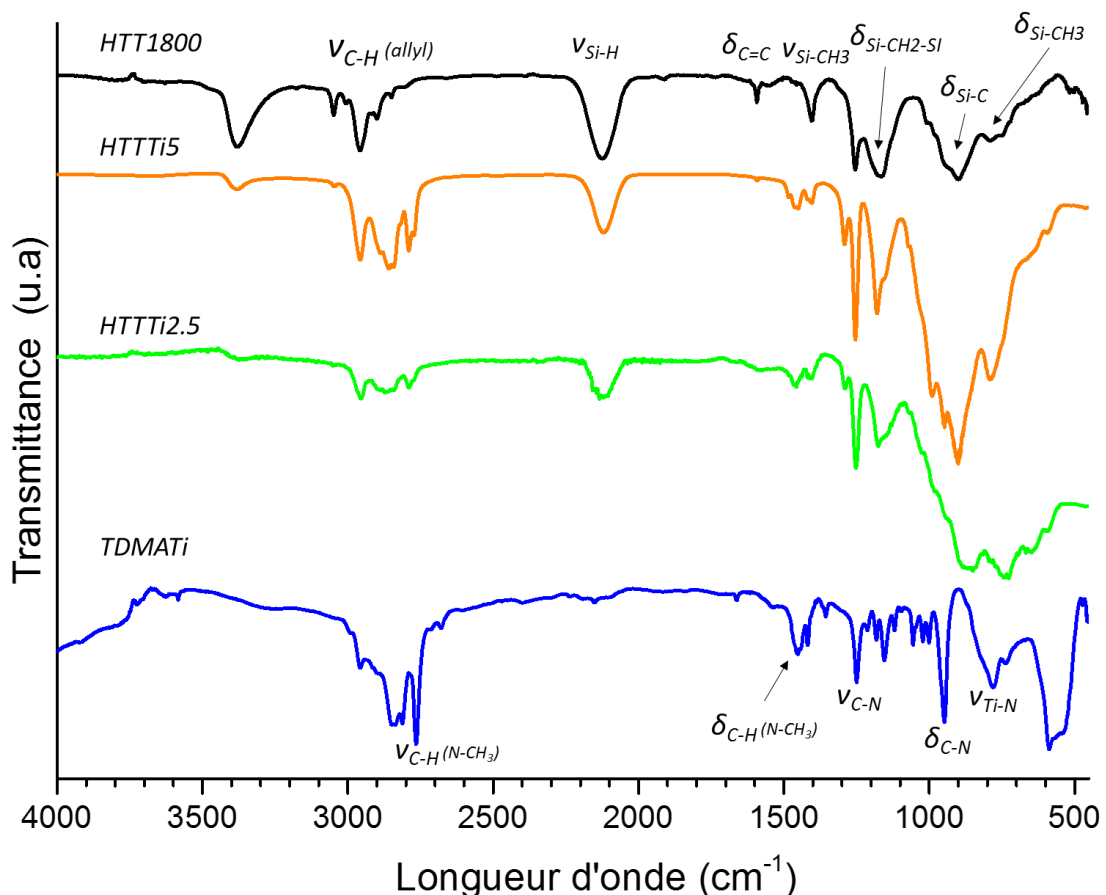


Figure IV-2 : Spectres IRTF de l'HTT, du TDMATi et des polymères **HTTTiX** avec $X = 5$ et 2.5

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

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

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

II.2. Spectroscopie RMN

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

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

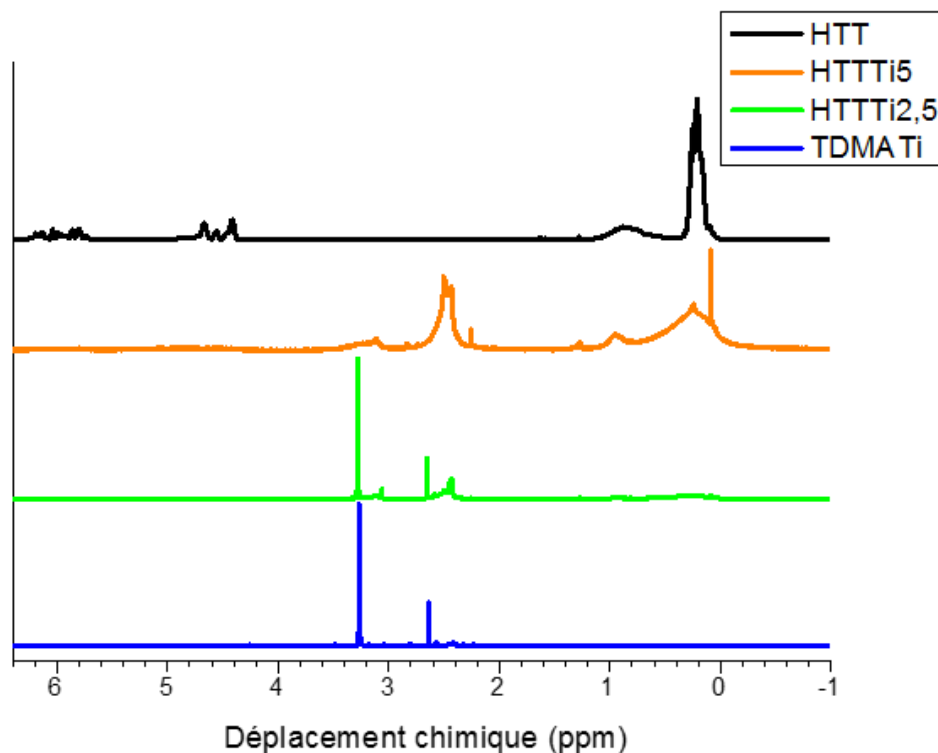


Figure IV-3 : Spectres RMN ^1H de l'HTT, du TDMATi et des polymères HTTTiX avec $X = 5$ et 2.5

