

# Les précurseurs organiques de céramiques

Un objet céramique est obtenu à partir d'une préforme « crue », une assemblée de grains mis en contact intime qui acquerra son état définitif et stable par un traitement thermique conduisant à la soudure des grains (densification), et si besoin à la disparition complète de la porosité. Selon l'application visée, une céramique est mono- ou multiphasée. Cette consolidation résulte soit de la fusion de certains grains (frittage réactif en phase liquide, phénomène rapide par mouillage et réaction en surface des grains ; typiquement les phases liquides apparaissent entre 800 et 1 200 °C), soit des diffusions atomiques, principalement en surface des grains (frittage réactif ou non, en phase solide, lent). Les liaisons covalentes métal-oxygène (oxydes), métal-azote (nitrides) et métal-carbone (carbures) étant très fortes, les céramiques sont très réfractaires et leurs températures de fusion approchent ou dépassent souvent 2 000 °C. Quand les grains deviennent submicroniques, la température de frittage passe typiquement de 0,8 Tf (Tf : température de fusion) à 0,6 ou même 0,5 Tf.

## Les avantages des voies chimiques

Les deux opérations coûteuses en énergie sont le broyage et la cuisson. Dans de nombreux cas, la céramique doit finir monophasée pour maximiser la ou les propriétés recherchées. Les contacts entre grains augmentent avec la finesse de ces derniers, aussi des poudres fines, voire ultrafines sont désirables. Le broyage au grade submicronique est lent et entraîne une pollution significative qu'il n'est pas facile d'éliminer ou de prendre en compte dans la formulation. Aussi dès les années 1950, un effort important a été réalisé pour préparer des poudres fines (microniques) d'oxydes, voire ultrafines (submicroniques) de composition contrôlée, sans broyage, par des voies « chimiques » nommées selon les époques coprécipitation ou sol-gel, ces poudres étant mises en œuvre par voie liquide (dépôt, coulage) ou solide (pressage), techniques céramiques classiques [1-2]. L'objectif était d'obtenir des poudres aussi fines et réactives que celles des nanoparticules offertes par la nature et base de la céramique « traditionnelle » : les feuillets argileux [1], et d'obtenir déjà en « cru » des densifications élevées [3]. À partir des années 1970, à l'exemple des premières couches de silicate poreux (xérogel) préparées par hydrolyse-polycondensation d'alcooates ( $M(O-R)_n$  avec M : métal et R : branche organique) déjà avant la Seconde Guerre mondiale [1], des tentatives ont été menées pour préparer directement à partir de précurseurs organiques gazeux ou liquides des céramiques de compositions variées – oxydes, carbures et nitrides – sous différentes formes : couches, fibres, monolithes ou composites, directement à partir du précurseur métal-organique, sans passer par l'étape de poudre, à l'imitation de la préparation des fibres de carbone par filage du brai. Ces procédures étant onéreuses, elles ont principalement été explorées pour des applications dans les domaines aérospatial et nucléaire (à base de composition simple :  $Al_2O_3$ ,  $UO_2$ ,  $SiC...$ ), ainsi que pour certaines applications en électronique (diélectriques/piézoélectriques à base de titanates, de zirconates...) ou en optoélectronique (optoferroélectriques) de compositions complexes, multiéléments/non stœchiométriques beaucoup plus difficiles à obtenir [2-3]. Les opales synthétiques ont été préparées par sédimentation contrôlée de billes de silice nanométriques auto-organisées [1].

