



HAL
open science

Les phyllosiloxydes : de nouveaux matériaux d'interphase lamellaires tout-oxyde pour matériaux composites

Patrice Reig

► **To cite this version:**

Patrice Reig. Les phyllosiloxydes : de nouveaux matériaux d'interphase lamellaires tout-oxyde pour matériaux composites. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1995. Français. NNT : . tel-03622547

HAL Id: tel-03622547

<https://hal.science/tel-03622547>

Submitted on 29 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Patrice REIG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

LES PHYLLOSILOXYDES :

DE NOUVEAUX MATERIAUX D'INTERPHASE LAMELLAIRES

TOUT-OXYDE POUR MATERIAUX COMPOSITES

Soutenu le : 12 Mai 1995

Après avis de :

MM.	M. TOURNOUX	Professeur	Rapporteur
	J. PHALIPPOU	Professeur	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
	P. LAMICQ	Ingénieur SEP	Rapporteur
	G. DEMAZEAU	Professeur	Examineurs
	R. LE DRED	Professeur	
	R. NASLAIN	Professeur	
	J. PEYRONNEAU	Ingénieur de recherche	
	J. PHALIPPOU	Professeur	
	M. TOURNOUX	Professeur	

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Patrice REIG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

LES PHYLLOSILOXYDES :
DE NOUVEAUX MATERIAUX D'INTERPHASE LAMELLAIRES
TOUT-OXYDE POUR MATERIAUX COMPOSITES

Soutenu le : 12 Mai 1995

Après avis de :

MM. M. TOURNOUX	Professeur	Rapporteur
J. PHALIPPOU	Professeur	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETourneau	Professeur	Président
P. LAMICQ	Ingénieur SEP	Rapporteur
G. DEMAZEAU	Professeur	Examineurs
R. LE DRED	Professeur	
R. NASLAIN	Professeur	
J. PEYRONNEAU	Ingénieur de recherche	
J. PHALIPPOU	Professeur	
M. TOURNOUX	Professeur	

A Nathalie mon épouse

A Johanna mon petit bout de chou

A mes parents et ma famille

A tous mes amis

Ce travail a été réalisé dans le groupe "Hautes pressions, Fluides supercritiques et Matériaux hybrides" de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), en collaboration avec le Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) et la Société Européenne de Propulsion (SEP).

Je remercie Messieurs les professeurs J. ETOURNEAU, directeur de l'ICMCB et R. NASLAIN, directeur du LCTS, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Je tiens également à leur exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse.

Que Messieurs les professeurs M. TOURNOUX de l'Université de Nantes et J. PHALIPPOU de l'Université de Montpellier II, reçoivent ici toute l'expression de ma profonde gratitude pour avoir consacré une partie de leur temps à examiner et juger ce travail.

Messieurs P. LAMICQ de la SEP, R. LEDRED de l'Université de Mulhouse et J. PEYRONNEAU de l'Institut de Physique du Globe à Paris, m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse; je les en remercie vivement.

Monsieur le professeur G. DEMAZEAU a assuré la direction de cette thèse me faisant partager son expérience scientifique et son enthousiasme. Il a toujours su proposer des solutions pour résoudre les nombreux problèmes qui se sont posés durant ce travail. Il m'a beaucoup appris et je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes membres de l'ICMCB qui au travers de leur collaboration, de leurs conseils et de leur gentillesse ont permis l'aboutissement de ce travail: L. AUDEGUIL, J.P. CAZORLA, Fabienne CHARDONNET, C. CROS, B. GUILLAUME, M. LAHAYE, A. LARGETEAU, M. MENESTRIER, B. LESTIENNE, J.J. VIDEAU, J. VILLOT, L. TRUT. Ces mêmes remerciements s'adressent également à toutes les personnes membres du LCTS qui m'ont aidé dans cette étude: Muriel ALRIVIE, A. GUETTE, R. PAILLE, C. ROBIN-BROSSE.

Je tiens également à remercier les nombreux professeurs et maîtres de conférence, qui, par leur aide et leur soutien, m'ont fait prendre goût au métier d'enseignant: J. CLAVERIE, B. DARRIET, E. DUGUET, Evelyne FARGIN, L. FOURNES, J. GRANNEC, R. SALMON, M. SANZ, B. TANGUY.

Enfin, je ne saurais oublier tous les étudiants et stagiaires qui ont séjourné à l'ICMCB : P. BESLIN, C. CANTIN, S. DARRACQ, Cathy ELISSALDE, C. GAYET, J.F. GERVAIS, V. GONNET, J.F. GUERIT, E. HARFMMAN, D.Y. JUNG, T.Y. KWON, F. LAFON, D. MICHAU, H. MONTIGAUD, Clotilde MORTEAU, Y. PEYTAVIN, D. RAMOS, Aline ROUGIER, Carole TONELLO, Véro,

et au LCTS : P. CARRERE, G. CHOLLON, M. DUVIVIER, L. GUILLAUMAT, Christine LABRUGERE, Nathalie RICCA, Béatrice SCHNEIDER.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
I) LES MATERIAUX COMPOSITES.	2
I-1) Définition des différents types de matériaux composites.	2
I-2) Comportement mécanique des composites.	4
I-3) L'interphase.	6
II) LES SILICATES.	9
III) LES PHYLLOSILICATES : SILICATES LAMELLAIRES.	13
III-1) 1er groupe : les phyllosilicates 1:1 ou T-O.	14
III-2) 2ème groupe : les phyllosilicates 2:1 ou T-O-T.	14
III-3) 3ème groupe : les phyllosilicates 2:1:1 ou T-O-T-O'.	15
IV) LES MICAS.	21
IV-1) Généralités.	21
IV-2) Synthèse des micas.	24
IV-2-1) Synthèse par voie sèche.	24
IV-2-2) Synthèse par voie hydrothermale.	24
V) LES PHYLLOSILOXYDES.	27
VI) OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.	28
LISTE DES PUBLICATIONS	29

CHAPITRE I : LES PHYLLOSILOXYDES	31
INTRODUCTION.	32
I) PREMIER EXEMPLE : LE PHYLLOSILOXYDE ISOTYPE DU MICA PHLOGOPITE.	33
I-1) Conception du matériau.	33
I-2) Synthèse du matériau.	34
I-2-1) Le procédé sol-gel.	36
I-2-1-1) Définition du procédé.	36
I-2-1-2) Préparation du gel.	38
I-2-1-3) Caractérisation du gel.	38
I-2-2) La synthèse solvothermale.	44
I-3) Caractérisations physico-chimiques du phyllosiloxyde.	45
I-3-1) Diffraction des rayons X.	45
I-3-2) Etude par spectroscopie d'absorption infra-rouge.	54
I-3-2-1) Description des spectres d'absorption I.R. de quelques phyllosilicates.	58
I-3-2-2) Exploitation du spectre infra-rouge d'un phyllosiloxyde.	61
I-3-3) Etude du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ par résonance magnétique nucléaire, rotation à l'angle magique de ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si).	64
I-3-4) Etude de la stabilité thermique du phyllosiloxyde.	67
II) SUR D'AUTRES PHYLLOSILOXYDES.	73
II-1) Modification des liaisons chimiques dans les feuillets.	73
II-1-1) Phyllosiloxyde dont la structure dérive de celle du mica muscovite.	73
II-1-2) Phyllosiloxyde dont la structure est isotype de celle du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.	79
II-2) Modification des liaisons chimiques interfeuillets.	89
II-2-1) Substitutions $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$.	89
II-2-1-1) Essais de préparation du phyllosiloxyde $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.	89
II-2-1-2) Essai de synthèse du phyllosiloxyde $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.	89
II-2-2) Substitutions $\text{K}^+ \rightarrow 0,5 (\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$.	93
II-2-3) Substitutions $\text{K}^+ \rightarrow 1(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$.	96
CONCLUSIONS.	101

CHAPITRE II: MISE EN OEUVRE D'UN PHYLLOSILOXYDE DANS DES COMPOSITES MODELES	102
INTRODUCTION.	103
I) ETUDE DE LA COMPATIBILITE CHIMIQUE ENTRE UN MATERIAU DE TYPE PHYLLOSILOXYDE ET DES CERAMIQUES OU DES VERRRES.	105
I-1) Présentation de l'étude, choix des matériaux.	105
I-2) Techniques expérimentales.	106
I-2-1) Techniques d'élaboration sous hautes pressions.	106
I-2-2) Techniques de caractérisation.	107
I-3) Etude de la compatibilité chimique.	107
I-3-1) Etude de la stabilité thermique du phyllosiloxyde sous pression.	107
I-3-2) Elaboration de composites particulières et de multicouches.	109
I-3-3) Caractérisations chimiques des réactions entre substrats et phyllosiloxydes.	110
I-3-3-1) Les composites particulières.	110
I-3-3-2) Les multicouches.	122
I-4) CONCLUSION.	126
II) MISE AU POINT DE PROCEDES DE REVETEMENT DE FIBRES PAR UN PHYLLOSILOXYDE.	127
II-1) La technique de revêtement : le "Dip-Coating".	127
II-1-1) Méthodologie.	127
II-1-2) Mode opératoire.	128
II-1-2-1) Etape 1 : Elaboration du sol.	128
II-1-2-2) Etape 2 : Le "Dip-Coating".	128
II-1-2-3) Etape 3 : Conversion sol-gel.	133
II-1-2-4) Etape 4 : Cristallisation du gel en phyllosiloxyde.	133
II-1-3) Résultats expérimentaux.	134
II-1-3-1) Résultats issus du "Dip-Coating".	134
II-1-3-2) Traitement solvothérmal du dépôt réalisé par "Dip-Coating".	138
II-2) Etude de l'influence du fluide supercritique sur les fibres selon leur nature	140
II-2-1) Choix des matériaux.	140
II-2-2) Techniques expérimentales.	141

II-2-3) Résultats de l'étude de l'influence du fluide supercritique. selon la nature des fibres.	142
II-2-3-1) Les fibres en carbure de silicium.	142
II-2-3-1a) Les fibres Sigma (106 μm).	142
II-2-3-1b) Les fibres "Hi-Nicalon" (10 μm).	142
II-2-3-2) Les fibres d'alumine.	145
II-2-3-2a) Les fibres "Sapphire" (d = 150 μm).	145
II-2-3-2b) Les fibres "Almax" (d=10 μm).	145
II-2-3-3) Les fibre de carbone de type "T300" (d=7 μm).	148
II-2-4) Discussion.	150
II-3) Le dépôt par barbotine.	153
II-3-1) Préparation de la barbotine.	153
II-3-2) Imprégnations de monofilaments.	154
 III) MATERIAU COMPOSITE MODELE A MATRICE VITREUSE.	 159
III-1) Introduction.	159
III-2) Choix de la matrice.	159
III-3) Elaboration de matériaux composites Al_2O_3 ou SiC/phyllosiloxyde/verre	161
III-4) Caractérisation des composites.	161
III-4-1) Composite 1 D à fibres SiC ou Al_2O_3 .	161
III-4-2) Système multicouches.	162
III-5) Discussion.	167
III-6) Conclusion.	168
 CONCLUSIONS GENERALES	 169
 ANNEXES	 173
ANNEXE 1 : La synthèse solvothermale	174
ANNEXE 2 : L'Appareillage de type "belt"	179
ANNEXE 3 : L'Appareillage de pressage uniaxial	182
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 185

**INTRODUCTION
GENERALITES**

D) LES MATERIAUX COMPOSITES.

I-1) Définition des différents types de matériaux composites.

Un matériau composite est défini comme un solide polyphasé comportant différents constituants solides associés à l'échelle microscopique, en vue de lui conférer à l'échelle macroscopique un ensemble de propriétés originales que ne possèdent pas chacun des constituants pris séparément [1].

Les matériaux composites présentent des caractéristiques spécifiques telles que notamment d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi que de faibles densités (le recouvrement de ces deux caractéristiques conduisant à des applications dans l'allégement des structures mécaniques).

Ce concept a été initialement développé en vue d'applications aérospatiales, puis étendu à d'autres secteurs tels que l'industrie de l'armement, la mécanique, l'électronique, sans oublier le domaine médical (prothèses) et surtout celui des sports et loisirs (vélo, tennis).

La forme la plus courante d'un matériau composite associe deux constituants :

- (i) un renfort fibreux, destiné à supporter l'essentiel des efforts mécaniques appliqués au matériau,
- (ii) une matrice jouant vis-à-vis du renfort, le rôle de liant et de protection, assurant la répartition de la charge.

Par exemple, des matrices métalliques peuvent être renforcées par des fibres céramiques afin d'être rigidifiées ; des matrices peuvent être associées à des fibres métalliques ou céramiques pour palier leur fragilité.

Il existe trois catégories de composites à fibres longues qui peuvent être classées selon la nature de la matrice et leur gamme d'utilisation en température. La matrice peut être organique, métallique ou céramique.

Les composites à matrice organique (i.e. polyester, polyépoxyde...) renforcée par des fibres de verre, de carbone, ou de nature organique (i.e. polyamide aromatique) ne peuvent être utilisés qu'à basse température ($T < 250^{\circ}\text{C}$). Du fait de leur bonne résistance mécanique spécifique (rapportée à l'unité de masse), ces matériaux ont trouvé un large éventail d'applications dans des domaines très variés (articles de sport, biomédical...).

Les composites à matrice métallique sont mis en oeuvre à de moyennes températures ($T < 600^{\circ}\text{C}$). Les matrices sont généralement des alliages de faible densité (aluminium, titane, magnésium), alors que les fibres sont constituées de carbone, de carbure de silicium

ou d'alumine. Le développement de tels matériaux reste limité en raison des difficultés d'élaboration et de leur coût de production élevé.

Pour des applications à hautes températures, dans le domaine de l'aérospatiale notamment, les seuls matériaux envisageables sont les composites à matrice céramique (C.M.C.).

Les céramiques sont des solides réfractaires présentant un module d'élasticité élevé, une dureté importante, une faible densité et une bonne inertie chimique (par exemple, le carbure de silicium résiste à des températures de 1400°C en atmosphère oxydante). L'ensemble de ces propriétés résulte des fortes liaisons covalentes existant au sein du réseau [2,3].

L'inconvénient majeur des céramiques est leur fragilité. Elles sont très sensibles aux effets d'entaille et aux défauts préexistants, ce qui induit une grande dispersion dans leur résistance à la rupture [4]. En limitant le nombre de ces défauts, ce qui peut être atteint en diminuant le volume du matériau, les caractéristiques mécaniques peuvent être améliorées. L'optimisation de l'élaboration d'éléments de petits volumes permet de produire des fibres céramiques de faible diamètre (de l'ordre du micromètre à quelques dizaines de micromètres) et présentant de très bonnes caractéristiques mécaniques (contrainte à rupture en traction, σ_R , atteignant couramment 3000 MPa pour une déformation à rupture, ε_R , de l'ordre de 1%) [5].

L'association de ces fibres avec une matrice céramique aboutit à une classe de matériaux réfractaires (les C.M.C.) pouvant être utilisés comme matériaux de structure à haute température, d'où leur nom de "**matériaux composites thermostrostructuraux**".

Les premiers composites thermostrostructuraux à avoir connu un développement industriel significatif, sont les composites carbone-carbone (fibres et matrice de même nature) [6]. Ces matériaux sont mis en oeuvre pour leurs propriétés thermo-mécaniques et leur densité peu élevée (tuyères et divergents de moteurs de fusées, systèmes de freinage). Du fait de leur oxydation à l'air dès 500°C [7], d'autres matrices ont été mises au point. Citons en particulier le carbure de silicium (SiC) [8], le carbure de titane (TiC) [9], le carbure et le nitrure de bore (B₄C, BN) [10], l'alumine (Al₂O₃) [11], la zircone (ZrO₂) [12].

En parallèle, la nature des fibres céramiques commercialisées s'est également diversifiée (carbone, carbure de silicium, alumine...). Cette diversité a alors permis de nombreuses combinaisons fibre/matrice, permettant de mieux répondre aux diverses applications à hautes températures.

Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont été menés sur les composites à matrice vitreuse ou vitro-céramique. De telles matrices peu rigides et fragiles ont la

possibilité d'être renforcées par des fibres de carbone à haute résistance et/ou haut module [13-17]. Des valeurs élevées de la contrainte à rupture, de la résistance à la fissuration (ténacité) et de la résistance à la fatigue peuvent être atteintes. L'emploi de fibres plus inertes vis-à-vis de l'oxydation (SiC [18], Al_2O_3 [19]), combinées à des matrices vitro-céramiques plus réfractaires a permis alors d'augmenter la gamme d'utilisation en température, tout en maintenant d'excellentes propriétés mécaniques. Un des avantages majeurs des composites à matrice verre ou vitro-céramique (C.M.V.), est leur facilité de mise en oeuvre (les méthodes utilisées dérivent de la plasturgie et de l'industrie verrière), et les courtes durées des cycles de densification. S'ajoute à cet avantage, la possibilité de moduler la composition chimique des verres afin d'ajuster certaines propriétés physiques comme les coefficients de dilatation thermique par exemple. Enfin, certaines compositions peuvent être céramisées par traitement thermique.