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

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

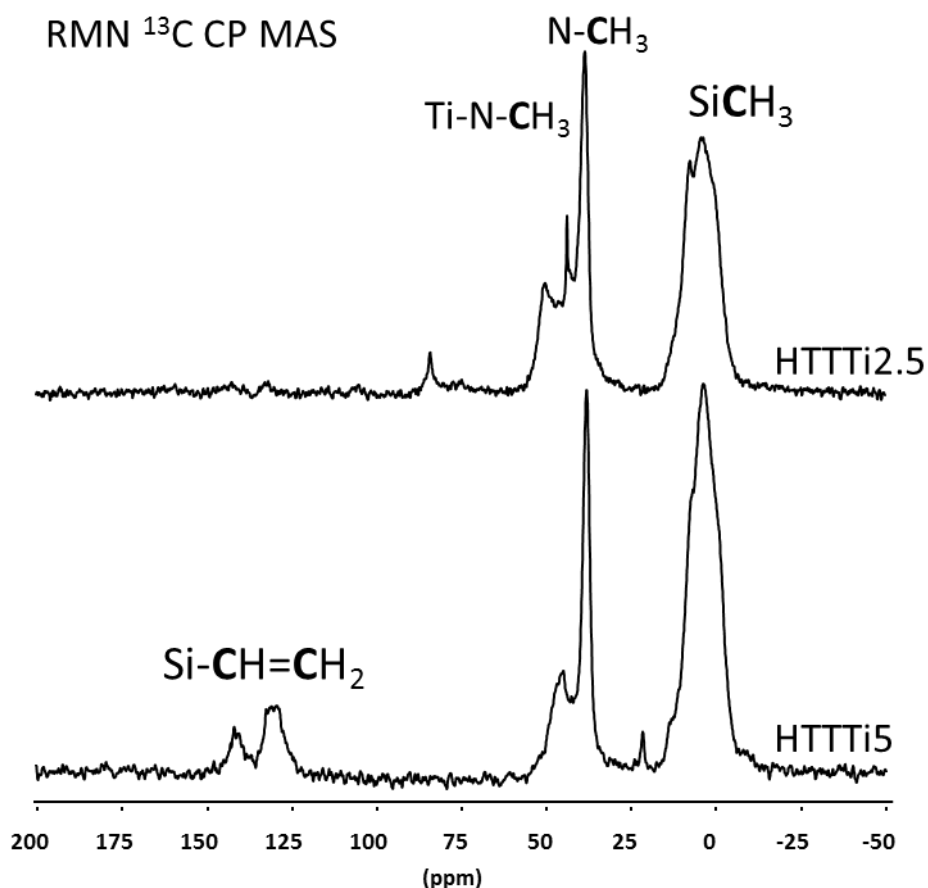


Figure IV-4 : Spectres RMN solide ^{13}C des polymères **HTTTiX** avec $X = 5$ et 2.5

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

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

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

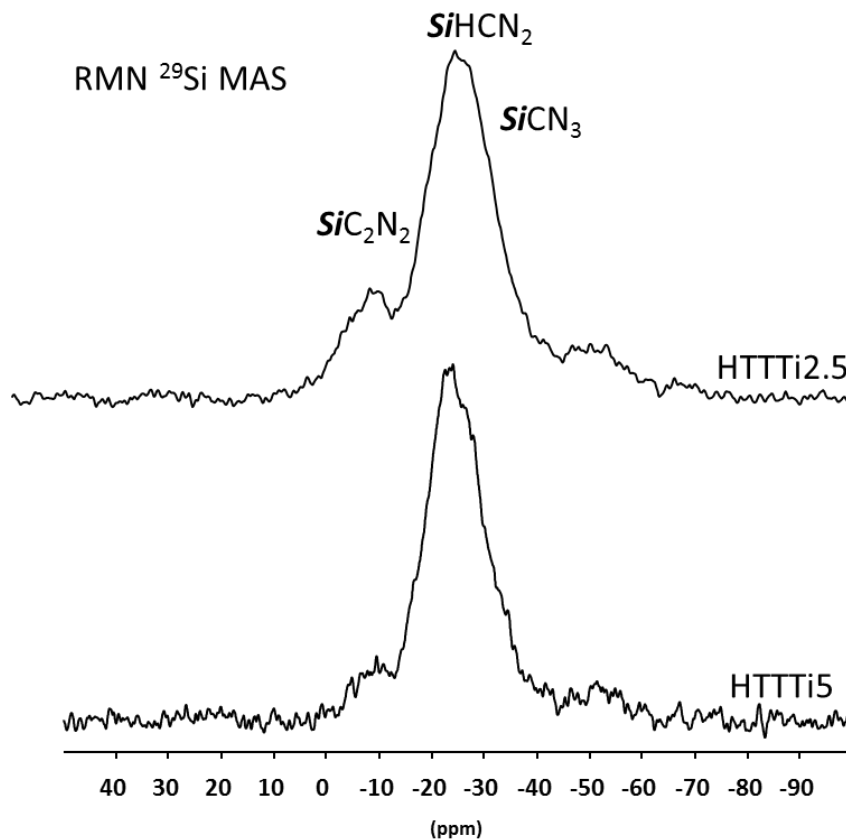


Figure IV-5 : Spectres RMN solide du ^{29}Si des polymères $HTTTiX$ avec $X = 5$ et 2.5