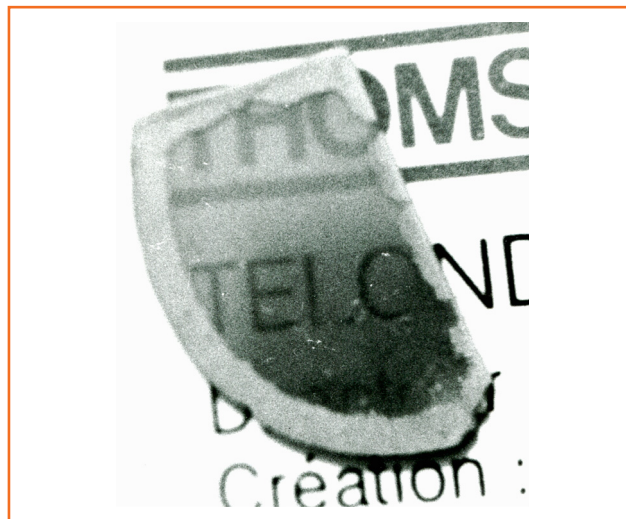
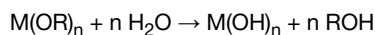


Figure 1 - Exemple de première céramique transparente obtenue par la voie sol-gel en 1974 (LCR Thomson CSF-ENSCI, cliché de l'auteur, DR). La pastille (épaisseur 1 mm) de PLZT ( $Pb_{0,91}La_{0,09}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ ) est obtenue par frittage naturel d'une pastille compactée (presse hydrostatique) à base de poudre préparée par sol-gel (hydrolyse sous forte agitation en présence de poudre de  $PbO$  d'une solution d'alcooates de titane et de zirconium par une solution aqueuse acidifiée à l'acide acétique de lanthane puis séchage à 200 °C). Ce type de composition PLZT présentant de remarquables propriétés optoferroélectriques a servi à réaliser les lunettes de protection (cellule Kerr) des pilotes des escadres de forces de frappe nucléaire dans différents pays. Le mélange en phase liquide des alcooates garantit une homogénéité aux échelles nanométriques des éléments Ti et Zr, homogénéité indispensable pour conserver la qualité de vision du pilote sous fortes accélérations.

## Les précurseurs polymères de céramiques « oxydes »

Les principaux précurseurs d'oxydes utilisables pour la fabrication de couches, de fibres, voire de monolithes, mais aussi de poudres sont les alcooates de formule  $M^{n+}(O-R)_n$  où le métal M est Si, Ge, Al, Ti ou Zr [1, 4-5], c'est-à-dire un élément formant une unité covalente forte ( $Si/GeO_4$ ,  $AlO_{4/6}$ ,  $TiO_6$ ,  $ZrO_{7/8}$ ) susceptible de polymériser dès la phase liquide [1]. Des ajouts significatifs d'alcooates de P, Ta, Nb... peuvent être faits, le plus difficile étant l'incorporation des métaux de transition. La transformation liquide/solide via un état gel (voie polymère visqueuse) ou sol (voie aqueuse diluée) selon la quantité d'eau utilisée résulte des réactions simultanées d'hydrolyse :



et de polycondensation (tridimensionnelle) :



En fait, le produit obtenu est un réseau oxyde micro/mésoporeux dont la surface très développée (surface spécifique de 50 à 1 000  $m^2/g$ ) [2, 6] est hydroxylée en surface et interagit avec les molécules d'eau formant des entités  $[(MM')O_{1-x}(OH)_x]_n H_2O$ . Dans le cas où des ions sont présents en solution, ils peuvent être piégés dans les nanopores et/ou adsorbés sur les surfaces, permettant ainsi d'élaborer des compositions complexes à base d'éléments non formateurs de gel : alcalins et alcalinoterreux, ions de transition... La composition finale doit être contrôlée et tout changement d'échelle (lot de 20, 100, 1 000, 10 000 g, etc.) impose une nouvelle optimisation de la procédure. Le produit

final peut être une poudre, une couche, une fibre ou un monolithe [1, 3, 6]. Le remplacement des branchements O-R alkyle par des homologues vinyle ou carboxylate donne des propriétés très utiles pour la mise en œuvre avant cuisson : plasticité, polymérisation à l'état « cru » non cuit, tenue mécanique, etc. On peut même remplacer le branchement complet O-R par des groupements C-R' ; le précurseur, alors à moitié alcoolate à moitié silicium, est intéressant pour réaliser des couches.