Les matrices vitreuses les plus couramment utilisées sont issues de compositions bien définies, à base de silice. Les plus classiques sont les verres situés dans les ternaires $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (L.A.S.) [20], $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (M.A.S.) [21], $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (B.A.S.) [22], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (C.A.S.), ou des verres plus complexes issus de quaternaires $\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (M.L.A.S.) [23] ou $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (B.M.A.S.). Certaines phases cristallines peuvent se développer dans de tels systèmes comme la cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), l'osumulite ($\text{BaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{30}$), la celciane ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$). A tous ces types de matrices vitreuses, viennent également s'ajouter les verres borosilicatés (e.g. de type Pyrex).

I-2) Comportement mécanique des composites.

Lorsque un C.M.C. est sollicité mécaniquement, la matrice se fissure la première (car $\varepsilon_m^R < \varepsilon_f^R$). Son comportement est étroitement lié à l'intensité du couplage fibre/matrice. En effet, si la liaison entre la fibre et la matrice est forte, la fissure amorcée dans la matrice se propage vers la fibre en mode d'ouverture (mode I), sans consommer d'énergie. Il en résulte une rupture prématurée des fibres qui ne peuvent plus jouer leur rôle de renfort. Le matériau présente alors un comportement fragile.

En revanche, lorsque la matrice et les fibres sont plus faiblement liées, la fissuration provenant de la matrice est déviée parallèlement à la fibre (mode II) (Fig. 1). Le composite a alors un comportement non-linéaire, du fait de mécanismes d'endommagement correspondant à la multifissuration de la matrice, à la décohésion (ou déliaison) fibre-matrice et au frottement sur la matrice des fibres rompues.[25].

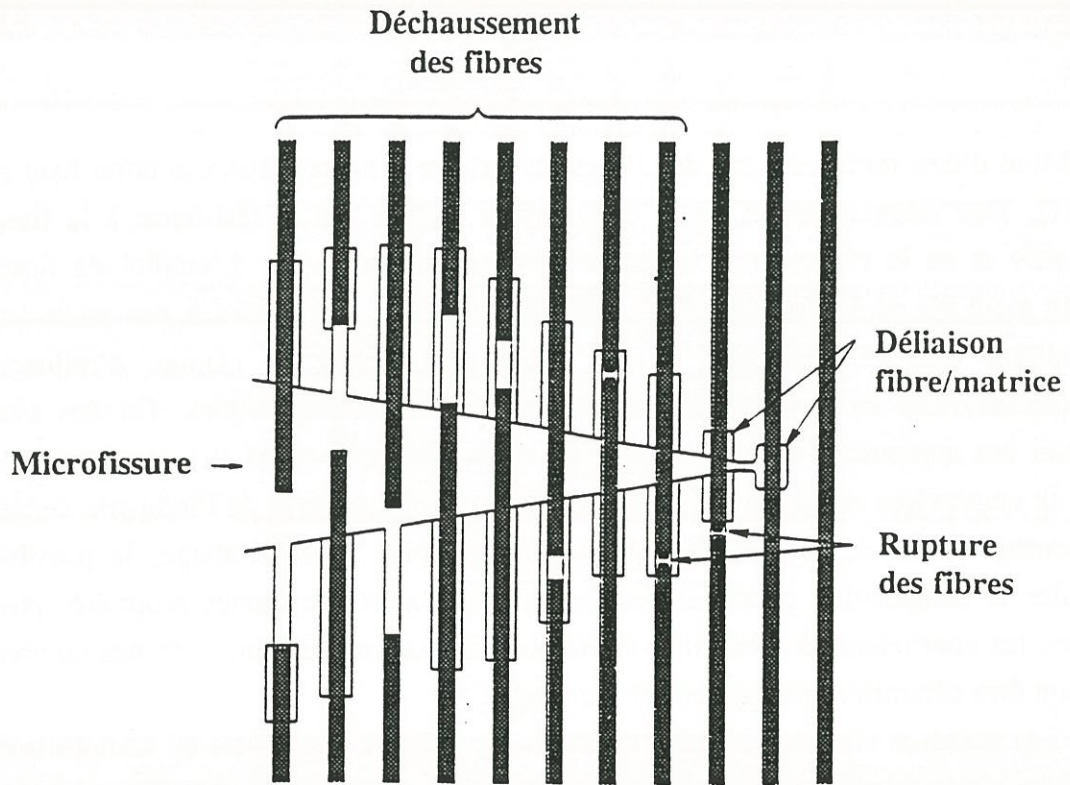


Fig. 1 : Phénomènes d'endommagement se produisant lors de la propagation d'une fissure au sein d'un composite fibreux céramique-céramique d'après Phillips [24].

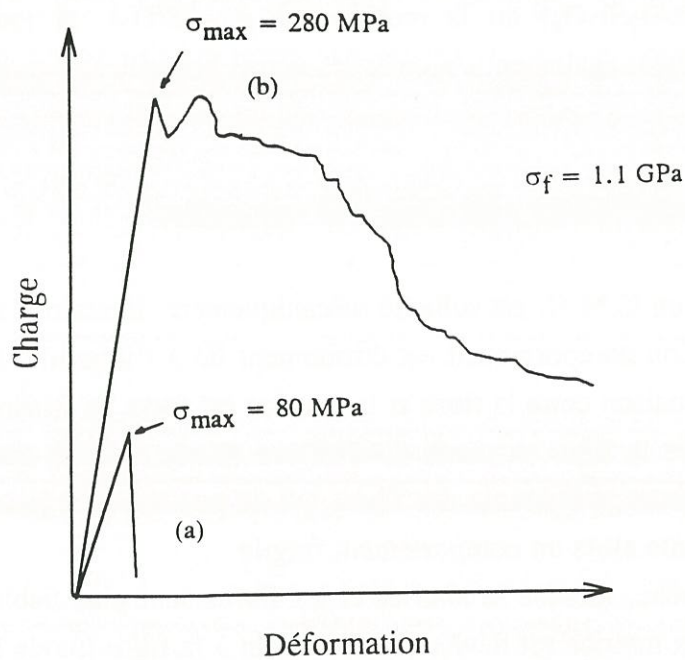


Fig. 2 : Influence de la présence d'une interphase de BN sur le comportement mécanique d'un composite à matrice céramique élaboré à partir:
 (a) de fibres SiC non revêtues,
 (b) fibres SiC revêtues d'un film de BN d'après Rice [27].

Le contrôle de l'interface fibre/matrice est généralement réalisé par l'interposition entre la fibre et la matrice d'une phase supplémentaire de faible rigidité appelée **interphase** [26]. Son effet, sur le plan mécanique, est schématisé à la figure 2, dans le cas de fibres en carbure de silicium revêtues ou non par une interphase [27].

I-3) L'interphase.

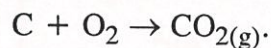
Les matériaux d'interphase les plus fréquemment utilisés sont le pyrocarbone et le nitrure de bore hexagonal (Tableau I). En effet, ces deux matériaux possèdent des caractéristiques très voisines :

(i) des structures lamellaires fortement anisotropes,

(ii) une faible rigidité comparée à celles de la plupart des céramiques utilisées comme renfort ou comme matrice.

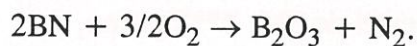
Il faut souligner que ces caractéristiques sont prépondérantes pour éviter une liaison forte fibre/matrice. Cependant, l'inconvénient majeur du pyrocarbone et du nitrure de bore isostructural est leur oxydabilité à l'air : le carbone s'oxyde à l'air dès 400°C [33], le BN hexagonal dès 800°C [34].

Dès 400°C, la réaction de l'oxygène avec le carbone conduit à la formation de CO₂ :



L'interphase est alors altérée puis détruite chimiquement.

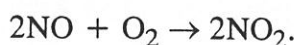
Le mécanisme d'altération de BN-h en présence d'oxygène le plus couramment admis, conduit à la formation de B₂O₃ et un dégagement d'azote :



D'autres mécanismes ont été proposés suivant la quantité d'oxygène mise en jeu [34] :



NO peu stable se recombinaut avec l'oxygène de l'air :



Fibre	Interphase	Matrice	Réf.
BAS+ N312**	C	vitrocéramique	[28]
BAS+ N312**	BN(NH ₃)	vitrocéramique	[28]
Mullite N 440**	BN(BCl ₃ -NH ₃)	mullite	[29]
SiC SCS 6***	BN(BCl ₃ -NH ₃)	mullite	[29]
Carbone AS4****	BN(BCl ₃ -NH ₃)	mullite	[29]
Carbone T300*****	C(CH ₄)	SiC	[30]
SiC Nicalon*	C(CH ₄)	vitrocéramique	[31]
SiC Nicalon*	C(CH ₄)	SiC	[32]
SiC Nicalon*	BN(BCl ₃ -NH ₃)	SiC	[30]
SiC Nicalon*	BN	ZrO ₂ -SiO ₂	[5]

*Nippon Carbon, **Nextel de 3M, ***Textron,

****Hercules, *****Toray, +alumino-silicate

Tableau I : Exemples de composites comportant des interphases (C ou BN) élaborées à partir de précurseurs gazeux.

Il est généralement admis qu'un matériau d'interphase pour contrôler le couplage fibre/matrice doit remplir certaines conditions physico-chimiques :

- (i) **une structure lamellaire,**
- (ii) **une certaine aptitude au clivage** (faibles liaisons chimiques interplanaires),
- (iii) **une bonne résistance à l'oxydation,**
- (iv) **une bonne stabilité thermique.**

Les phyllosilicates ("phyllo" : feuille en grec) de par leur structure lamellaire pourraient jouer le rôle d'interphase dans un composite. Ces matériaux appartiennent à la famille des silicates.



Fig. 1 - Composition chimique moyennée de phyllosilicates naturels.

Dans cette région, l'oxygène constitue une partie importante de la structure cristalline. Les atomes de silicium et d'aluminium sont liés à l'oxygène par des liaisons covalentes. Les atomes de sodium, potassium, calcium, magnésium, fer et aluminium sont liés à l'oxygène par des liaisons ioniques. Les atomes de silicium et d'aluminium sont liés à l'oxygène par des liaisons covalentes. Les atomes de sodium, potassium, calcium, magnésium, fer et aluminium sont liés à l'oxygène par des liaisons ioniques.

Une classification des silicates a été établie par les minéralogistes en fonction de la position des cations métalliques dans la structure cristalline. On distingue ainsi les silicates à chaîne, à couche et à feuillet. Les silicates à chaîne sont les silicates les plus simples. Les silicates à couche sont les silicates les plus complexes. Les silicates à feuillet sont les silicates les plus complexes.

II) LES SILICATES.

Cette classe de matériaux constitue la majorité des roches de l'écorce terrestre. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder la composition élémentaire moyenne de l'écorce exprimée en pourcentages massiques (Fig. 3).

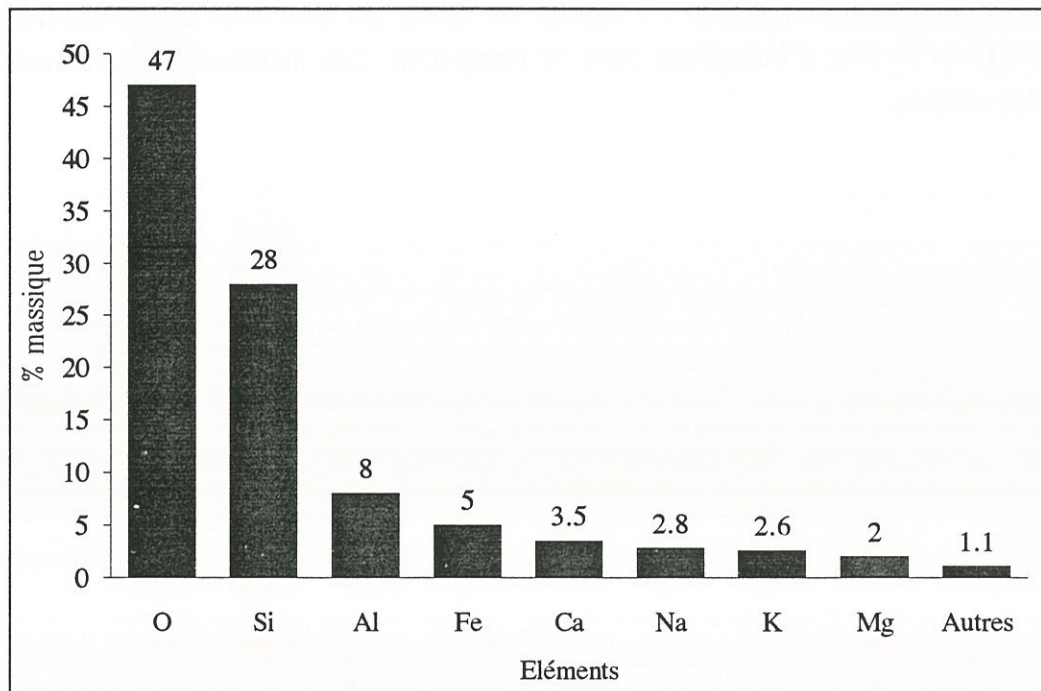


Fig. 3 : Composition élémentaire moyenne en pourcentages massiques de l'écorce terrestre.

Dans cette répartition l'oxygène intervient pour moitié, le silicium pour un quart et au total près de 99 % pour les huit éléments cités qui s'assemblent en une multitude de combinaisons, parmi lesquelles la famille des silicates qui est prédominante. Celle-ci est impliquée dans un grand nombre d'applications dans divers domaines : les ciments, les céramiques, les réfractaires...

Une classification des silicates a été établie par les minéralogistes en distinguant, sur les bases de leurs propriétés physiques, quatre groupes naturels [35] :

- (i) les silicates lourds, peu clivables, tels que les grenats, le zircon (Groupe A),
- (ii) les silicates moins denses, clivables en fibres comme l'amiante (Groupe B),

(iii) les silicates clivables en feuillet, parmi lesquels les micas, le talc, les argiles (Groupe C),

(iv) les silicates légers, peu clivables tels les zéolithes (Groupe D).

L'analyse radiocristallographique fait apparaître des similitudes entre les différentes structures des silicates d'un même groupe naturel, similitudes que la seule considération des formules brutes ne permet pas de mettre en évidence.

Ainsi, certaines règles générales ont pu être dégagées en considérant les éléments participant à leur composition.

(i) **Le silicium est toujours fortement lié à quatre atomes d'oxygène** constituant un environnement tétraédrique (SiO_4). La distance Si-O est voisine de 1,6 Å et l'arête du tétraèdre correspondant à la plus courte distance O-O est de l'ordre de 2,7 Å.

(ii) **Deux ou plusieurs groupes (SiO_4) peuvent mettre des atomes oxygène en commun** et former ainsi des chaînes, des cycles, des plans infinis ou des enchaînements tridimensionnels. D'ailleurs, les structures des silicates des différents groupes naturels se différencient principalement par le mode d'enchaînement des tétraèdres (SiO_4) dans le réseau.

(iii) **La valeur du rapport ($r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,430$) voisine de celle déduite géométriquement ($r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = 0,414$) implique pour l'ion Al^{3+} la possibilité d'occuper les sites tétraédriques et octaédriques.** De plus, les valeurs des électronégativités de l'aluminium et du silicium étant très voisines, les atomes d'aluminium Al^{3+} , peuvent remplacer les atomes de silicium Si^{4+} dans $(\text{SiO}_4)^{4-}$ pour former $(\text{AlO}_4)^{5-}$ sans modifier profondément la liaison chimique M-O. Une telle substitution doit s'accompagner d'un re-équilibre des charges cationiques et anioniques afin de conserver la neutralité électrique de l'ensemble.

(iv) **L'oxygène peut participer à l'environnement cationique sous deux formes :** soit formellement O^{2-} , soit sous la forme de groupes hydroxyles (OH^-). Des anions monovalents, tels que F^- , peuvent être substitués à ces groupes OH^- du fait de la valeur sensiblement identique des rayons ioniques ($r_{\text{OH}^-} = 1,32 \text{ \AA}$; $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$), ce type de substitution $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ n'étant possible que pour certains silicates [35].

(v) **Les ions métalliques assurent la cohésion entre les groupements $(\text{SiO}_4)^{4-}$** assemblés ou non, et de plus, de par leur variété d'états d'oxydation, permettent de respecter la neutralité dans le réseau.