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

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

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

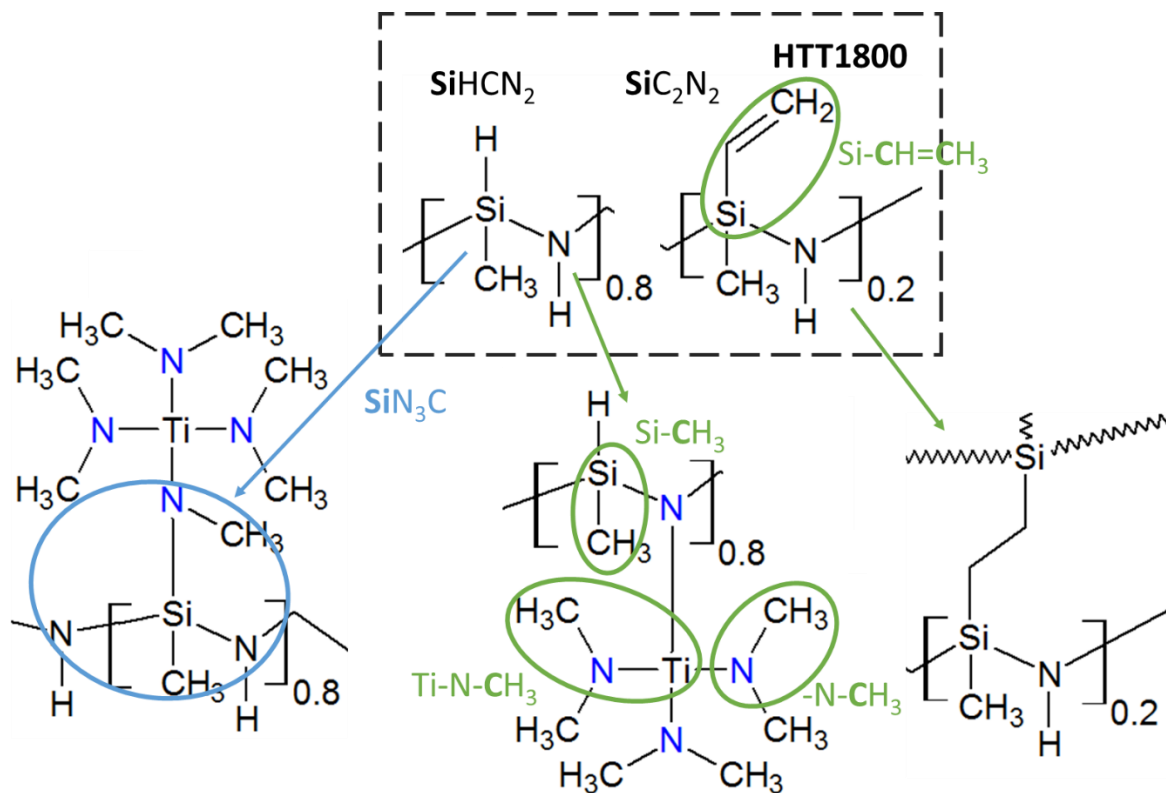


Figure IV-6 : Représentation de la structure possible des polymères **HTTTiX** ($X = 2,5$ et 5)

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

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

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

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

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

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

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

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

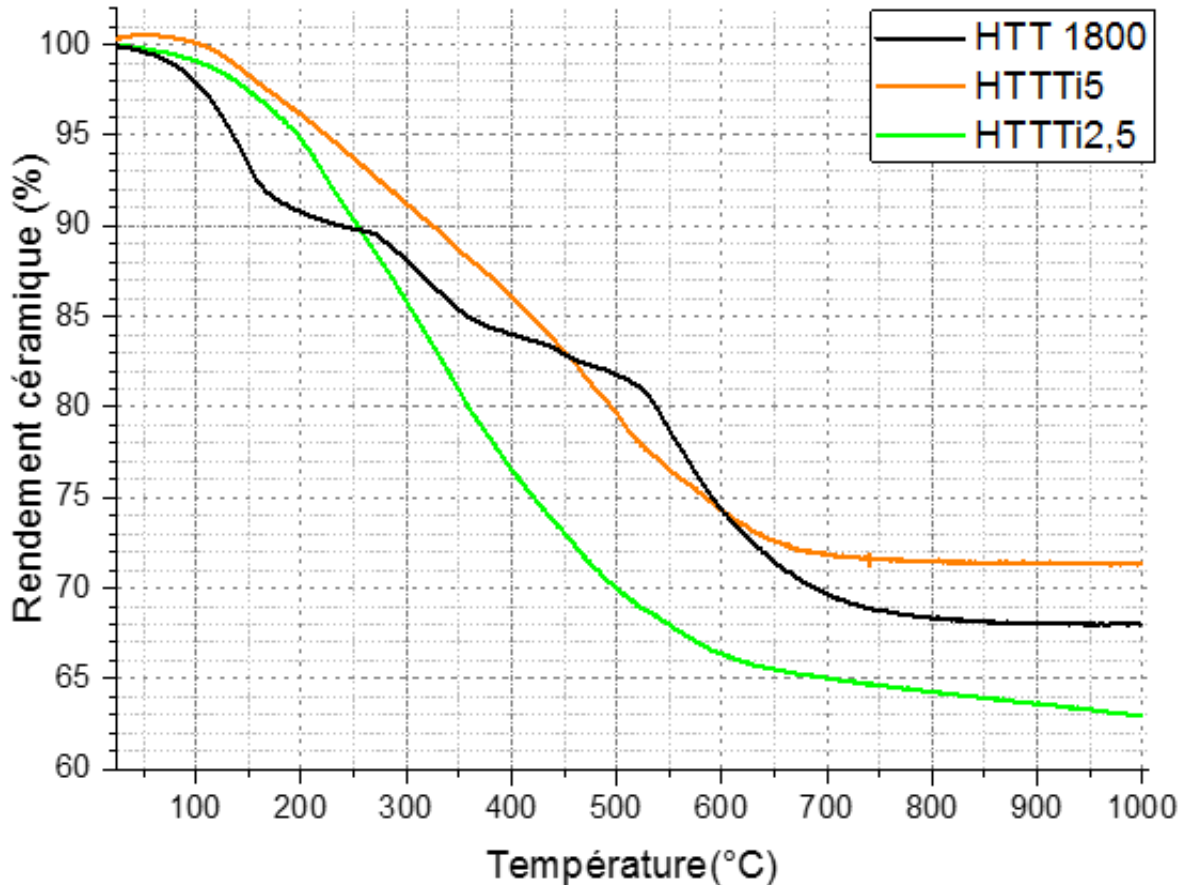
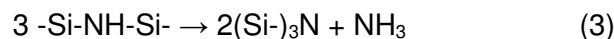
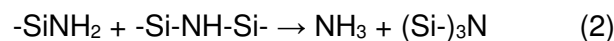
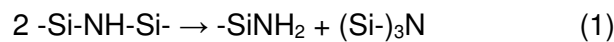
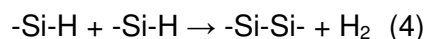


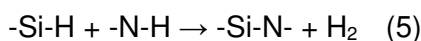
Figure IV-7 : Courbes ATG de l'HTT et des polymères $HTTTiX$ ($X = 2,5, 5$)

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

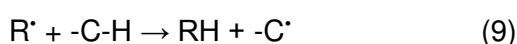
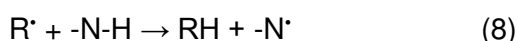
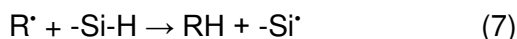
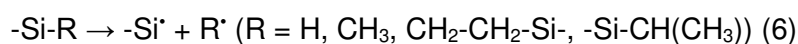


La polymérisation des groupes vinyloxy ainsi que les réactions d'hydrosilylation peuvent également participer à la réticulation du polymère. Cependant, l'hydrogène est également identifié comme un produit gazeux émanant du polymère au cours de sa décomposition, probablement en raison des réactions de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





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



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

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

comportement thermique très proche de celui identifié pour les polymères dérivés de l'AHPCS et à travers cette étude, il semble que ce sont les groupements de fin de chaîne de type $-Ti(N(CH_3)_2)_3$ qui imposent le comportement thermique des polymères modifiés par Ti. Afin d'identifier plus précisément ces réactions qui induisent un départ de gaz, une analyse en temps réel des gaz ou des substances volatiles dégagés au cours de la pyrolyse a été réalisée par spectroscopie de masse au cours des ATG (Figure IV-8).