À température ambiante, la viscosité de l'alcoolate augmente avec la longueur de la chaîne R (il peut même devenir solide) et la vitesse d'hydrolyse est généralement ralentie. La viscosité et la mouillabilité sont des paramètres importants pour l'infiltration de structures poreuses, par exemple pour le renforcement de matériaux composites et pour la mise en forme en couche sur substrat, la préparation de fibres par filage, etc. L'hygroscopie est telle que certains alcoolates (M = Al, Ge, Ti...) doivent être mis en œuvre en boîte à gant ultra sèche ( $H_2O < \text{quelques ppm}$ ) ou en utilisant un médium exempt d'eau (hexane par exemple). L'utilisation d'alcoolates mixtes, comme  $Bu_2-Al-O-Si-Et_3$ , permet une manipulation plus aisée en moyennant la vitesse d'hydrolyse (instantanée pour l'alcoolate d'aluminium, lente pour celui de silicium). Une opération de mélange d'alcoolates doit être effectuée en milieu anhydre avant l'hydrolyse afin de garantir une meilleure homogénéité. Comme en céramique traditionnelle où l'on disperse parfaitement des poudres sans interaction vis-à-vis de l'eau dans la barbotine visqueuse d'argile (quartz, feldspath), d'autres produits, non solubles, peuvent être dispersés dans un gel issu d'alcoolates [7]. Ils pourront réagir intimement lors de la cuisson [3], élargissant le champ des compositions pouvant être préparées, mais aussi minimisant la quantité de réactifs coûteux.

Avec les voies chimiques ci-dessus, des fibres et des abrasifs d'alumine, de mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), et de zircone sont produits industriellement. Des compositions plus complexes à base de zirconates, titanates, niobates... sont aussi préparées. Les propriétés opto/ferro/piézoélectriques de ces céramiques dépendent fortement de la composition et de l'homogénéité à l'échelle des liaisons chimiques, le dipôle étant formé par le décentrement de certains atomes. Le mélange en phase liquide garantit une homogénéité subnanométrique et permet ainsi la préparation de céramiques transparentes ( $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_{1-x}]O_3, 0 \leq x \leq 1$  appelé PLZT) [3] constitutives d'obturateurs ultrarapides (figure 1).

## Les précurseurs polymères de céramiques « non oxydes »

Si l'alumine est certainement l'oxyde le plus utilisé sous forme de céramique technique, le carbure de silicium est son pendant non oxyde de par sa haute réfractarité, sa remarquable conductivité électrique, sa très forte conduction thermique et sa haute dureté. Son frittage est par contre difficile et nécessite, comme pour la plupart des céramiques non oxydes, l'utilisation de phases secondaires pour contrôler/activer les réactions aux joints de grain. Cette difficulté de réaction a pour contrepartie une très bonne résistance chimique et à l'oxydation, la couche de silice de surface étant passive. Sa relative faible densité en fait un matériau adapté aux applications aérospatiales et aéronautiques. Aussi dès les années 1960, des précurseurs organiques de type silanes liquides ou volatiles ont été étudiés par différents groupes pour préparer des couches, en particulier pour enrober des fibres de carbone et même réaliser des matrices de composite par infiltration/condensation à l'intérieur d'une préforme fibreuse [8]. Cependant, du fait du colmatage en surface, des