Par recouvrement de l'ensemble de ces considérations, tant géométriques qu'électrostatiques, la classification des silicates en quatre groupes naturels peut être explicitée.

A) Le groupe A, celui des silicates lourds et peu clivables, est caractérisé par des tétraèdres (SiO_4) isolés (anions $(\text{SiO}_4)^{4-}$, les nésosilicates (du grec nésos: île) (Fig. 4a), ou assemblés deux à deux (anions $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, les sorosilicates (du grec soros: groupe) (Fig. 4b). Ces groupements, dont la charge formelle est négative, alternent dans la structure avec des cations métalliques. Nous retiendrons comme exemples de silicates à anions $(\text{SiO}_4)^{4-}$, ceux du groupe de l'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ comme la forstérite Mg_2SiO_4 , ou ceux du groupe des grenats $\text{M}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Mg, Fe}$).

Le groupe A contient également des silicates d'aluminium désignés sous le nom d'aluminosilicates de formulation générale $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$. Les exemples les plus significatifs sont les minéraux de formule globale Al_2SiO_5 , mais présentant des structures différentes, soit : l'andalusite, la sillimanite, le disthène, ainsi que la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ constituant ordinaire de la porcelaine.

Il faut noter que la topaze $[\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH,F})_2]$, composé de type hydroxyfluoré, est aussi constituée d'un assemblage de tétraèdres d'atomes de silicium isolés, les atomes d'aluminium se plaçant en coordinence 6 au centre d'octaèdres (AlO_6).

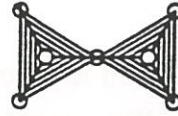
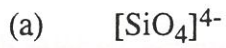
B) Pour les silicates du groupe B (inosilicates, du grec inos: fibres), les tétraèdres (SiO_4) sont assemblés en chaînes infinies.

Celles-ci peuvent être soit indépendantes (cas des pyroxènes $n(\text{SiO}_3)^{2-}$) où chaque groupement (SiO_4) met en commun deux oxygènes (Fig. 4c), soit doubles (amphiboles $n(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$) où ils partagent trois oxygènes (Fig. 4d).

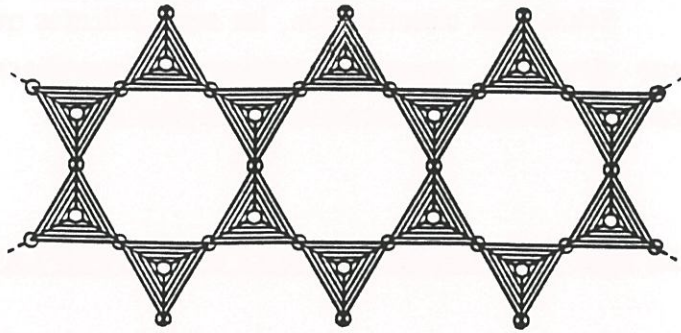
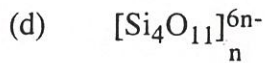
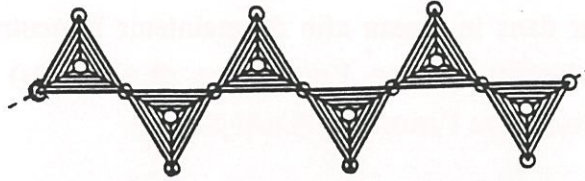
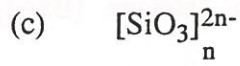
C) En ce qui concerne le groupe C, les silicates correspondant ou phyllosilicates (du grec phyllo: feuille), les tétraèdres (SiO_4 (ou AlO_4) s'agencent selon des plans infinis en mettant en commun trois atomes d'oxygène (polyanions de formule $n(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$) (Fig. 4e). De tels plans sont chargés négativement (charges portées par les atomes d'oxygène non partagés). Ils ont tendance à prendre des environnements différents selon la face envisagée. Le côté le plus négatif se lie à des ions fortement chargés et/ou de petite taille (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+). Ces contraintes induisent la formation de doubles feuillets composés de deux plans anioniques, entre lesquels est localisé un plan d'atomes d'aluminium ou de magnésium. Ces doubles feuillets se rencontrent dans la structure des micas, des chlorites ou des montmorillonites.

D) Le quatrième et dernier groupe des silicates naturels, appelé groupe D (tectosilicates, du grec tectonia: cadre, charpente), est caractérisé par un assemblage de tétraèdres (SiO_4), selon les trois directions de l'espace constituant ainsi un réseau tridimensionnel où chaque oxygène est commun à deux groupements (SiO_4).

Groupe A



Groupe B



Groupe C

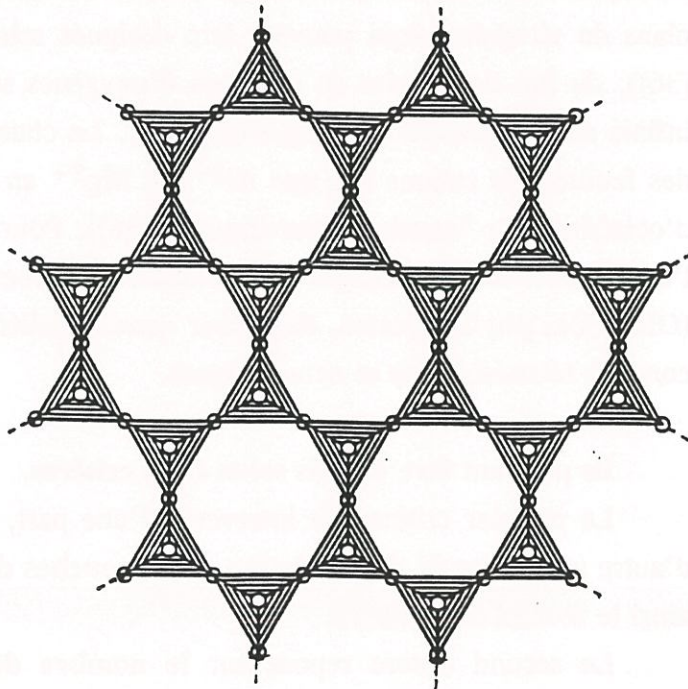
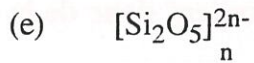


Fig. 4 : Schéma de la structure des anions dans les silicates des groupes A, B, C.

○ représente les atomes d'oxygène situés aux sommets du tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$.
 Dans ces schémas toutes les bases des tétraèdres sont dans le plan de la feuille
 et leurs sommets tous du même côté.

Parmi les exemples les plus significatifs, citons les diverses variétés de la silice SiO_2 : cristoballite, quartz, tridymite. De plus, si les atomes d'aluminium (Al^{3+}) remplacent partiellement ceux de silicium (Si^{4+}) en site tétraédrique, des cations comme le potassium (K^+), le sodium (Na^+) ou certains alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) peuvent s'insérer dans le réseau afin de maintenir la neutralité électrique. C'est notamment le cas des feldspaths comme l'orthoclase ($\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou la celciane ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ou l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Selon cette classification, **les seuls silicates qui pourraient être considérés, de part leur structure, comme matériaux d'interphase entre fibres et matrice dans un matériau composite, seraient les phyllosilicates.**

III) LES PHYLLOSILICATES : SILICATES LAMELLAIRES.

Ces composés sont des membres du **groupe C** dans la classification décrite précédemment. Du fait de l'arrangement bidimensionnel des tétraèdres (SiO_4 ou AlO_4), les plans de tétraèdres (qui peuvent être désignés selon Pauling par "couches tétraédriques" [36]), du fait de la mise en commun d'oxygènes se comportent comme des macro-anions infinis de composition chimique $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. La charge formelle -2 est alors compensée par des feuillets de cations tels que Al^{3+} ou Mg^{2+} en coordinence 6, formant ainsi des plans d'octaèdres (ou "couches octaédriques" [36]). Pour chaque cations appartenant à celles-ci, l'environnement octaédrique est constitué d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyles (OH^-). **Ces phyllosilicates, dans leur quasi totalité, résultent donc de la combinaison de couches tétraédriques et octaédriques.**

Ils peuvent être définis selon trois critères.

Le premier critère fait intervenir d'une part, **le nombre de couches de tétraèdres**, d'autre part **le mode d'association entre couches de tétraèdres et d'octaèdres** constituant ainsi le feuillet élémentaire.

Le second critère repose sur **le nombre de cations contenus dans les couches d'octaèdres**, on distingue les phyllosilicates à couches dioctaédriques (où 2 sites octaédriques sur 3 disponibles sont occupés) et ceux à couches trioctaédriques (où tous les sites octaédriques sont occupés).

Ces deux critères caractérisent les propriétés fondamentales du feuillet élémentaire. Celui-ci peut être électriquement neutre ou posséder une charge négative, et alors se comporter

formellement comme un anion. Dans ce cas, des ions positifs (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ou hydroxonium H_3O^+) assurent la neutralité électrique au travers de l'insertion inter-feuillets.

Le troisième critère concernant la définition et la classification des phyllosilicates, repose sur **le mode et la diversité d'empilement des groupes de feuillets** (possibilité de liaisons faibles entre les feuillets et les cations compensateurs de charge).

C'est à partir du premier critère basé sur le caractère structural du feuillet élémentaire, qu'il est possible de répartir les phyllosilicates selon 3 groupes principaux.

III-1) 1er groupe : les phyllosilicates 1:1 ou T-O.

Le feuillet le plus simple résulte de l'association d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres, d'où la dénomination 1:1 ou T-O. On le désigne également par "groupe à 7Å", soulignant ainsi l'ordre de grandeur de l'épaisseur du feuillet élémentaire. Par exemple, citons la kaolinite de formulation générale $Al_2Si_2O_5(OH)_2$ de type "dioctaédrique", ou la serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ "trioctaédrique". Une projection de ces phyllosilicates 1:1 perpendiculaire au plan du feuillet est représentée à la figure 5.

III-2) 2ème groupe : les phyllosilicates 2:1 ou T-O-T.

Le feuillet élémentaire est alors constitué de 2 couches de tétraèdres (de même composition) entre lesquelles se trouve une couche d'octaèdres. Dans ce cas, on peut désigner ces matériaux par l'appellation "groupe à 10 Å", soulignant ainsi l'épaisseur du feuillet. Celui-ci peut être neutre, comme dans le cas de la pyrophyllite (formulation générale $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) qui est "dioctaédrique", ou le talc (formule brute $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) "trioctaédrique". Ces deux types de phyllosilicates sont donnés en projection sur un plan perpendiculaire au feuillet à la figure 6. L'espace interfeuillet étant vide et les feuillets faiblement liés entre-eux (liaisons de Van der Waals), ce type de matériau peut aisément se cliver.

Le feuillet élémentaire peut aussi être chargé négativement, comme pour les micas. Dans ce cas, la neutralité électrique est conservée par l'insertion entre les feuillets de cations dit compensateurs de charge, tels que le potassium (K^+), le sodium (Na^+) ou des alcalino-terreux (Ca^{2+} , Si^{2+} , Ba^{2+}).

Les micas présentant une très grande diversité au niveau de la composition chimique, nous retiendrons comme exemples les plus significatifs : la muscovite de formulation

générale $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ et la phlogopite $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$. Une projection de ce type de phyllosilicate 2:1 sur un plan perpendiculaire aux feuillets est représentée à la figure 7. Une vue tridimensionnelle des polyèdres (tétraèdres et octaèdres) de coordinations d'un mica trioctaédrique, est proposée à la figure 9. Ces schémas soulignent que les feuillets T-O-T sont liés entre eux par des atomes de potassium K^+ . Etant donné la faible valeur de l'énergie de la liaison K-O, ces micas peuvent facilement se cliver selon le plan des feuillets. Une représentation beaucoup plus schématique des micas (et plus généralement des phyllosilicates 2:1) est proposée à la figure 10 (faisant apparaître uniquement les plans des feuillets ainsi que leur composition).

III-3) 3ème groupe : les phyllosilicates 2:1:1 ou T-O-T-O'.

Le feuillet élémentaire est formé de deux couches de tétraèdres incluant une couche d'octaèdres de composition différente de la précédente, d'où la dénomination 2:1:1 ou T-O-T-O'. La couche d'octaèdres O', insérée entre les feuillets, est de type brucite $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x-}$. C'est le cas des chlorites comme le clinochlore de formulation générale $Mg_5Al(OH)_{12}$, $(Mg_5Al)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$, caractérisés par l'épaisseur du feuillet, d'où le nom de "groupe à 14 Å". Une projection sur le plan perpendiculaire aux feuillets est représentée à la figure 8.

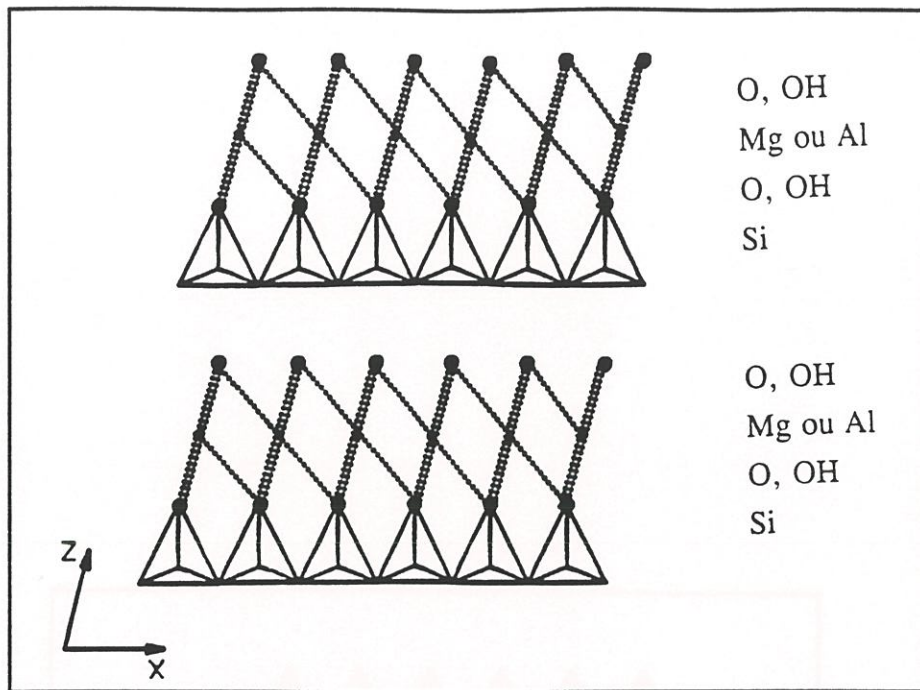


Fig. 5 : Projection perpendiculaire au plan des feuillets d'un phyllosilicate 1:1 (kaolinite $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou serpentine $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

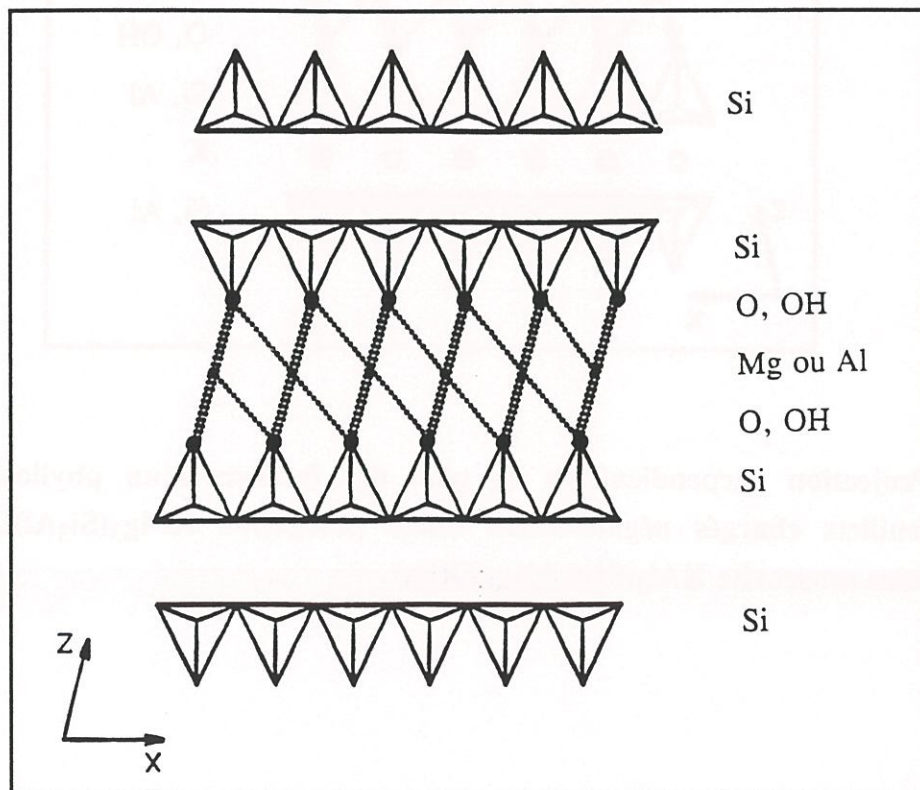


Fig. 6 : Projection perpendiculaire au plan des feuillets d'un phyllosilicate 2:1 à feuillets neutres (pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ou talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