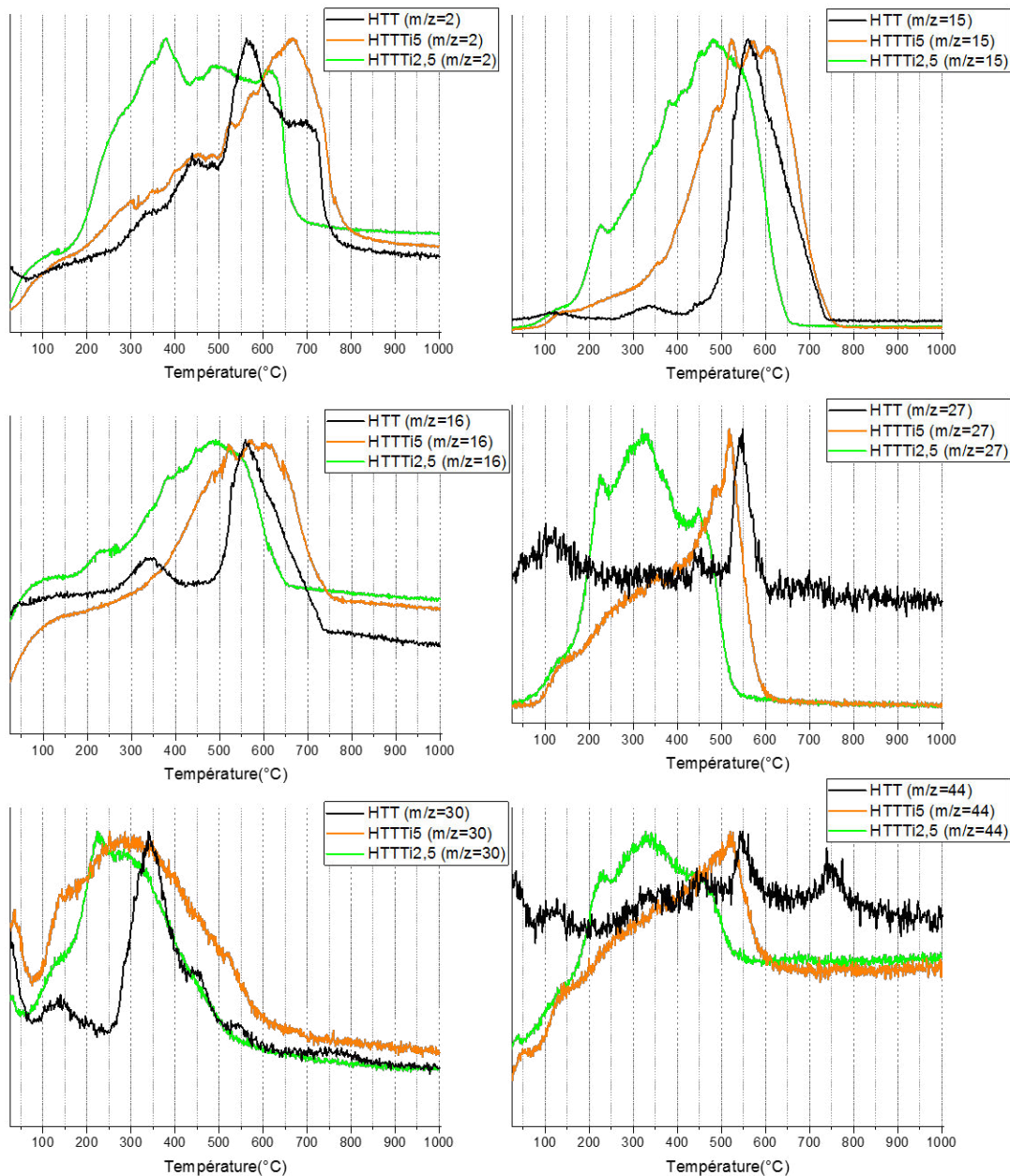


Figure IV-8 : Courbes de détection des principaux gaz de pyrolyse par spectrométrie de masse au cours des ATG de l'HTT et des polymères $HTTiX$ ($X = 2,5, 5$)