séquences d'usinage pour réaccéder à la porosité ouverte rendent cette filière longue et coûteuse. Aussi, dès les années 1980, Okamura et coll. ont développé des polysilanes ayant la « bonne » viscosité pour obtenir par filage et traitement thermique (1 000-1 300 °C) des fibres de SiC de faible diamètre, la dizaine de  $\mu m$  typiquement (plus une matière est rigide, plus fine doit être la fibre pour pouvoir la courber, la tisser sans la casser) – un diamètre de 5 à 15  $\mu m$  est nécessaire pour les céramiques à haut module d'Young comme SiC ( $E = 450 \text{ GPa}$ , à comparer avec les valeurs du diamant (1 000 GPa), des fibres de carbone (400-650 GPa), de l'alumine (400 GPa), de l'acier (200 GPa), des verres (70 GPa) et des polymères (2-30 GPa) –, mais aussi pour infiltrer des préformes poreuses. Il a été démontré que les polymères de poids moléculaire moyen étaient les mieux appropriés. Ces polymères sont linéaires avec une chaîne Si-C-Si qu'il convient de réticuler tridimensionnellement. Plusieurs solutions ont été tentées : création de pont O-Si-O par oxydation contrôlée, irradiation gamma pour former des ponts C-Si-C, addition de Ti, Al, Zr pour former des ponts oxyde ou carbure. Le contrôle de la stœchiométrie est le point clé : la présence de traces de silicium est à proscrire (« faible » température de fusion, oxydation facile) et donc ces matériaux sont excédentaires en carbone, la stœchiométrie 1:1 étant quasiment obtenue pour les dernières générations de fibres utilisées comme renfort de composites à matrice oxyde ou SiC ou comme matrice de composite.

Les polysilazanes ( $[R_2SiNH]$ ,  $[RSi(NH)_{1,5}]$  et/ou  $[R_3Si(NH)_{1/2}]$ , R étant un branchement de type varié (aryle, vinyle, méthyle, etc.) [8], permettent l'obtention de fibres, de couches, ou par infiltration de préformes fibreuses de composites, de nitrures et d'oxy-nitrures de silicium utilisés dans la réalisation de microactuateurs, d'éléments de réacteurs chimiques ou de valves.

Les efforts des céramistes des années 1960 et 70 pour appliquer aux céramiques avancées les avantages de la technologie traditionnelle sol-gel (passage d'un liquide homogène à un solide homogène, frittage basse température, microstructure submicronique...) aux compositions non silicatées demandées par le développement des céramiques à hautes propriétés électriques, électroniques et/ou thermomécaniques ont conduit à de nombreuses innovations telles que le développement de matériaux piézoélectriques indispensables aussi bien pour l'automobile (injection), les téléphones (son), l'échographie, les déplacements de précision (AFM, imageries), etc. Un autre avantage de ces procédés est d'obtenir des matériaux nanocristallins combinant en quelque sorte l'homogénéité des matériaux amorphes (recherche pour les applications (thermo)mécaniques) et la plus forte densité en liaisons fortes des phases cristallines.

- [1] Colombari P., Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites, *Ceramics Int.*, **1989**, 15, p. 23.
- [2] *Chemical Processing of Ceramics*, 2<sup>nd</sup> ed., B. Lee, S. Komarneni (eds), CRC/Taylor & Francis, **2005**.
- [3] Snow G.S., Fabrication of transparent electronic PLZT ceramics by atmosphere sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1973**, 56, p. 91 ; Colombari P., Frittage de céramiques transparentes PLZT, *L'Industrie Céramique*, **1976**, 697, p. 531.
- [4] Bradley D.C., Mehrapotra R.C., Gaur D.P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**.
- [5] Okamura H., Bowen H.K., Preparation of alkoxides for the synthesis of ceramics, *Ceramics Int.*, **1986**, 12, p. 161.
- [6] Pierre A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer, **1998** ; *Sol-Gel Processing for Conventional & Alternative Energy*, M. Aparicio, A. Jitianu, L.C. Klein (eds), Springer Science/Business Media, **2012**.
- [7] Barringer E.A., Bowen H.K., Formation, packing and sintering of monodisperse  $TiO_2$  powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, p. C199.
- [8] Colombari P., in *Silicon Carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*, M. Mukherjee (ed.), InTech, Rijeka, **2011**.

Cette fiche a été préparée par **Philippe Colombari**, directeur de recherche au CNRS (pôle 2 Nanomatériaux, UMR 8233 MORARIS, philippe.colombari@upmc.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et téléchargeables librement sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).