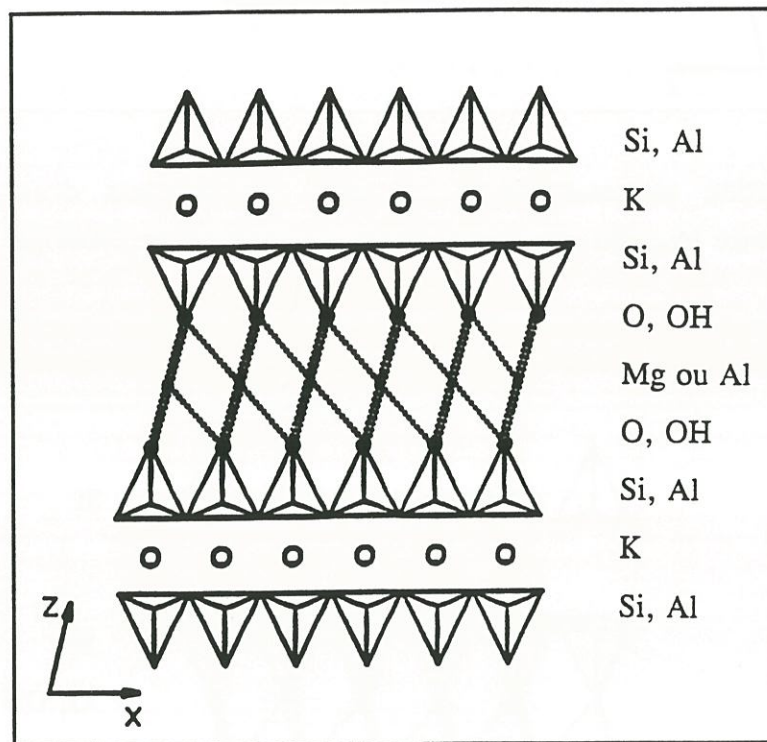


Fig. 7 : Projection perpendiculaire au plan des feuillets d'un phyllosilicate 2:1 à feuillets chargés négativement (mica phlogopite $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ou mica muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

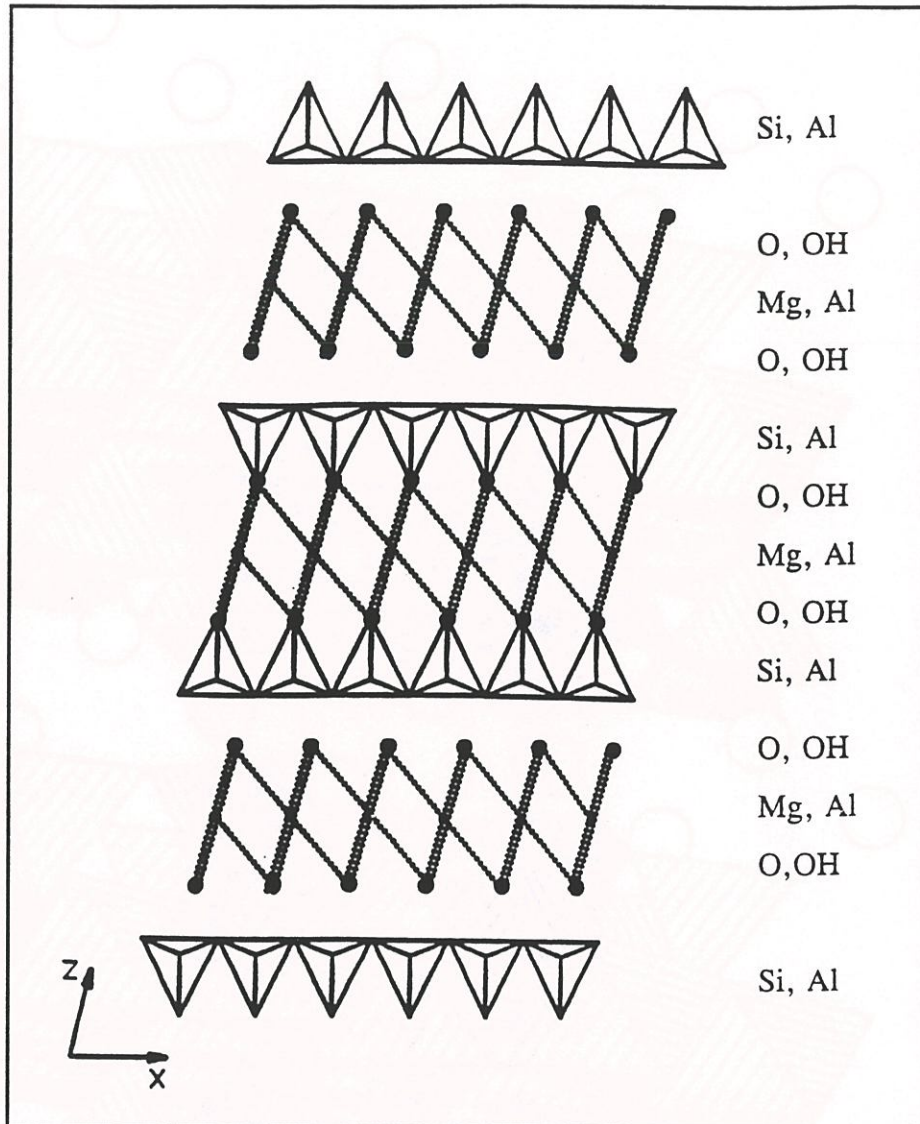


Fig. 8 : Projection perpendiculaire au plan des feuillets d'un phyllosilicate 2:1:1 (chlorite : chlinochlore $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{OH})_{12}, \text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$).

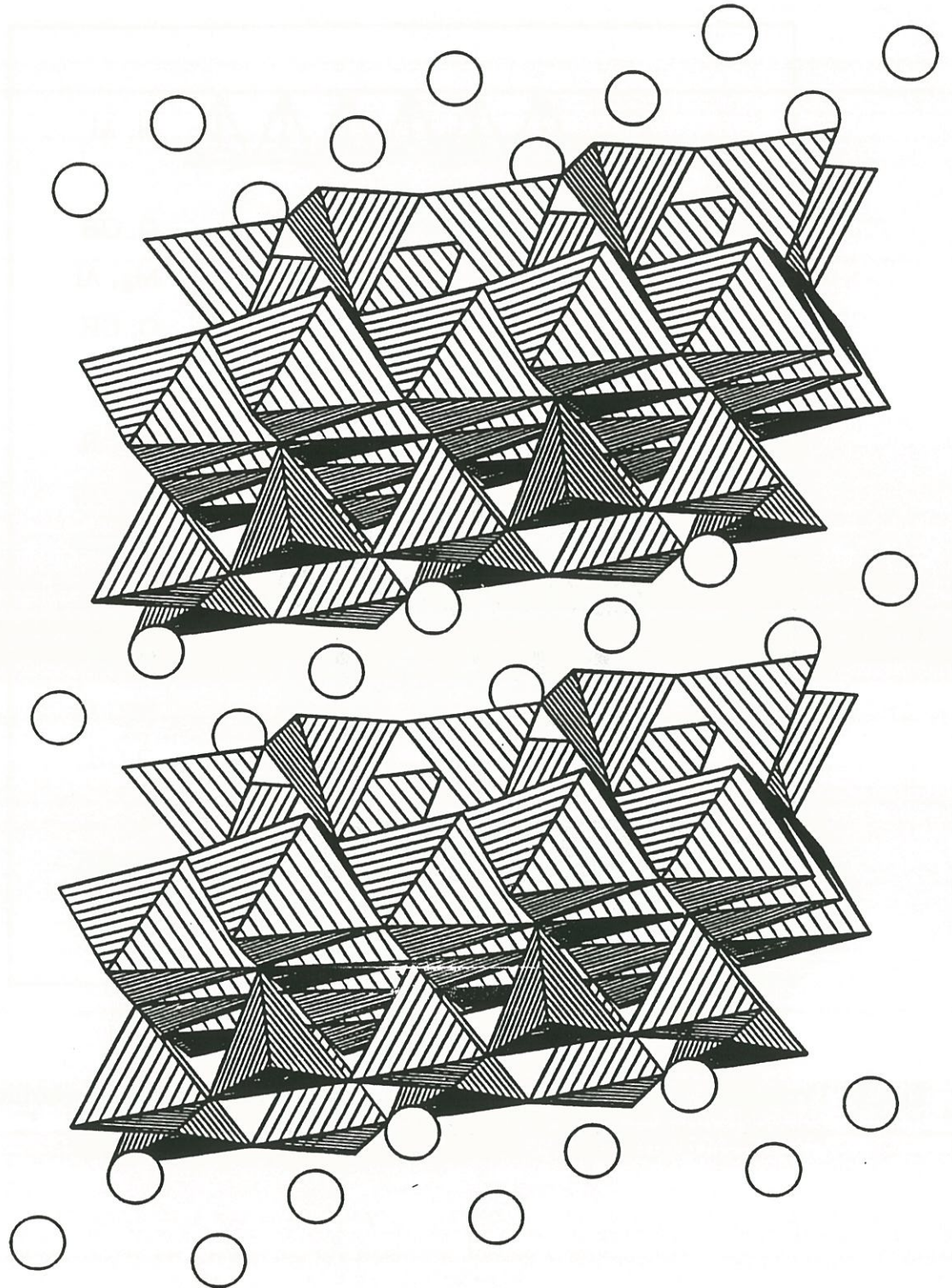


Fig. 9 : Représentation des polyèdres de coordination (tétraèdres, octaèdres) au sein d'un phyllosilicate 2:1 à feuilletés chargés négativement (mica).

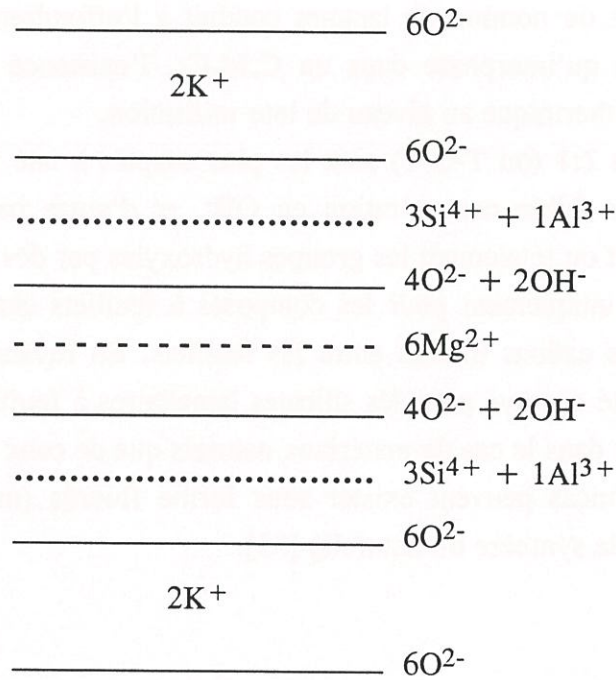
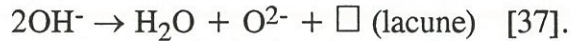


Fig. 10 : Représentation schématique du mica phlogopite $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$.

- — — — — représente la couche d'octaèdres
- représente la couche de tétraèdres
- $2K^+$ représente les éléments interfeuilletés

La plupart des phyllosilicates renferment au sein de leur réseau des groupes hydroxyles (OH^-) qui sont à l'origine de leur décomposition thermique. Celle-ci s'opère avec une perte d'eau vers $500-700^\circ\text{C}$ et peut être schématisée par la réaction suivante :



Selon cette réaction, deux groupes OH^- sont remplacés par un atome d'oxygène (O^{2-}) et une lacune. L'accroissement du nombre de lacunes conduit à l'effondrement du réseau. Pour une application en tant qu'interphase dans un C.M.C., l'existence de ces groupes OH^- constitue une limitation thermique au niveau de leur utilisation.

Les phyllosilicates 2:1 (ou T-O-T) sont les plus adaptés à une telle utilisation par le fait d'une part, de leur faible concentration en OH^- , et d'autre part de leur possibilité d'échanger partiellement ou totalement les groupes hydroxyles par des atomes de fluor [38]. Cet échange s'observe uniquement pour les composés à feuillets chargés négativement et compensés par des gros cations insérés entre les feuillets. En revanche, le remplacement $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ n'a jamais été observé pour les silicates lamellaires à feuillets neutre (comme le talc, pyrophyllite)., tant dans le cas de matériaux naturels que de ceux de synthèse [35].

Ainsi, seuls les micas peuvent exister sous forme fluorés (micas de synthèse) ou hydroxyfluorée (micas de synthèse ou naturels) [35].

IV) LES MICAS.

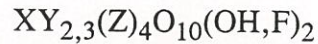
IV-1) Généralités.

Les micas sont abondants dans les roches éruptives et métamorphiques, ainsi que dans celles de type sédimentaire où ils peuvent intervenir comme constituants essentiels des argiles. Ils présentent tous un caractère physique commun qui les font reconnaître aisément : un clivage selon les plans des feuillets. Leur structure cristalline est en général monoclinique et possède un plan de symétrie perpendiculaire à la direction de clivage. Du fait de leur parenté structurale étroite, on retrouve dans tous les micas des paramètres cristallins voisins.

Maugin [39], en 1925, au travers d'une étude par diffraction des rayons X a déterminé, pour un grand nombre de micas de composition chimique variée, les paramètres cristallins, le groupe de symétrie et la densité. Il a montré que le motif cristallin très variable d'un mica à l'autre possède toujours un nombre total d'atomes de fluor et d'oxygène égal à 12.

Le schéma de la structure atomique des micas a été proposé par Pauling dès 1930 [36] et précisé par Jackson et West [40] pour la muscovite de structure monoclinique ($a = 5,19 \text{ \AA}$, $b = 9,04 \text{ \AA}$, $c = 20,08 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 30'$). Sa densité est voisine de 2,80 ; le nombre de groupements formulaires est de 4.

La composition chimique de tous ces matériaux isostructuraux se traduit par la formule générale:



avec pour X, Y et Z les éléments suivants :

X = K, Na, Ca, Ba, Rb, Cs,

Y = Al, Mg, Fe, Li, Mn, Cr, Ti,

Z = Si, Al, Fe, Ti, B.

Les micas se groupent en 2 classes : ceux dioctaédriques pour lesquels le nombre des ions Y est égal à 2, ceux trioctaédriques pour lesquels il est de 3.

Dans chacune des classes, on peut ranger ces phyllosilicates suivant le nombre d'atomes de silicium intervenant dans la formule chimique. Ils sont alors dénommés tétra-, tri-, di- ou monosiliciques. Il en découle une très grande variété à laquelle les minéralogistes ont donné différents noms dont quelques uns sont cités, suivis de leur formule brute au Tableau II.

Nom	Formule brute
Paragonite	$K_2Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$
Muscovite	$KAl_3(OH)_2Si_3O_{10}$
Phlogopite	$Mg_3(OH)_2Si_3O_{10}$
Annite	$KFe_3(OH)_2Si_3O_{10}$
Montmorillonite	$(Ca,Na)Al_3(OH)_2Si_3O_{10}$
Biotite	$K(Mg,Fe)_3(OH)_2Si_3O_{10}$
Staurolite	$Al_3(OH)_2Si_3O_{10}$

Micas dioctaédriques	
Leucophyllite	$\text{KAlMgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Celadonite	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Paragonite	$\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Margarite	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Micas trioctaédriques	
Taeniolite	$\text{K}(\text{LiMg}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$
Polyolithionite	$\text{K}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Lépidolites	$\text{K}(\text{Li}_{3+x/2}\text{Al}_{3-x/2})\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Zinwaldite	$\text{K}(\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Al})(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Annite	$\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Xanthophyllite	$\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_3\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2$
Biotites	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{2+x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{1-x}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-x}$ $\text{Si}_{2+x}\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$

Tableau II: Exemples de micas di- et tri-octaédriques.

IV-2) Synthèse des micas.

La synthèse des micas fluorés se réalise par voie sèche, celle des micas hydroxylés par traitement hydrothermal.

IV-2-1) Synthèse par voie sèche.