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

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

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

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

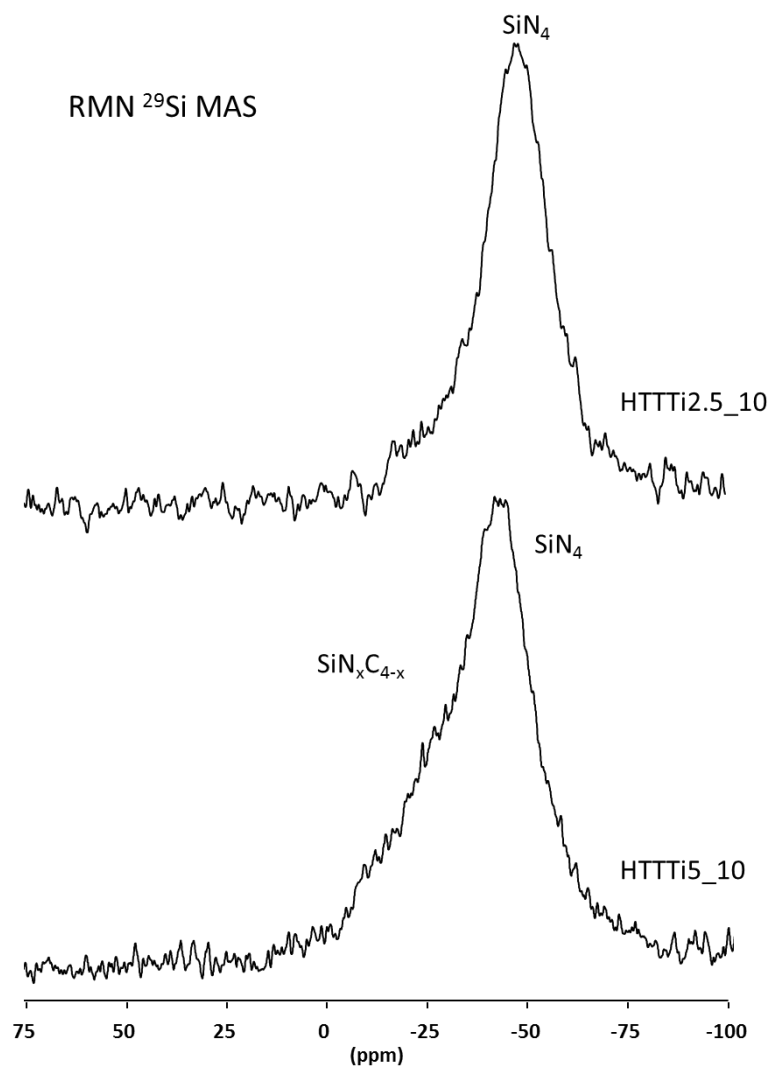


Figure IV-9 : Spectres RMN solide ^{29}Si des céramiques $HTTiX_{10}$ ($X = 2,5, 5$)

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

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

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

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

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

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

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

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

*Non mesurées

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

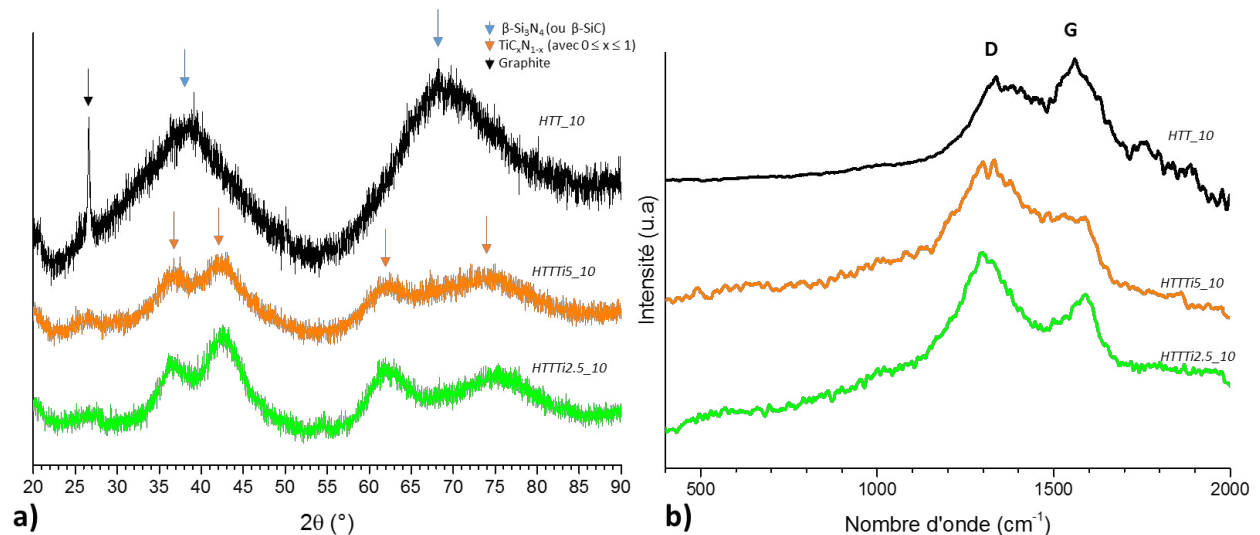


Figure IV-10 : Diffractogrammes RX (a) et spectres Raman (b) des céramiques dérivées des polymères HTT et HTTTiX (X = 2,5, 5) après pyrolyse à 1000°C sous argon

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

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

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

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

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

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

IV.1. Analyse thermogravimétrique à haute température

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

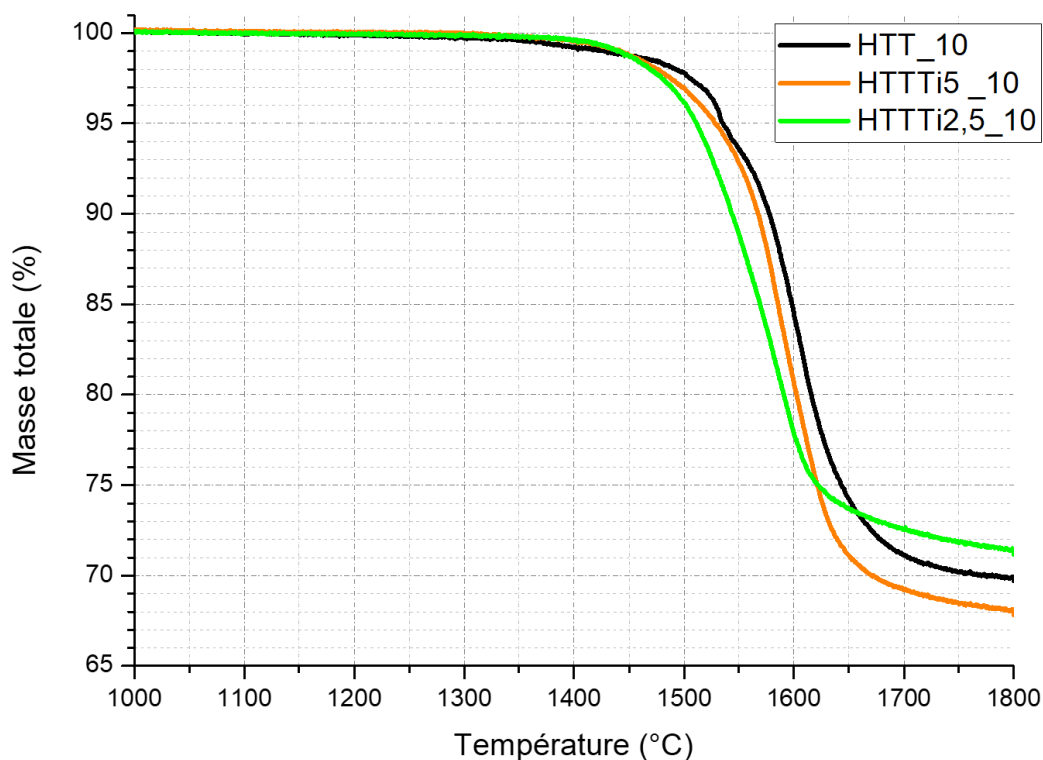


Figure IV-11 : Courbes ATG-HT des échantillons **HTT_10**, **HTTTi2.5_10** et **HTTTi5_10**