Les micas fluorés sont les plus utilisés dans l'industrie du fait de leur grande facilité de mise en oeuvre à la pression atmosphérique. Déjà, en 1887, Hautefeuille et Péan de Saint-Gille [35] signalent l'obtention à 1000°C, à la pression atmosphérique d'un mica très ferrugineux à partir d'oxydes et de fluosilicate de potassium. Les premières tentatives industrielles ont été réalisées en Allemagne dès 1918 [41], en Russie dès 1939 [42, 43], aux Etats-Unis [44, 45], au Japon [46, 47].

Les synthèses de ces micas consistent à porter des mélanges d'oxydes et de fluorures pendant quelques minutes à l'état fondu, la cristallisation s'opérant lors du refroidissement. Comme les températures utilisées peuvent atteindre 1400°C, une difficulté majeure, lors de la synthèse, est d'entraver la perte en fluorures très volatiles. Yamzin et Peizerzon [48] utilisent, pour préparer le mica fluorophlogopite ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$), le mélange $\text{KF}-0,5\text{MgF}_2-2,5\text{MgO}-3\text{SiO}_2-0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ porté à 1380°C, puis refroidi lentement; la cristallisation se produit dès 1340°C. Dans le cas de la taeniolite $\text{K}(\text{LiMg}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, les réactifs $\text{KF}-\text{LiF}-2\text{MgO}-4\text{SiO}_2$ sont amenés à une température de 1210°C, la cristallisation ayant lieu à 1185°C lors du refroidissement lent. Certains auteurs (Salama [49] et Radonjic [50]), ont étudié l'état de cristallisation des micas fluorés en fonction de la concentration de fluor mise en oeuvre lors de la synthèse. Ils en ont conclu que le fluor favorisait la cristallisation de ces micas et jouait le rôle d'agent de nucléation.

IV-2-2) Synthèse par voie hydrothermale.

Les synthèses de micas hydroxylés dans les conditions hydrothermales nécessitent des expériences longues et un matériel onéreux, du fait de l'utilisation du paramètre pression. Cette méthode permet cependant d'obtenir des phyllosilicates bien cristallisés. Les réactions sont effectuées en milieu basique à $\text{pH} > 7$.

Dans l'étude du système $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Yoder et Eugster [51] ont reproduit la muscovite et établi son domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression. Ce composé est stable dans un domaine limité par une courbe passant par les points 625°C-35 MPa, 665°C-105 MPa et 715°C-210 MPa (Fig. 11). Gruner [52,53] a obtenu ce même mica à 400°C à partir de solutions de KCl , SiO_2 et de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

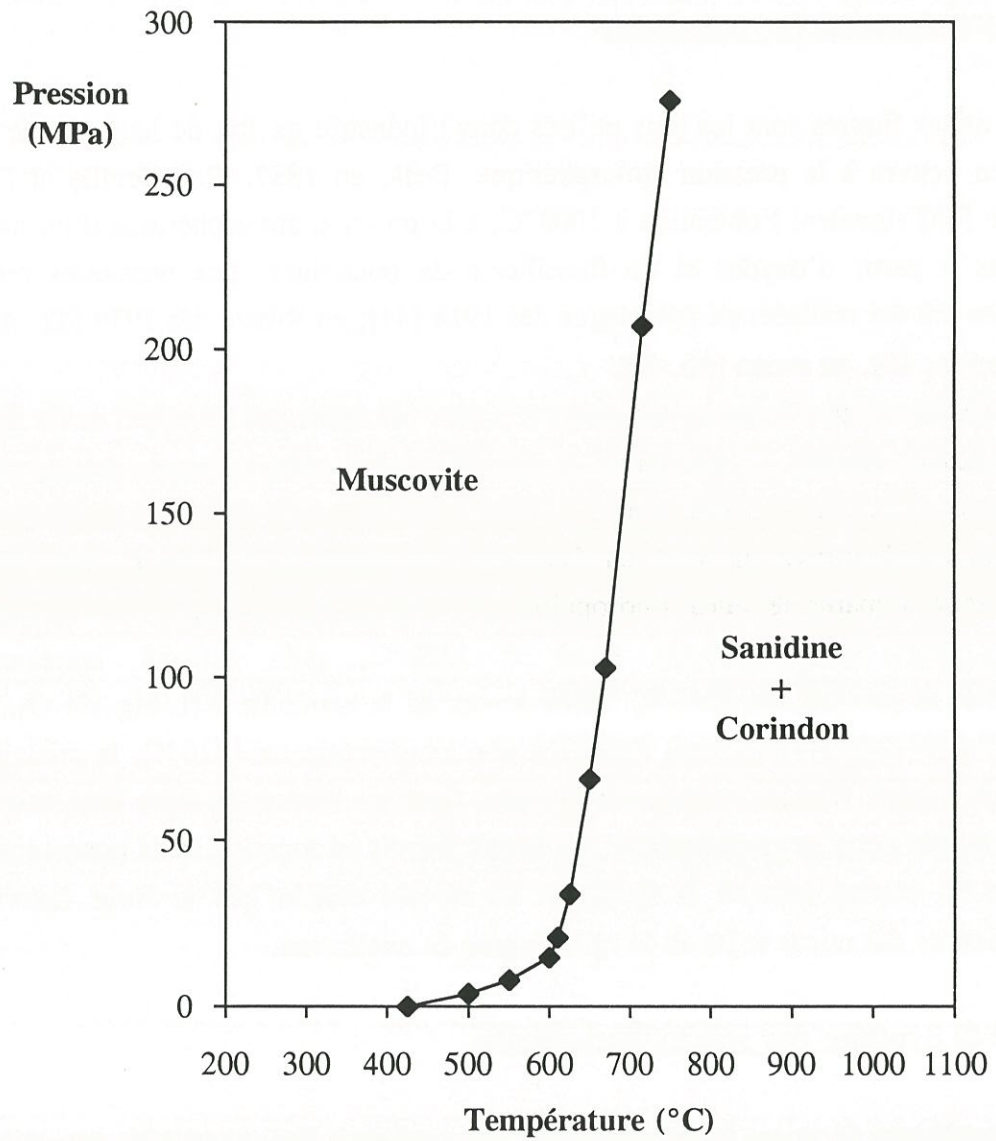


Fig. 11 : Domaine de stabilité de la muscovite d'après Yoder et Euster [51].

Le mica phlogopite hydroxylé a été synthétisé en milieu aqueux par Yoder et Eugster [51], dans un large intervalle de températures et de pressions, à partir de mélanges d'oxydes ou de phases vitreuses. Ils ont établi des conditions optimales de stabilité à 950°C et 100 MPa.

La synthèse hydrothermale de la biotite a été obtenue à 680°C sous une pression de 400 MPa, par Michel-Levi et al. [54], et à 580°C sous une pression de 75 MPa par Veres et al. [54].

Plus récemment, Joly et al. (1991) [56] ont proposé un procédé de préparation des phyllosilicates 2:1 à partir de mélanges réactionnels constitués de silice, d'alumine, de fluorure de lithium, d'acide fluoridrique en solution aqueuse à pH inférieur à 9, chauffés dans une autoclave à des températures comprises entre 160 et 270°C.

D'autres méthodes de synthèse des micas ont pu également être mises en oeuvre. Afin d'appliquer le mica fluorophlogopite $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$ en tant qu'interphase dans un matériau composite, Beall et al. ont développé une voie sol-gel à base d'alcoolates en vue d'imprégnation de monofilaments d'alumine ou de carbure de silicium [57]. Ceux-ci ont été ensuite noyés dans une matrice céramique en vue de modéliser un composite fibre oxyde/interphase mica/matrice oxyde et d'étudier notamment :

- (i) la compatibilité chimique entre le mica et les oxydes,
- (ii) l'aptitude du mica à dévier des microfissurations [58].

Les micas fluorés sont des matériaux qui présentent les caractéristiques essentielles pour être utilisés comme matériaux d'interphase dans les matériaux composites

Il se trouve que la présence du fluor au sein des micas a pour effet d'augmenter la température de décomposition [59], la liaison chimique M-F étant plus forte que M-OH (M = Al, Mg, Fe). Il apparaît cependant qu'au sein d'une interphase entre fibres et matrice, le fluor s'avère être peu stable du fait du départ d'espèces volatiles (par exemple SiF_4) à des températures moyennes. De plus, lors d'une synthèse par voie sol-gel, le taux de fluor est mal contrôlé, ce qui engendre la formation de phases secondaires.

Afin d'obtenir des matériaux de plus haute tenue thermique que les micas hydroxylés et ne contenant pas d'espèces volatiles tels que ceux fluorés, **nous avons développé une nouvelle famille de composés lamellaires uniquement oxygénés**. Le remplacement des groupes OH^- (ou F^-) par des atomes d'oxygène O^{2-} est envisageable du fait de la taille sensiblement identique de chacun de ces ions :

$$r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA} ; r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA} ; r_{\text{OH}^-} = 1,32 \text{ \AA} \text{ (d'après Shannon).}$$

La substitution $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (ou $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$), doit en outre s'accompagner d'une substitution cationique $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ à l'intérieur des feuillets dans les sites octaédriques et/ou tétraédriques.

Cette démarche conduit à un nouveau matériau isostructural d'un phyllosilicate 2:1 (mica) et ne contenant que des atomes d'oxygène comme anions. Il peut être défini comme un composé "tout oxyde". Afin de simplifier sa dénomination, nous lui avons attribué le nom de **PHYLLOSILOXYDE** (du grec phyllo: feuille, contenant du silicium et tout oxyde).

V) LES PHYLLOSILOXYDES.

Ce sont des matériaux de synthèse n'existant pas à l'état naturel et qui ont été conçus dans le cadre du présent travail, pour une application bien définie de matériau d'interphase dans les C.M.C..

L'idée de remplacer des groupes hydroxylés OH^- au sein d'un réseau de type mica par des atomes d'oxygènes O^{2-} et des atomes M^{2+} (ou N^{3+}) par M^{3+} (ou N^{4+}) est venue après une étude portant sur la substitution $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ au sein d'hydroxysilicates 2:1, comme le talc ou la pyrophyllite. Le feuillet de ces derniers est neutre. Il n'y a donc pas de cations compensateurs de charge entre les couches. Insérer du fluor dans ces réseaux s'est avéré difficile, voire impossible.

En revanche, dans le cas d'un mica qui possède des couches de gros cations (K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ ...) intercalés entre les feuillets chargés négativement, ce remplacement est possible. Ces cations, en plus de leur rôle de compensateur de charge pour conserver la neutralité électrique, ont un effet sur la stabilisation des structures dans lesquelles les groupes hydroxyles sont remplacés par des atomes de fluor.

Les groupes OH^- et les atomes F^- possèdent un environnement électronique de nature différente. L'hydrogène est électropositif par rapport à l'oxygène ou au fluor. Des liaisons de type hydrogène peuvent exister dans le talc ou la pyrophyllite entre l'hydrogène et l'oxygène du feuillet supérieur. Si ces réseaux contenaient des atomes de fluor, les liaisons hydrogènes d'une part seraient rompues, et d'autre part laisseraient la place à de fortes répulsions qui engendreraient la déstabilisation de la structure. En revanche, dans les micas, les atomes de fluor très électronégatifs sont attirés par les atomes de potassium en vis-à-vis. La structure s'en trouve stabilisée.

Les atomes d'oxygène O^{2-} étant isoélectroniques des atomes de fluor F^- , le remplacement $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (ou $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) a pu être uniquement envisagé au sein des réseaux des micas. Les charges négatives supplémentaires apportées lors de ce type de substitution

sont compensées par le remplacement des cations intrafeuilletés en sites tétraédriques et octaédriques par des cations plus chargés.

De nouvelles compositions ont pu ainsi être mises en évidence, soit en partant directement des micas, soit en effectuant des substitutions cationiques au sein de réseaux des phyllosiloxydes déjà conçus tout en respectant la charge (neutralité électrique) et la taille des éléments (occupation des sites tétraédriques, octaédriques ou prismatiques à base hexagonale - interfeuillet -).

VI) OBJECTIFS ET CONTENU DU PRESENT MEMOIRE.

La présente étude s'inscrit dans le cadre de recherches menées en collaboration entre deux laboratoires : l'**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux** (UPR-9048, ex-L.C.S. du CNRS) et le **Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux** (UMR-47 unité mixte C.N.R.S.-S.E.P.-U.B.I). Le thème de recherche consistait, dans une première partie, à **mettre au point un matériau original dérivé d'un silicate (phyllosiloxyde) ayant toutes les caractéristiques d'un bon matériau d'interphase**, et dans une deuxième partie, d'**étudier ce matériau dans un composite à matrice céramique, vitreuse ou vitro-céramique.**

Les phyllosiloxydes s'ajoutent donc à la liste des matériaux utilisés pour contrôler la déliaison fibre/matrice dans un C.M.C.. On connaît très bien l'utilisation du carbone turbostratique dans les composites SiC-SiC ou fibre SiC/matrice vitreuse ou vitro-céramique. Plus récemment, le nitrure de bore de variété hexagonale a été employé dans le même type de composite montrant ainsi de sérieux avantages par rapport au carbone (meilleure résistance à l'oxydation notamment). L'évaluation d'un autre matériau lamellaire (par exemple le mica fluorophlogopite) comme interphase dans un C.M.V., a été décrite au moment où la présente étude débutait dans un brevet américain [57], puis au sein de quelques articles [58, 60, 61]. Il semblerait qu'actuellement ces premières investigations soient interrompues.

Le présent mémoire s'articule autour de deux grands chapitres.

Le **premier chapitre** montrera la méthodologie mise en oeuvre pour aboutir à cette nouvelle classe de matériaux : les phyllosiloxydes, les diverses phases synthétisées et leurs caractérisations physico-chimiques.

Le **second chapitre** traitera des études de compatibilité chimique, l'imprégnation de monofilaments par la méthode du "dip-coating" ou par barbotine, l'élaboration de multicouches et de composites à fibres SiC ou Al₂O₃ et à matrice verre.

**LISTE DES
PUBLICATIONS**

Ce travail à donné lieu à la rédaction d'un brevet et à plusieurs publications dans des ouvrages scientifiques.

P. REIG, G. DEMAZEAU and R. NASLAIN

"Synthetic Phyllosilicates and their Manufacture"

Eur. Pat. Appl., EP 608.292, 29 June 1994 (FR Appl 92/15.321, 21 Déc. 1992).

P. REIG, G. DEMAZEAU and R. NASLAIN

"A New Class of Bidimensional Oxides : The Phyllosiloxides.

à paraître dans *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*.

P. REIG, G. DEMAZEAU and R. NASLAIN

"The Phyllosiloxides : New Synthetic Lamellar Oxides Isostructural with Micas and Totally Free of OH⁻"

proposé à *Materials Processing*.

P. REIG, G. DEMAZEAU and R. NASLAIN

"Sur de nouveaux silicates lamellaires substitués au bore : les "borophyllosiloxides"

proposé à *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.

CHAPITRE I

LES PHYLLOSILOXYDES

INTRODUCTION.

Les phyllosiloxydes sont des matériaux qui ont été conçus avec un objectif bien précis : être utilisés comme interphase mécanique dans un C.M.C.. Ils sont isostructuraux des micas, le remplacement $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ s'effectuant au sein de ces réseaux et principalement au sein de ce type de silicate (phyllosilicate 2:1 à feuillets chargés négativement et compensés par des couches de potassium à l'interfeuille).

Le premier phyllosiloxyde synthétisé dérive de la phlogopite de formulation générale $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$. Par la suite, d'autres phyllosiloxydes dont la composition est issue de substitutions soit réalisées au sein d'autres phyllosilicates de type mica (muscovite, paragonite...), soit effectuées directement au sein de phyllosiloxydes, ont pu être élaborés. Dans tous les cas, les phyllosiloxydes en résultant sont de structure isotype d'un mica.

Leur synthèse fait appel successivement à deux techniques expérimentales : le **procédé sol-gel** et la **synthèse solvothermale**.

La première est utilisée pour préparer des céramiques, des verres ou des vitrocéramiques [62-64]. Elle permet d'éviter les traitements à hautes températures de micro cristallites. Cette méthode peut donner des matériaux de grande homogénéité, de grande pureté, de composition contrôlée et dont la taille des grains est très faible (submicronique). En outre, elle est développée pour infiltrer des préformes de fibres (tridimensionnelles) ou imprégner des torons de monofilaments par le sol qui donnera, après compression à chaud, des composites à matrice verre ou vitrocéramique [65].

La deuxième technique mise en oeuvre, la synthèse solvothermale, peut se définir comme une méthode d'élaboration de matériaux sous forme divisée par réaction d'un précurseur en présence d'un solvant à l'état supercritique (la température et la pression mises en oeuvre étant respectivement supérieures à T_c et P_c) [66].