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

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

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

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

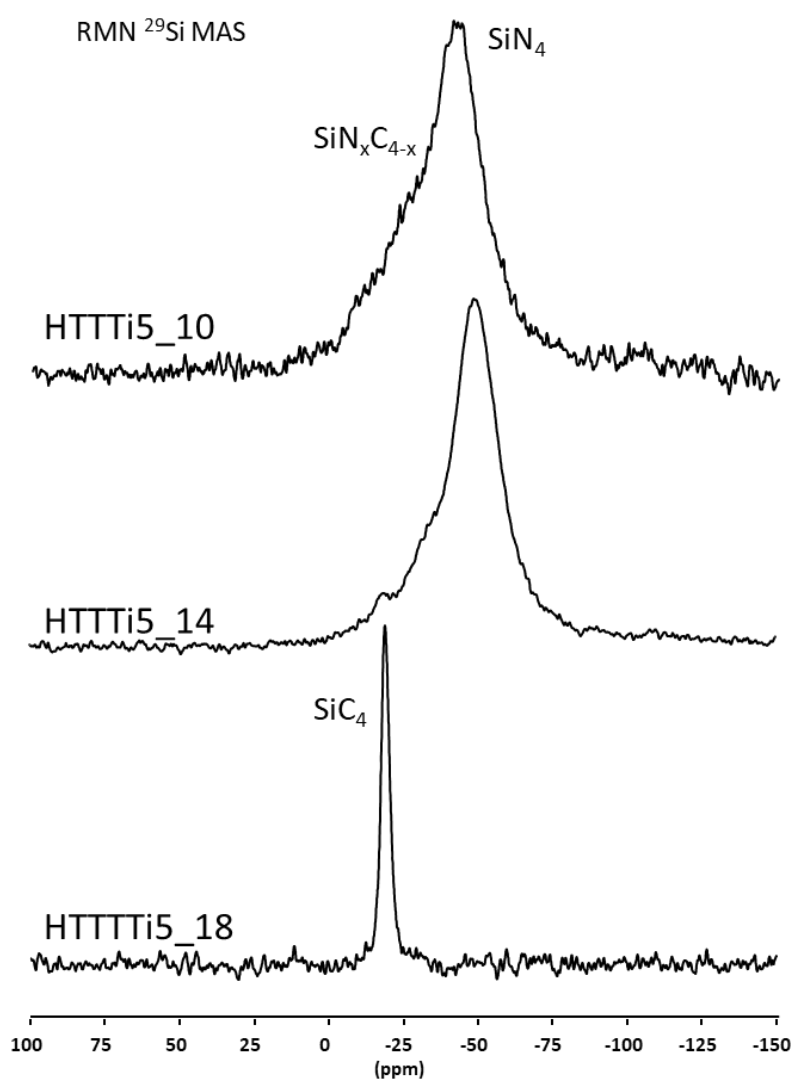


Figure IV-12 : Spectres RMN solide ^{29}Si pour les échantillons dérivés du polymère **HTTTi5** après pyrolyse à 1000 (**HTTTi5_10**), 1400 (**HTTTi5_14**) et 1800°C (**HTTTi5_18**)

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

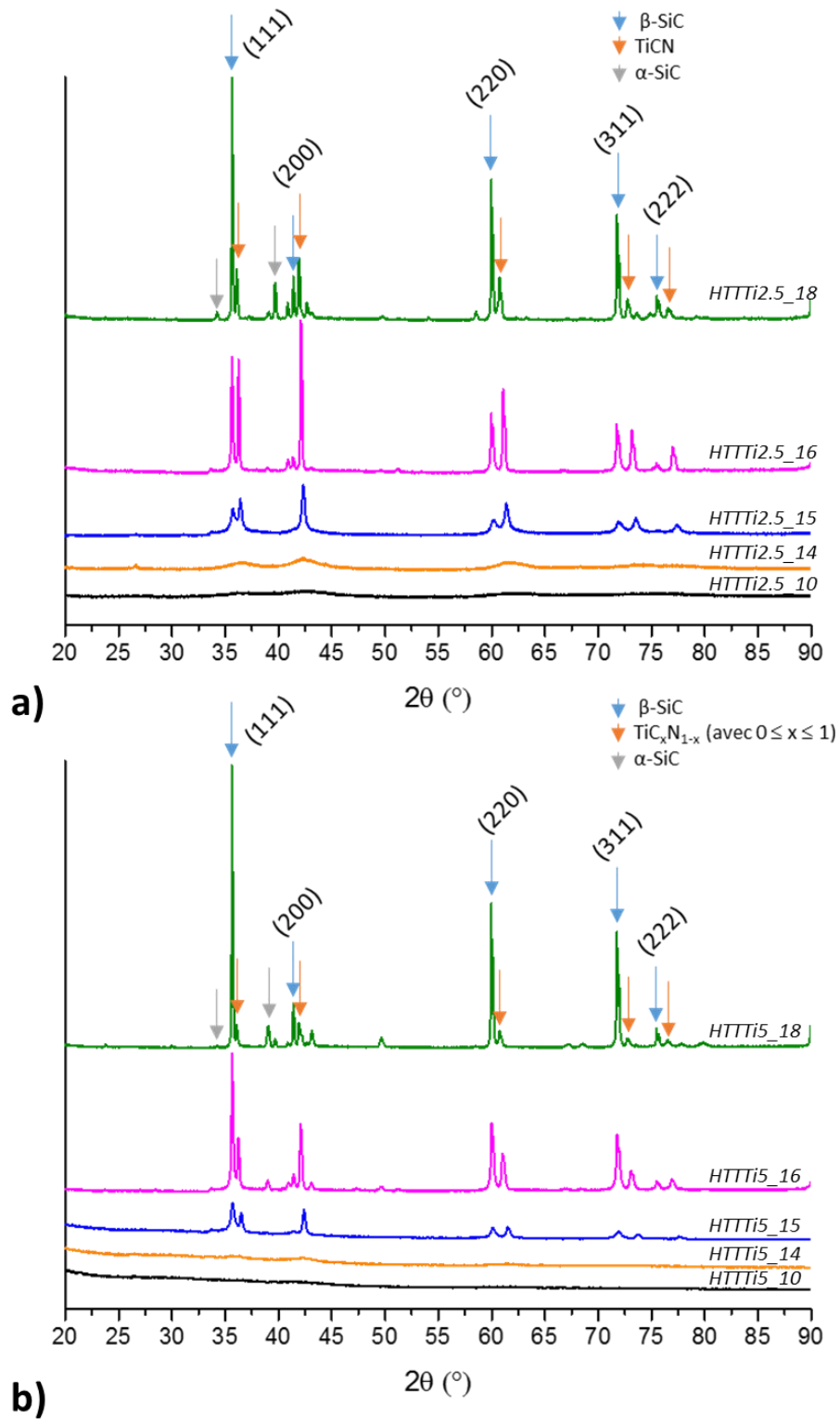


Figure IV-13 : Diffractogrammes RX des échantillons $HTTTiX_T$ ($X = 2.5, 5$ et $T = 10, 14, 15, 16, 18$)

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

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

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

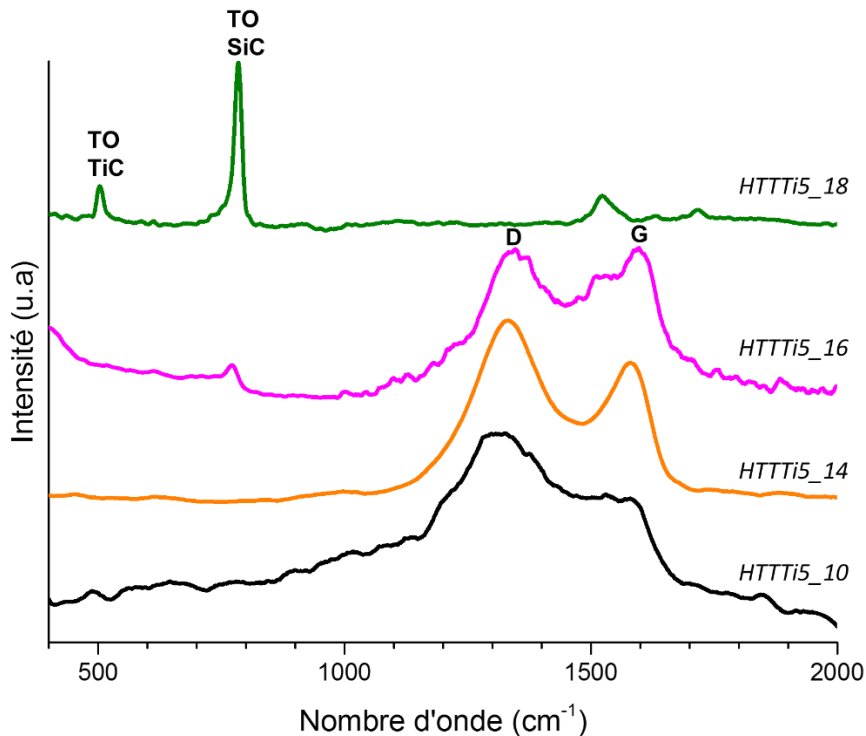


Figure IV-14 : Spectres Raman des échantillons **HTTTiX_T** ($X = 2.5, 5$ et $T = 10, 14, 15, 16, 18$)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.4. Microscopie électronique