Lorsque les paramètres pression et température d'un fluide atteignent leurs valeurs critiques (point c), les propriétés physiques et chimiques des phases liquide et gazeuse deviennent identiques et conservent cet état au-delà de ce point, d'où le nom de supercritique ou hypercritique. Dans le cas le plus commun, qui est celui de l'eau, les coordonnées du point critique sont les suivantes :

$$P_c = 24,1 \text{ MPa,}$$

$$T_c = 374^\circ\text{C.}$$

Pour les synthèses de phyllosiloxydes, les valeurs de la pression et de la température sont comprises entre 50 et 100 MPa et entre 600 et 800°C.

Trois modes de synthèse solvothermale sont connus [67].

(i) La **précipitation solvothermale** s'opère quand le précurseur est soluble dans le solvant, la solubilité étant essentiellement gouvernée par le paramètre pression.

(ii) La **décomposition solvothermale** a lieu dans le cas d'un précurseur insoluble dans le solvant, mais sa température de décomposition est proche de T_c .

(iii) Pour un précurseur insoluble dans le solvant et amorphe, mais dont la composition chimique est identique à celle du produit final, il est possible d'induire une **recristallisation solvothermale**.

Plusieurs techniques ont été mises en oeuvre afin de caractériser les phyllosiloxydes:

- la **diffraction des rayons X** pour confirmer leur structure isotype des phyllosilicates,

- la **spectroscopie d'absorption Infra-Rouge** afin de montrer l'absence de vibrations liées aux groupes hydroxyles, notamment dans la zone $3500-3700\text{ cm}^{-1}$,

- la **diffraction des rayons X en fonction de l'accroissement de température** et l'**analyse thermogravimétrique** afin de déterminer leur stabilité thermique,

- la **microscopie électronique**, soit à balayage afin d'évaluer la taille et la morphologie des particules, soit à transmission dans le but de confirmer la structure du matériau,

- la **résonance magnétique nucléaire** permet de compléter les caractérisations physico-chimiques des phyllosiloxydes en précisant l'environnement du silicium.

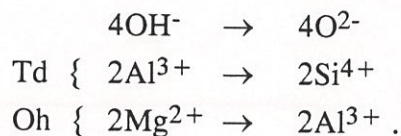
I) PREMIER EXEMPLE : LE PHYLLOSILOXYDE ISOTYPE DU MICA PHLOGOPITE.

I-1) Conception du matériau.

Le mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a été sélectionné comme structure de base. Selon la description des phyllosilicates, c'est un matériau de type 2:1. Les feuillets sont chargés négativement et compensés par des atomes de potassium K^+ . Les atomes de magnésium Mg^{2+} se placent tous en coordinence 6. Les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de silicium Si^{4+} et d'aluminium Al^{3+} selon un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 3/1$. Rappelons que la couche d'octaèdres est insérée entre deux couches de tétraèdres. Le schéma des micas en vue tridimensionnelle, (en projection et en représentation simplifiée) a déjà été donné dans le chapitre d'introduction (Fig. 7 p. 17, Fig. 9 p. 19, Fig. 10, p. 20). Nous

utiliserons, pour illustrer notre argumentation la représentation qui fait uniquement apparaître le plan des feuillets et leur composition (Fig. 12a).

En partant de la structure de type mica, un phyllosiloxyde se conçoit en remplaçant quatre groupes hydroxyles OH^- par quatre atomes d'oxygène O^{2-} . Cela conduit à un excédent de charges négatives qui vont être compensées d'une part par le remplacement dans chaque couche de tétraèdres d'un atome d'aluminium Al^{3+} par un atome de silicium Si^{4+} , d'autre part par la substitution de deux atomes Al^{3+} à deux atomes de magnésium Mg^{2+} en sites octaédriques. Ces changements au sein du réseau peuvent être illustrés de la manière suivante :



On obtient donc la structure représentée à la figure 12b. Il en résulte que ce phyllosiloxyde de formule brute $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, est constitué uniquement d'atomes de silicium dans les couches de tétraèdres, et d'atomes de magnésium et d'aluminium dans les couches constituées d'octaèdres selon le rapport $\text{Mg}/\text{Al} = 2/1$. Ce matériau est électriquement neutre et **ne contient plus de groupes hydroxyles**. Les substitutions ainsi mises en jeu respectent bien à la fois l'occupation cationique des sites (coordination) et la neutralité électrique. De par la taille des cations, les atomes de silicium ne peuvent se placer qu'en sites tétraédriques, ceux de magnésium qu'en sites octaédriques. Les atomes d'aluminium peuvent occuper indépendamment l'un ou l'autre site. Dans cet exemple bien précis, ils vont occuper les positions vacantes, en l'occurrence octaédriques.

I-2) Synthèse du matériau.

Plusieurs conditions doivent être respectées afin d'élaborer ce phyllosiloxyde :

- (i) mettre en oeuvre un milieu réactionnel en utilisant d'autres solvants que l'eau afin de minimiser la formation de groupes OH^- ,
- (ii) obtenir de très fines particules de taille homogène en vue d'imprégnation des monofilaments.

Le procédé sol-gel, en ayant recours à des solvants non-aqueux dérivés des alcools, répond aux conditions précitées. Le gel final étant amorphe, la cristallisation s'opère ensuite par le biais de la synthèse solvothermale.

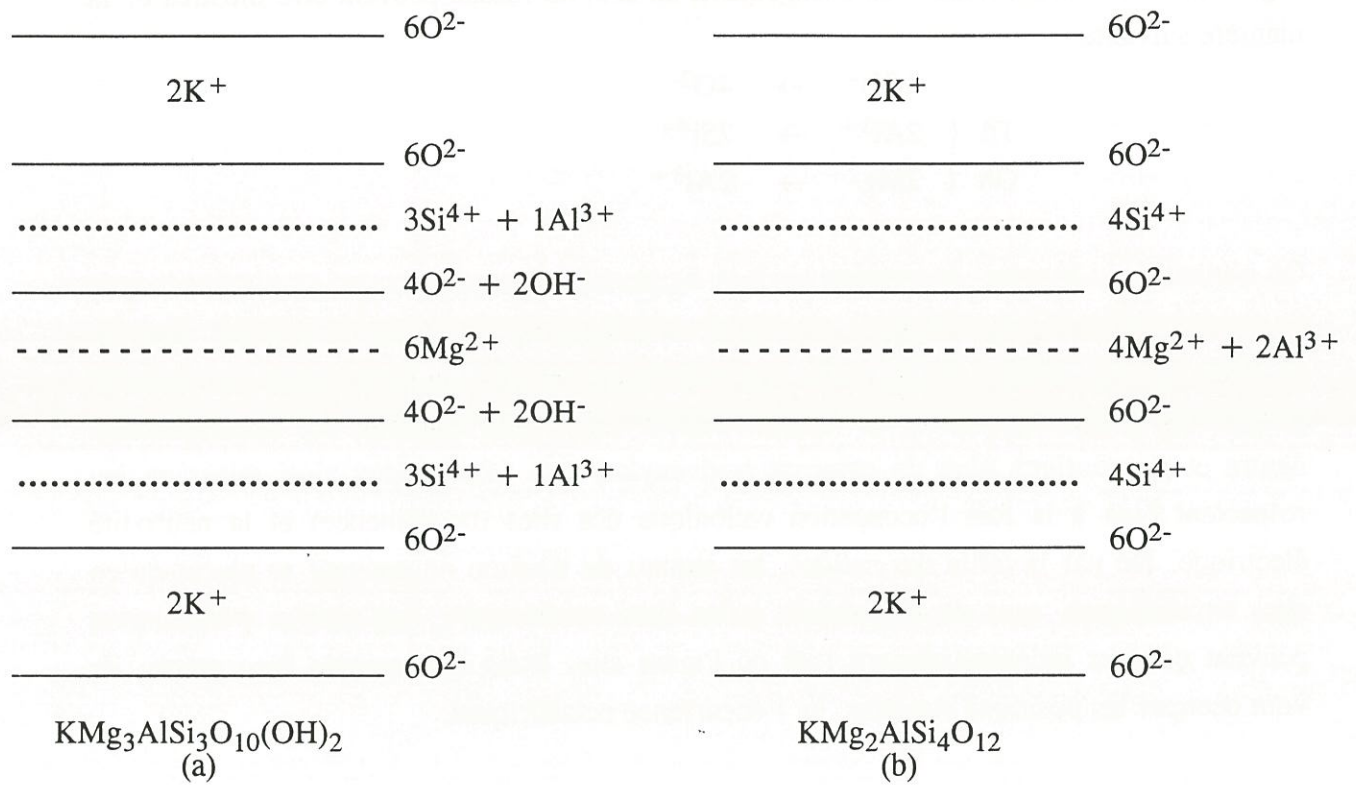


Fig. 12 : Représentation schématique d'un phyllosiloxyde (b) dont la structure dérive de celle du mica phlogopite (a).

I-2-1) Le procédé sol-gel.

I-2-1-1) Définition du procédé.

Un sol peut être défini comme une suspension colloïdale d'un solide dans un liquide (eau, alcool ou dérivé). Le sol est converti en gel soit par une augmentation de la température, soit par une modification de pH, ou encore en faisant varier la composition du milieu par addition de sels [68].

Un gel est un réseau tridimensionnel contenant un liquide interstitiel piégé. Quand le solvant est l'eau, il est possible de parler d'hydrogel, pour un alcool ou un dérivé, d'alcoogel. L'élimination du solvant conduit à un gel sec et rigide appelé xérogel. Le gel peut être amorphe, sa transformation en matériau cristallisé s'effectuant dans des conditions supercritiques par le biais de la synthèse solvothermale.

Les cations contenus dans le phyllosiloxyde apportés sous forme d'alcoolates métalliques $M(OR)_n$ (où R est une chaîne carbonée et M un métal de valence n) forment un complexe avec le solvant au moment de la dissolution.

La formation du sol se déroule en deux étapes :

- (i) l'hydrolyse qui consiste à substituer des groupes -OH à des ligandes -OR,
- (ii) la polycondensation qui permet de former des ponts M-O-M dans les trois directions de l'espace.

Ces deux étapes sont détaillées dans le cas particulier du tétraéthyl orthosilicate (T.E.O.S. de formule $Si(OC_2H_5)_4$) (Fig. 13).

Le sol est alors constitué d'édifices tridimensionnels assez gros pour se différencier de la phase liquide. Il apparaît ensuite une dispersion dont les particules acquièrent des dimensions de plusieurs dizaines ou centaines d'angströms. Ces particules sont des agglomérations d'atomes M^{n+} m fois coordonnés à des atomes d'oxygène mis partiellement en commun. Au fur et à mesure du déroulement de la réaction, la taille des particules augmente.

Lors de la conversion du sol en gel, il arrive que les liaisons entre les particules soient suffisamment importantes pour donner lieu à un réseau poreux qui finit par enrober tout le liquide intermicellaire. Le phénomène porte le nom de **gélification**.

La consistance du gel dépend de la quantité du liquide inséré au sein du réseau poreux, un gel d'apparence sèche pouvant contenir plus de 50 % de solvant résiduel.

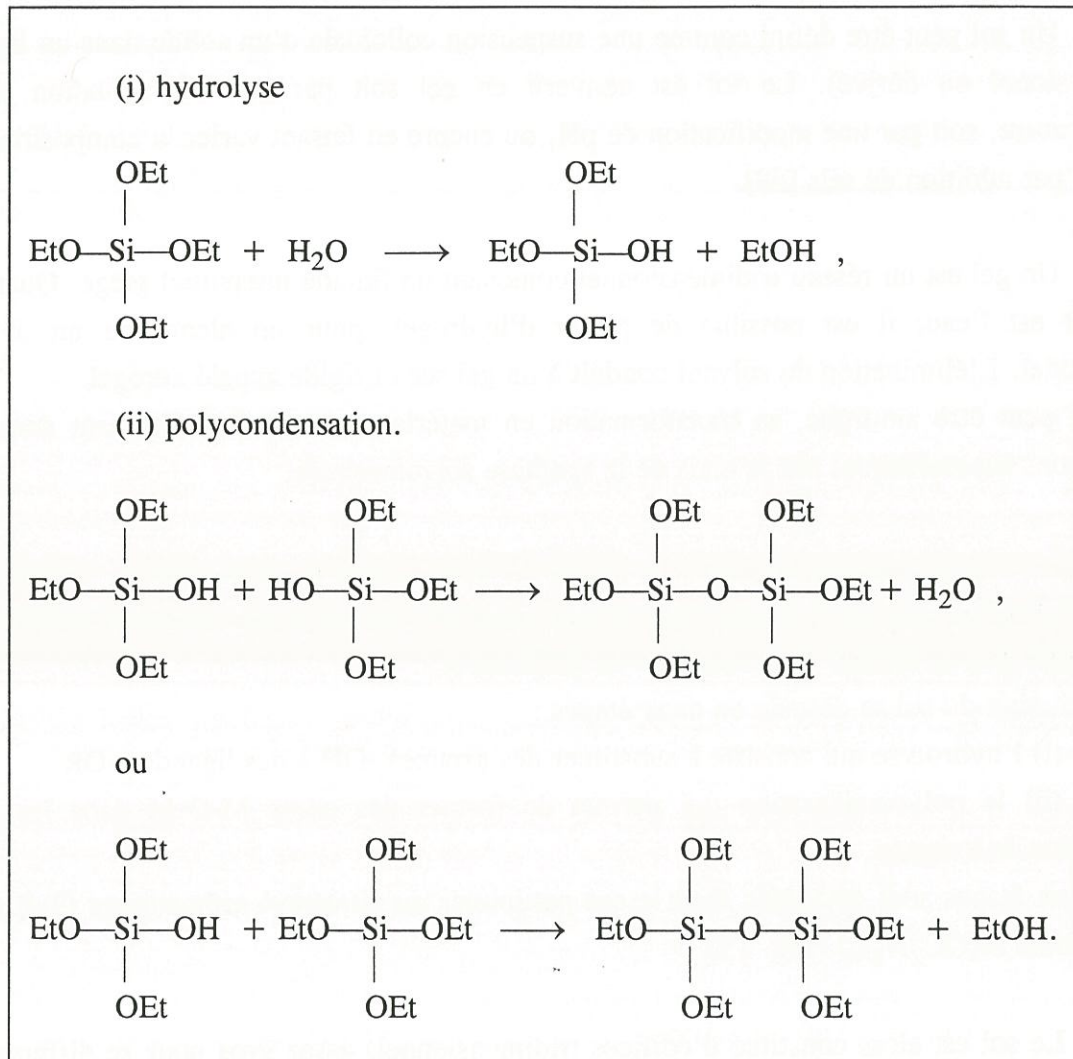


Fig. 13 : Hydrolyse (i) et polycondensation (ii) du tétraéthyl orthosilicate lors du procédé sol-gel.

I-2-1-2) Préparation du gel.

Le procédé sol-gel consiste à mélanger des alcoolates métalliques $M(OR)_n$ dans un solvant organique acidifié. Les produits de départ utilisés sont : le méthoxyde de potassium ($KOCH_3$), le tri-terbutoxyde d'aluminium ($Al(OC_4H_9)_3$), l'éthoxyde de magnésium ($Mg(OC_2H_5)_2$) et enfin le tétraéthyl-orthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$). Ils forment des complexes lors de la dissolution dans le 2-méthoxyéthanol ($CH_3-O-CH_2-CH_2OH$). Ce solvant a été utilisé du fait de sa température d'ébullition assez élevée (e.g. $\approx 125^\circ C$) par rapport à celle d'autres solvants organiques (e.g. $\approx 79^\circ C$ pour de l'éthanol). D'autre part, la mise en solution des alcoolates se trouve être favorisée dans le solvant sélectionné. Il est de ce fait fréquemment mis en oeuvre dans ce type de réaction sol-gel [57].

La solution est mise au reflux, sous courant d'azote à $80^\circ C$. L'ajout de 5 à 10 % massique d'acide nitrique (HNO_3 pris à 65 % de pureté) favorise la dissolution des alcoolates, initie les réactions d'hydrolyse de ces derniers (par la présence de 35 % d'eau), et permet de se placer dans un domaine de pH acide. Des mesures de pH indiquent une valeur très faible (i.e. ≈ 0) montrant l'absence de groupes OH^- en solution.

Après 15 à 20 min. de reflux, un sol jaune clair et translucide est obtenu.

Le courant d'azote évite de violentes réactions au contact de l'oxygène de l'air entre le solvant et l'acide nitrique. L'appareillage expérimental utilisé est schématisé à la figure 14. La gélification s'opère par élévation de la température dans un creuset en alumine à $150^\circ C$ durant 1h, les résidus organiques et les nitrates se volatilisent, donnant alors un produit d'aspect sec.

La composition de ce précurseur est bien sûr celle du matériau ciblé soit : $KMg_2AlSi_4O_{12}$.

La figure 15 reprend l'ensemble du procédé sol-gel.

I-2-1-3) Caractérisation du gel.

La diffraction des rayons X montre que le gel est amorphe. Le spectre donné à la figure 16 ne présente aucun pic de diffraction significatif d'un ordre atomique à longue distance. Le réseau est désorganisé comme dans le cas des verres.

Une analyse thermogravimétrique illustrée à la figure 17, permet de déceler d'importantes pertes de masse de l'ordre de 60 % liées à la présence au sein du gel de résidus organiques. Ces pertes sont successivement observées entre 20 et $200^\circ C$ et peuvent être attribuées, d'une part, à la vaporisation du solvant de départ (2-méthoxy-éthanol dont la température d'ébullition est de $125^\circ C$), d'autre part, à divers alcools recombinaés à partir des alcoolates (éthanol, méthanol, butanol), lors de l'étape d'hydrolyse.

Au-delà de 300°C, aucune perte de masse n'est observée sur la courbe d'A.T.G..

La spectroscopie d'absorption infra-rouge permet de vérifier l'existence de résidus organiques au sein du gel. Cette technique de caractérisation sera décrite ultérieurement, car elle est utilisée pour détecter les groupes OH⁻ dans un solide. Dans le cas du gel, il est possible de retrouver des bandes d'absorption très larges liées aux vibrations Si-O-Si ($\nu \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). En outre, d'autres bandes d'absorption peuvent être attribuées à la présence de composés organiques ($\nu(\text{OH}^-)$ pour les alcools à 3400 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ et $\delta(\text{OH}^-)$ pour les alcools à 1400 cm^{-1} -bande d'absorption très fine qui pourrait également être attribuée aux vibrations liées à des groupes NO₃⁻ résiduels-) (Fig. 18).

Des étapes de calcination du gel précurseur du phyllosiloxyde à différentes températures (700, 800, 900°C), durant des temps compris entre 1h et 5h, sous air à la pression atmosphérique, suivies d'analyses par diffraction des rayons X, montrent que le produit demeure amorphe (Fig. 19a). Pour des températures plus importantes (1000, 1100, 1200°C), un début de cristallisation s'opère (Fig. 19 b et 19c).

Les phases identifiées sur le spectre après calcinations à 1000 ou 1100°C ne peuvent pas être indexées dans un réseau isotype d'un mica, mais comme un mélange d'enstatite (MgSiO₃) et de forstérite (Mg₂SiO₄) (Fig. 19b). Après un traitement thermique à 1200°C, le mélange de phases obtenues est constitué de mullite (2Al₂O₃-SiO₂) et de forstérite (Mg₂SiO₄) (Fig. 19c).

Il est à remarquer que, le potassium n'intervient dans aucune de ces phases. Etant donné que c'est l'élément le plus thermiquement instable parmi les quatre contenus dans le silicate (K, Si, Al, Mg), il est possible qu'il se volatilise sous la forme d'oxyde.

Il en résulte qu'il n'est pas possible de préparer un phyllosiloxyde à pression atmosphérique. Convertir le gel de composition KMg₂AlSi₄O₁₂ en matériau tout oxygéné et bidimensionnel, ne peut donc s'effectuer qu'en utilisant l'autre paramètre thermodynamique : **la pression.**

La synthèse solvothermale dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures apparaît comme la technique la plus appropriée afin de cristalliser le gel en phyllosiloxyde.

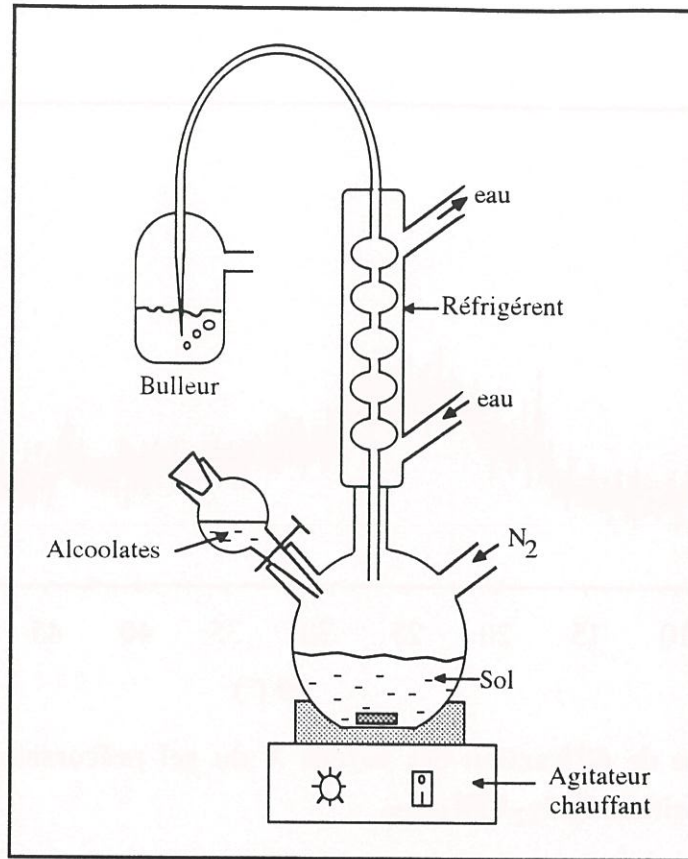


Fig. 14 : Représentation de l'appareillage utilisé pour la réaction sol-gel.

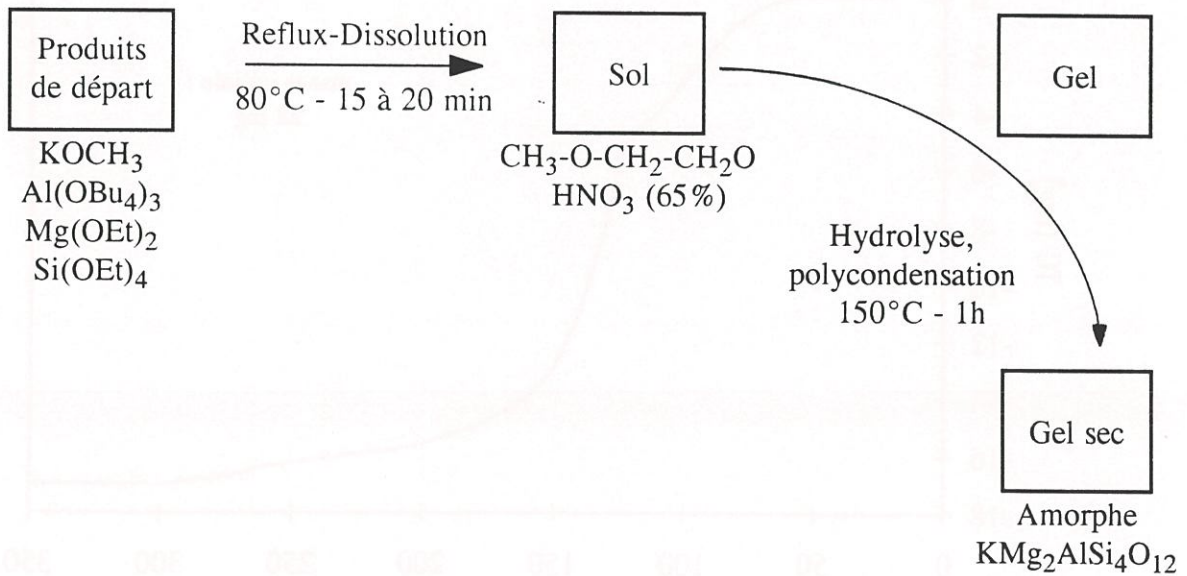


Fig. 15 : Schéma du procédé Sol-Gel mis en oeuvre pour la synthèse du précurseur de phyllosiloxyde.

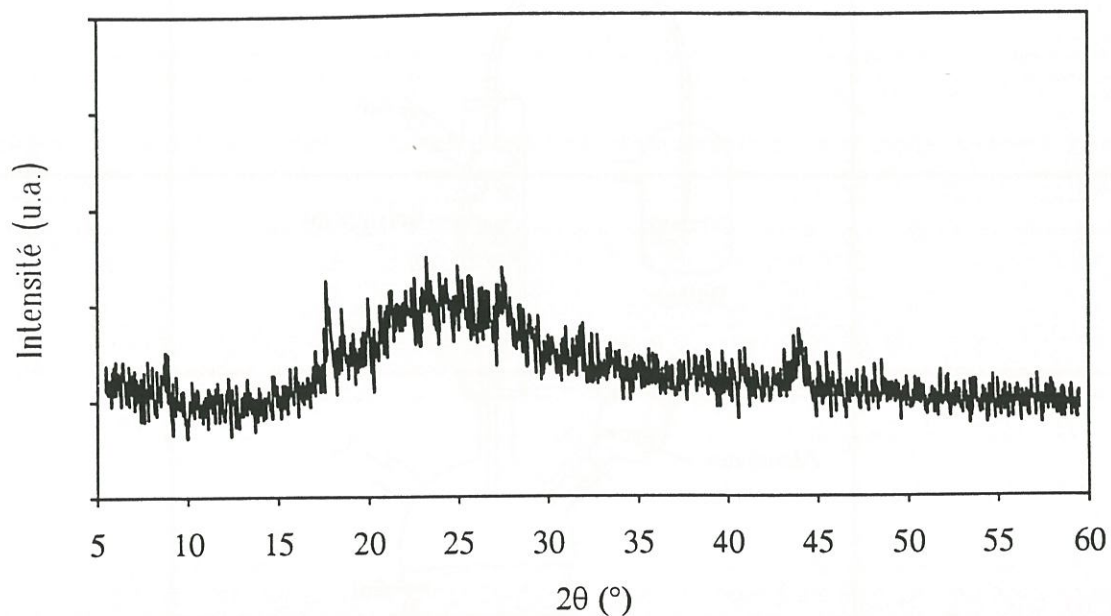


Fig. 16 : Spectre de diffraction des rayons X du gel précurseur du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

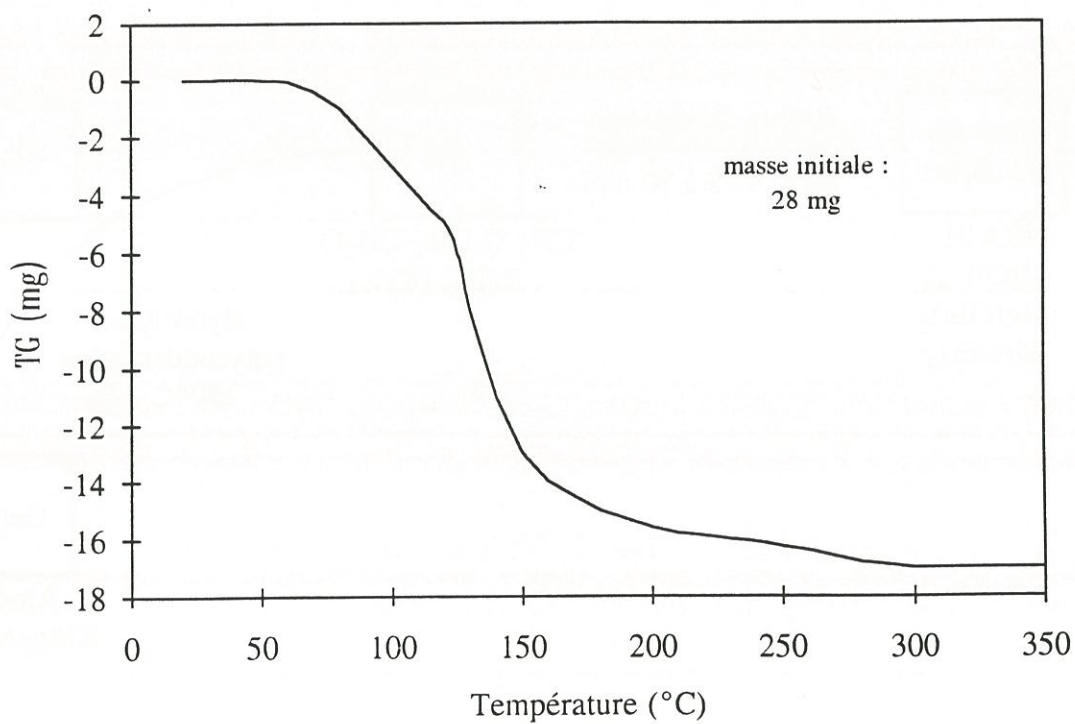


Fig. 17 : Analyse thermogravimétrique du gel précurseur du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

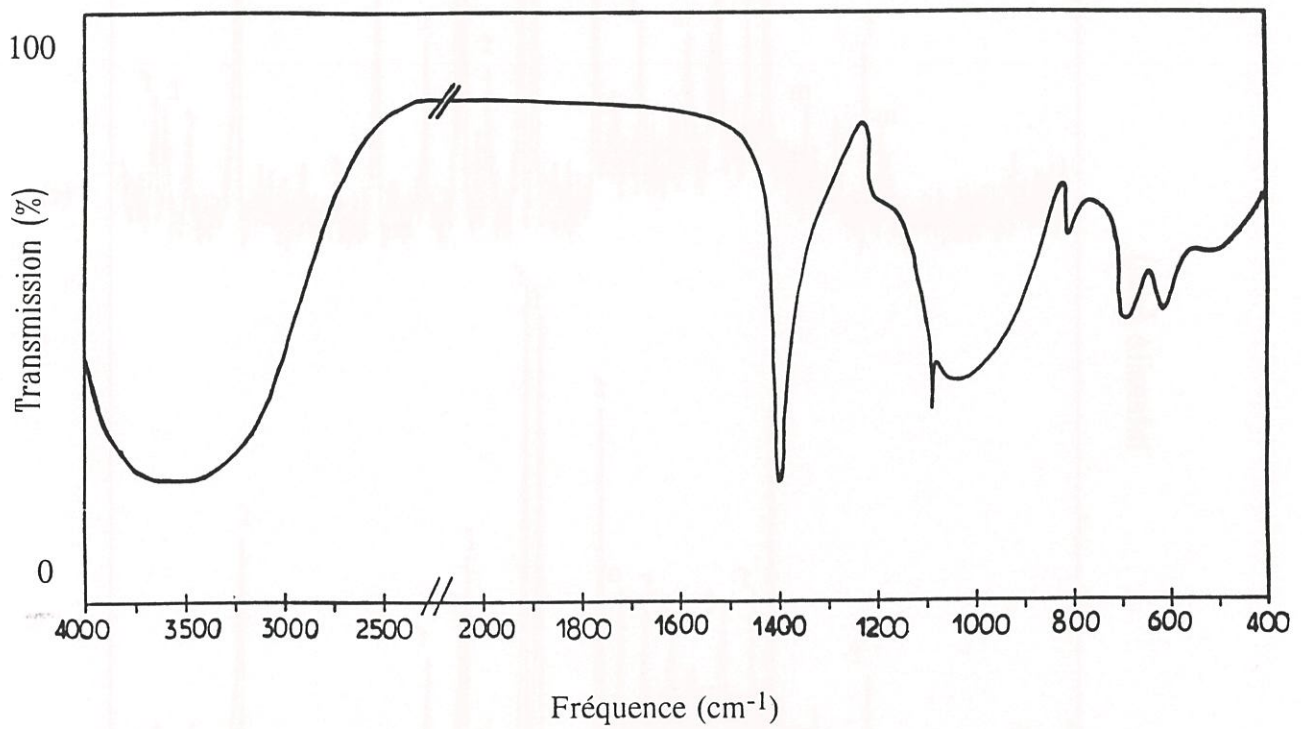


Fig. 18 : Spectre d'absorption infra-rouge du gel précurseur du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