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

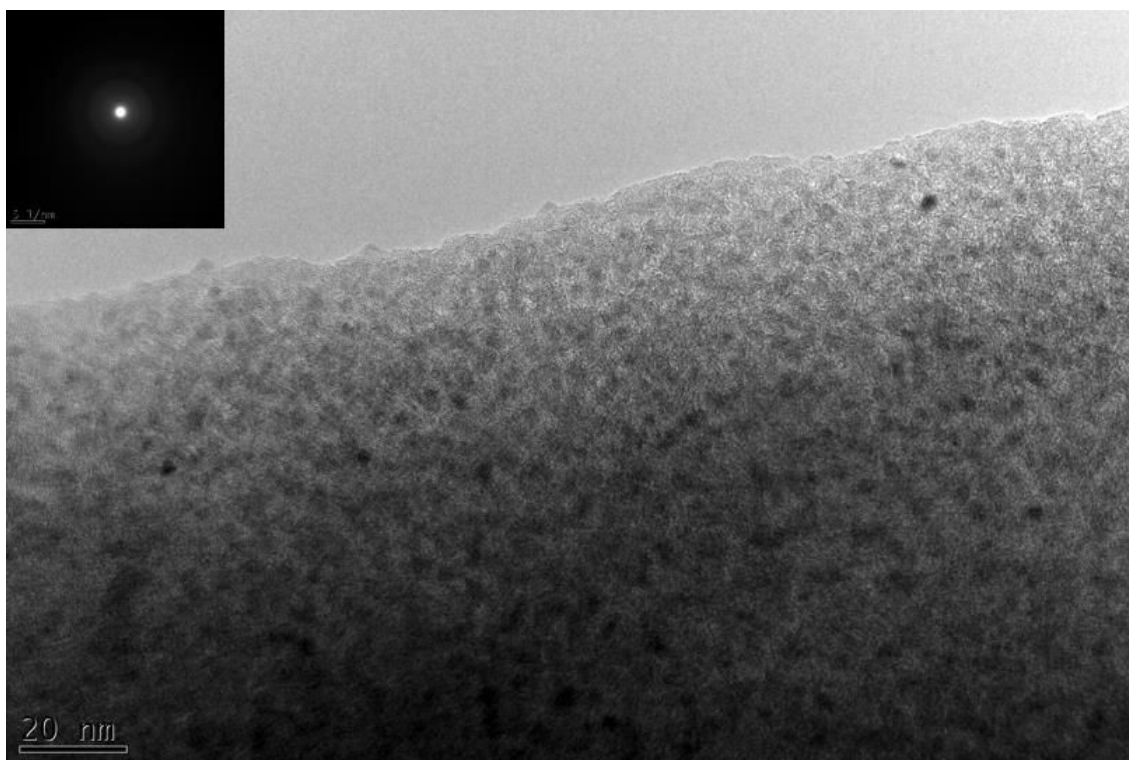


Figure IV-15 : Image MET de l'échantillon **HTTTi5_14**

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

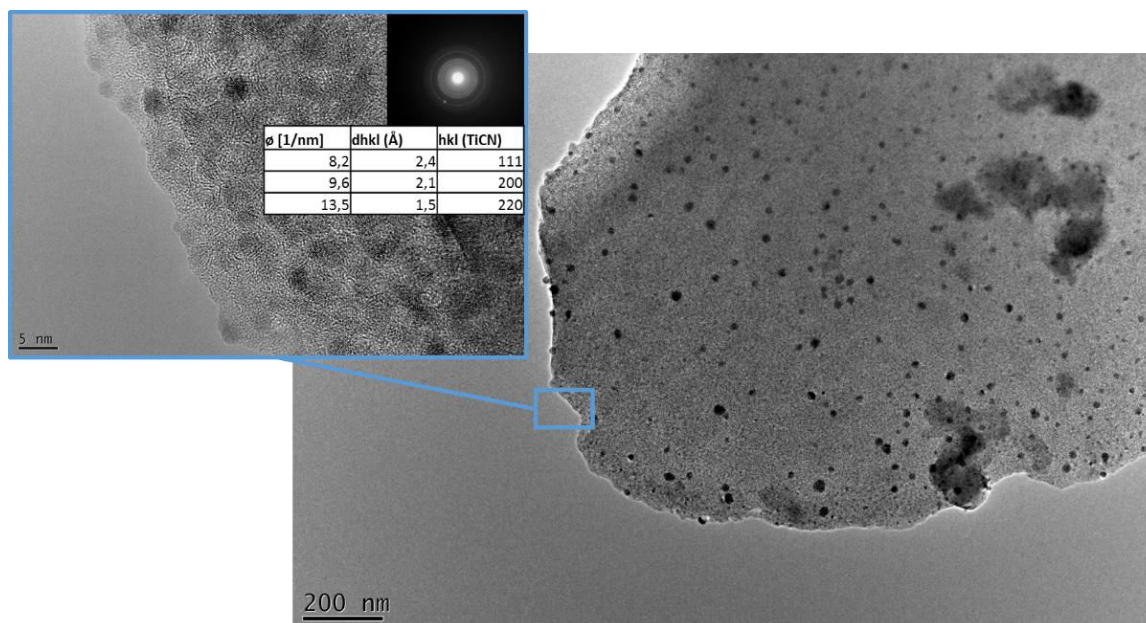


Figure IV-16 : Image MET de l'échantillon **HTTTi2.5_14**

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

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

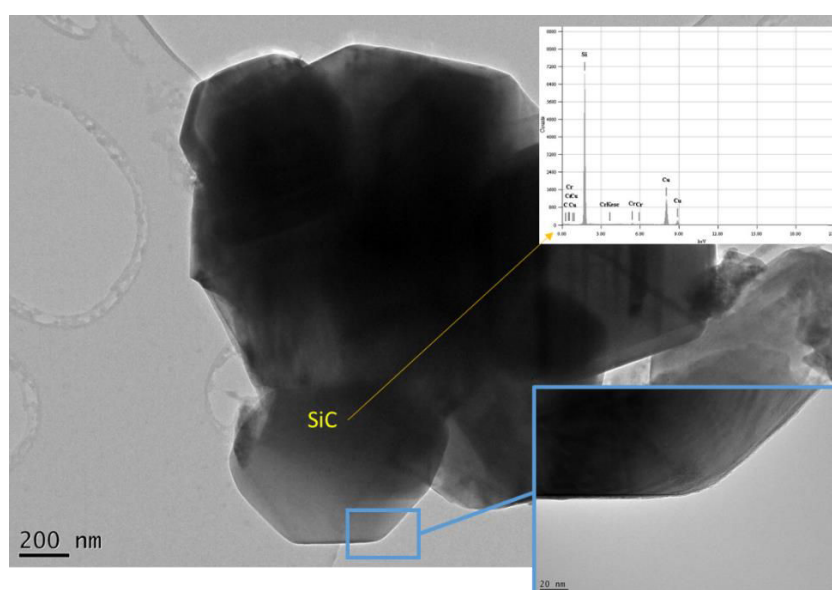


Figure IV-17 : Image MET de cristaux SiC de l'échantillon **HTTTi5_18**

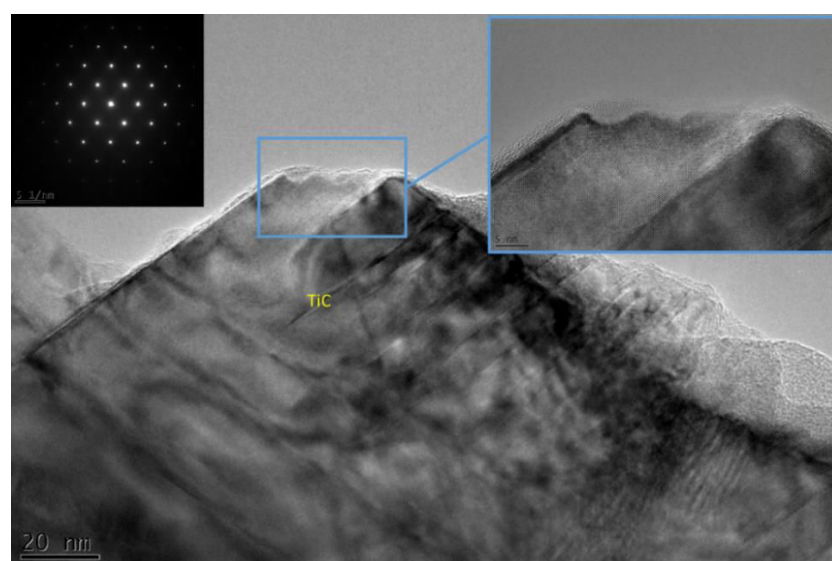


Figure IV-18 : Image MET de cristaux TiC de l'échantillon **HTTTi5_18**

V. Conclusion

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

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

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

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

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

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