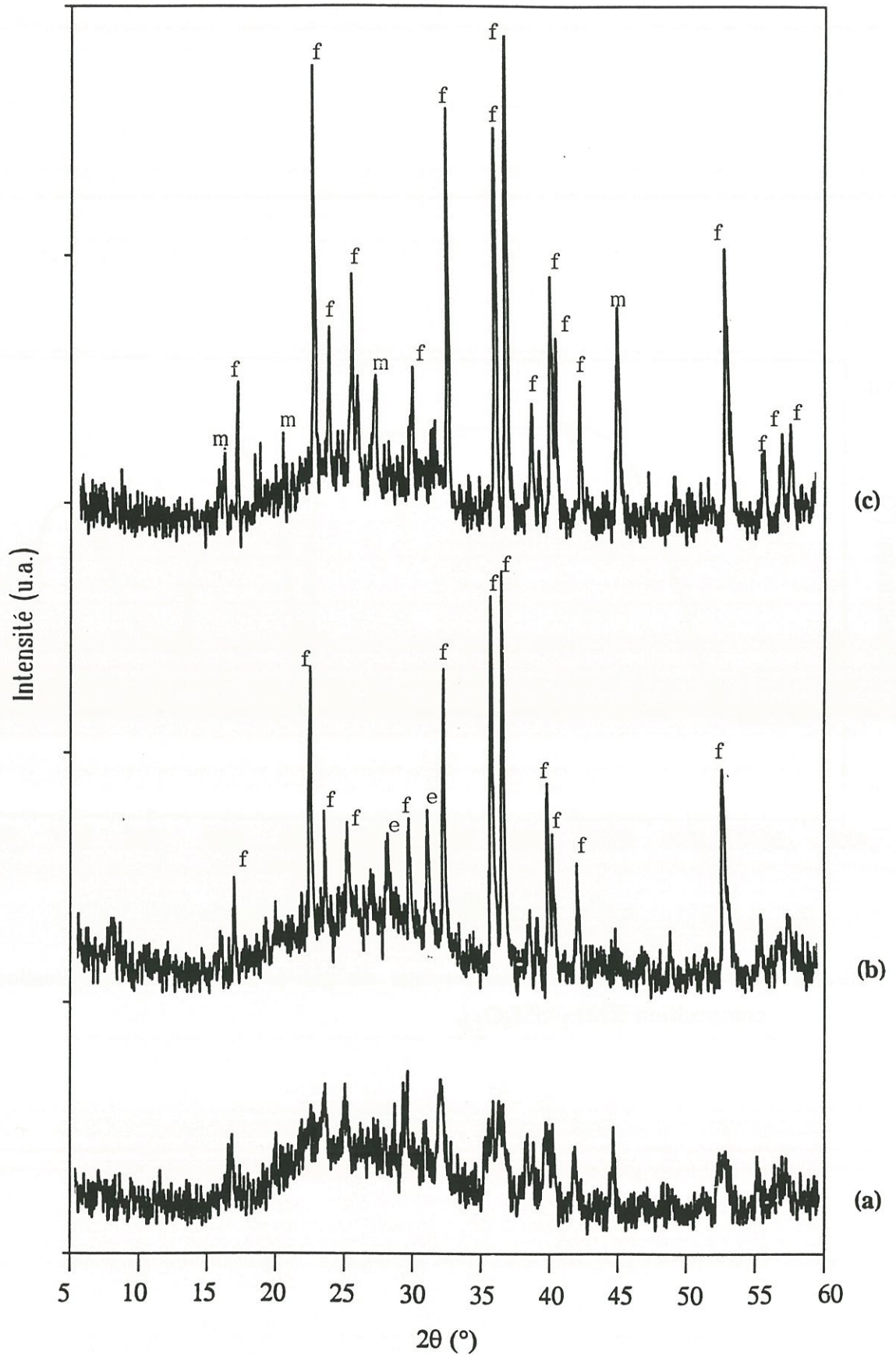


Fig. 19 : Spectres de diffraction des rayons X après traitement du gel précurseur du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ à différentes températures:

(a) 700, 800 ou 900°C,

(b) 1000 ou 1100°C,

(c) 1200°C.

[*e* : enstatite (MgSiO_3)

f : forstérite (Mg_2SiO_4)

m : mullite (Al_2SiO_5)]

I-2-2) La synthèse solvothermale.

Parmi les trois modes de synthèse solvothermale déjà décrits, seul celui permettant la cristallisation d'un produit amorphe a été mis en oeuvre.

Afin d'utiliser les paramètres pression et température, le dispositif expérimental est constitué d'une enceinte réactionnelle en forme de doigt de gant, en alliage réfractaire à base de nickel, cobalt et chrome. Elle est chauffée extérieurement par un four électrique tubulaire. La pression du fluide peut être, soit transmise indépendamment par un fluide ou un gaz, soit induite par une pompe pneumatique, ou simplement par élévation de la température. La pression est ajustée à l'aide de vannes "haute pression" et contrôlée par un manomètre de précision de type Bourdon [69]. Le gel précurseur est, afin d'éliminer toute contamination chimique, isolé de l'enceinte réactionnelle par un tube d'or, d'un volume intérieur compris entre 1,5 et 3 ml. (ces différences sont liées tant au diamètre qu'à la longueur du tube) (Annexe 1).

Il est scellé (i) afin de ne pas mettre le liquide transmetteur de pression, en contact avec le gel, (ii) pour maintenir à l'intérieur, un fluide à l'état supercritique induit par les résidus de solvants contenus dans le gel, (iii) dans le but d'entraver le départ d'espèces volatiles susceptibles notamment de contenir du potassium.

Les conditions pour qu'un fluide à l'état supercritique puisse être généré au sein du tube réactionnel sont, d'une part que le gel ne soit pas calciné à l'air avant la synthèse, de manière à conserver un certain pourcentage de solvant, et d'autre part de mettre en oeuvre une pression et une température supérieures respectivement à la pression critique et la température critique des solvants contenus dans le précurseur.

Par analyse thermogravimétrique, il a été montré que le gel contenait un large pourcentage de solvant utilisé lors de la préparation du sol (2-méthoxy-éthanol). Les coordonnées du point critique (P_c , T_c) ne sont pas connues pour ce composé. Afin de les estimer pour mieux cibler les conditions de synthèse du phyllosiloxyde, des formules empiriques ont été utilisées [70].

Plusieurs auteurs (Ambrose [71,72], Joback [73] et Fedors [74]) ont en effet proposé des modèles mathématiques pour calculer P_c et T_c en prenant en compte les différentes fonctions des molécules organiques et les températures d'ébullition à la pression atmosphérique. Pour des solvants dont les coordonnées du point critique ont été déterminées expérimentalement, les méthodes de calcul donnent des valeurs très proches.

Dans le cas du 2-méthoxy éthanol de formule développée $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, les coordonnées du point critique calculées par les trois méthodes sont comprises dans les intervalles suivants :

$$4,7 < P_c < 4,9 \text{ MPa,}$$

$$277 < T_c < 297^\circ\text{C.}$$

Les conditions expérimentales optimisées pour la synthèse du phyllosiloxyde sont les suivantes :

$$P = 50\text{-}100 \text{ MPa,}$$

$$T = 750\text{-}800^\circ\text{C,}$$

$$t = 48\text{h.}$$

La température et la durée du traitement, influent sur l'état de cristallisation du produit résultant. Pour une température de 800°C , le spectre de diffraction des rayons X est mieux résolu suggérant que les atomes ont atteint leur positions d'équilibre au sein du réseau du phyllosiloxyde.

En fin de manipulation, la poudre obtenue est légèrement humide du fait de résidus organiques. Un rinçage à l'acétone afin d'éliminer ceux-ci est nécessaire. Il est suivi d'un séchage à l'air. Le produit peut être ensuite caractérisé par les techniques habituellement mises en oeuvre en Sciences des Matériaux.

I-3) Caractérisations physico-chimiques du phyllosiloxyde.

I-3-1) Diffraction des rayons X.

L'analyse radiocristallographique sur poudre est la méthode de choix pour identifier les phases synthétisées. Les diffractogrammes ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre(*) utilisant le rayonnement X issu d'un tube à anticathode de cuivre (raie $K\alpha_1$, longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Le spectre de diffraction des rayons X du produit final est donné à la figure 20a.

Dans une première étape, il est possible de repérer la succession des plans réticulaires de la famille (00l) significatifs tant de la structure bidimensionnelle, que de la périodicité ($\approx 10 \text{ \AA}$). Dans une deuxième étape, il est important d'attribuer chaque pic de diffraction à une famille de plans réticulaires.

(*) P.W. 1050 de Philips

Le phyllosiloxyde ayant été conçu sur la base du mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ cristallisant dans un système monoclinique nous avons recherché une indexation par isotypie de son spectre de diffraction des rayons X (Fig. 20b).

Compte tenu du groupe d'espace du mica (C2/m) (Tableau III), un certain nombre de raies de faible intensité ne peuvent être indexées.

Une étude par microscopie électronique à transmission (MET) a été entreprise. Une image en franges de réseau d'un monocristal de phyllosiloxyde (photographie représentée à la figure 21), montre une succession de franges parallèles entre elles et séparées par une distance de 20 Å. Cette distance correspond sensiblement à deux fois celle existant entre chaque feuillet dans la structure de la phlogopite. Il apparaît donc que le phyllosiloxyde adopte une **surstructure du mica**.

Pour les phyllosilicates 2:1, les liaisons chimiques entre les feuillets sont très faibles comparées à celles intrafeuillets. Ceux-ci peuvent donc s'empiler en un arrangement régulier avec une distance d'environ 10 Å. Cependant la rotation de certains plans induit des surstructures conduisant selon la séquence à un polytypisme [36, 76]. Les bases des couches tétraédriques formant des hexagones (Cf. fig. 4e, Introduction Générale), six rotations de $2\pi/6$ permettent de conserver la structure du feuillet induisant théoriquement six possibilités de polytypisme de base. Ils peuvent être désignés par 1M (1 feuillet monoclinique d'où c est voisin de 10 Å), $2M_1$ ou $2M_2$ (2 feuillets monocliniques superposés selon 2 dispositions différentes avec $c \approx 10\text{Å}$), 2O (2 feuillets orthorhombique), 3T (3 feuillets, système trigonal), 6H (6 feuillets, système hexagonal) [76].

Dans la plupart des cas, ces formes polymorphiques peuvent se différencier par diffraction des rayons X. Pour la phlogopite, il existe les formes 2M, 1M et 3T, ces deux dernières étant confondues sur les spectres de poudre.

L'écart interfeuillet de 20 Å observé pour le phyllosiloxyde confirme donc que la surstructure correspond au polytype 2M (Fig. 20c). Le groupe d'espace est alors C2/c, la présence d'un plan de glissement c à la place d'un miroir m, induit des conditions supplémentaires de réflexion. Pour la famille de plans (h0l) les nouvelles conditions sont h et $l = 2n$, pour (00l) $l = 2n$. Elles viennent s'ajouter à celles présentées au Tableau III concernant le groupe C2/m. Tous les pics de diffraction des rayons X peuvent être dans ce cas indexés.

Le tableau IV donne l'ensemble des distances réticulaires (corrigées grâce à l'ajout d'un étalon interne (Si)), l'intensité relative des pics de diffractions et les indexations correspondantes.

Les paramètres cristallins ont pu être calculés et affinés par la méthode des moindres carrés (Tableau V). Ils sont très proches de ceux donnés dans la littérature pour le mica phlogopite 2M.

La densité calculée du phyllosiloxyde, donnée au Tableau V, est assez proche de la valeur théorique de la densité du mica phlogopite. En revanche, la valeur mesurée donne une densité assez éloignée de celle calculée.

Afin d'expliquer cette différence, il est nécessaire d'évaluer les erreurs introduites par la méthode de mesure. La densité a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à déplacement de gaz^(*). Cet appareil permet de mesurer le volume d'une pastille compactée de phyllosiloxyde par différence de pression d'un gaz neutre (helium), avant et après diffusion dans le matériau. Connaissant la masse de la pastille, il est possible d'en déduire la densité. La taille très faible des grains est susceptible d'induire, lors de la compaction, des porosités difficilement accessibles à la diffusion. Ce phénomène peut expliquer l'écart notable entre volume mesuré et volume réel de matière.

Des clichés de microscopie électronique à balayage (Photographies représentées aux figures 22a et 22b) confirment bien la morphologie lamellaire du matériau qui se présente sous la forme de petite plaquettes de taille submicronique ($e < 1 \mu\text{m}$) avec une répartition homogène. Ces caractéristiques illustrent le procédé expérimental mis en oeuvre, la synthèse solvothermale, définie comme une technique d'élaboration de fines particules de taille homogène.

Les analyses du matériau par diffraction des rayons X couplées à la microscopie électronique à transmission et à des observations qualitatives par microscopie électronique à balayage conduisent aux conclusions suivantes :

(i) **sa structure est isotype de celle d'un mica 2M** du fait de la superposition de deux groupes de feuillets monocliniques,

(ii) **le doublement du paramètre c de la maille** est induit, soit par une répartition différente des cations au sein des feuillets, soit par l'existence d'un polytypisme par rotation de deux feuillets,

(iii) **il se présente sous forme de plaquettes de taille submicronique,**

(iv) **par sa structure lamellaire, il remplit la première des conditions pour être utilisé comme interphase mécanique** dans un matériau composite à matrice céramique, verre ou vitro-céramique.

Il reste cependant à confirmer que cette phase isotype des phyllosilicates de structure mica est exempte de groupes OH^- et correspond bien aux critères d'élaboration d'une nouvelle classe de matériaux : "**LES PHYLLOSILOXYDES**".

La spectroscopie d'absorption ,Infra-Rouge apparaît alors comme la technique de caractérisation la plus appropriée.

(*) Pycnomètre AccuPyc 1330

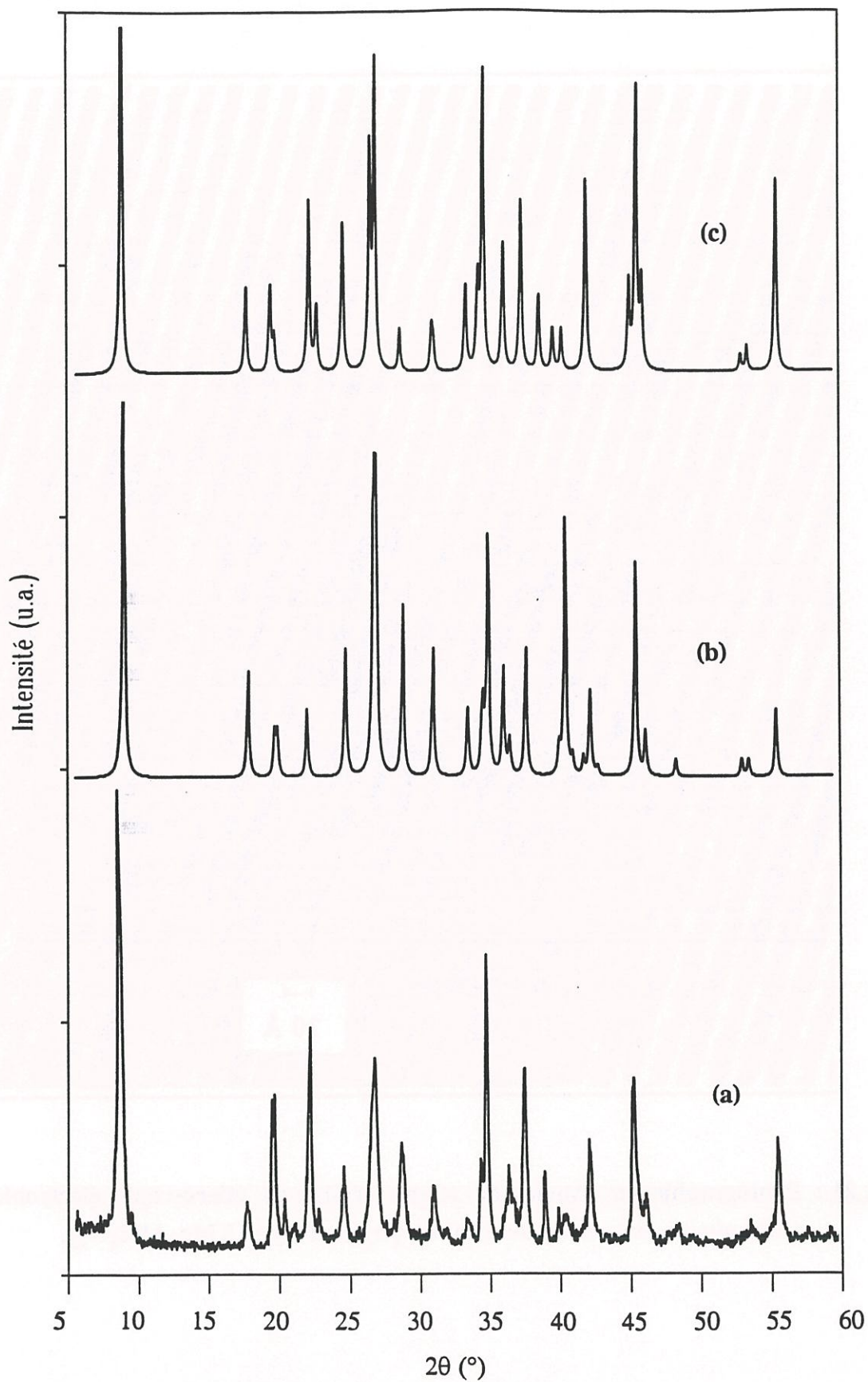


Fig. 20 : Spectres de diffraction des rayons X:

(a) phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$,

(b) mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (polytype 1M),

(c) mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (polytype 2M).

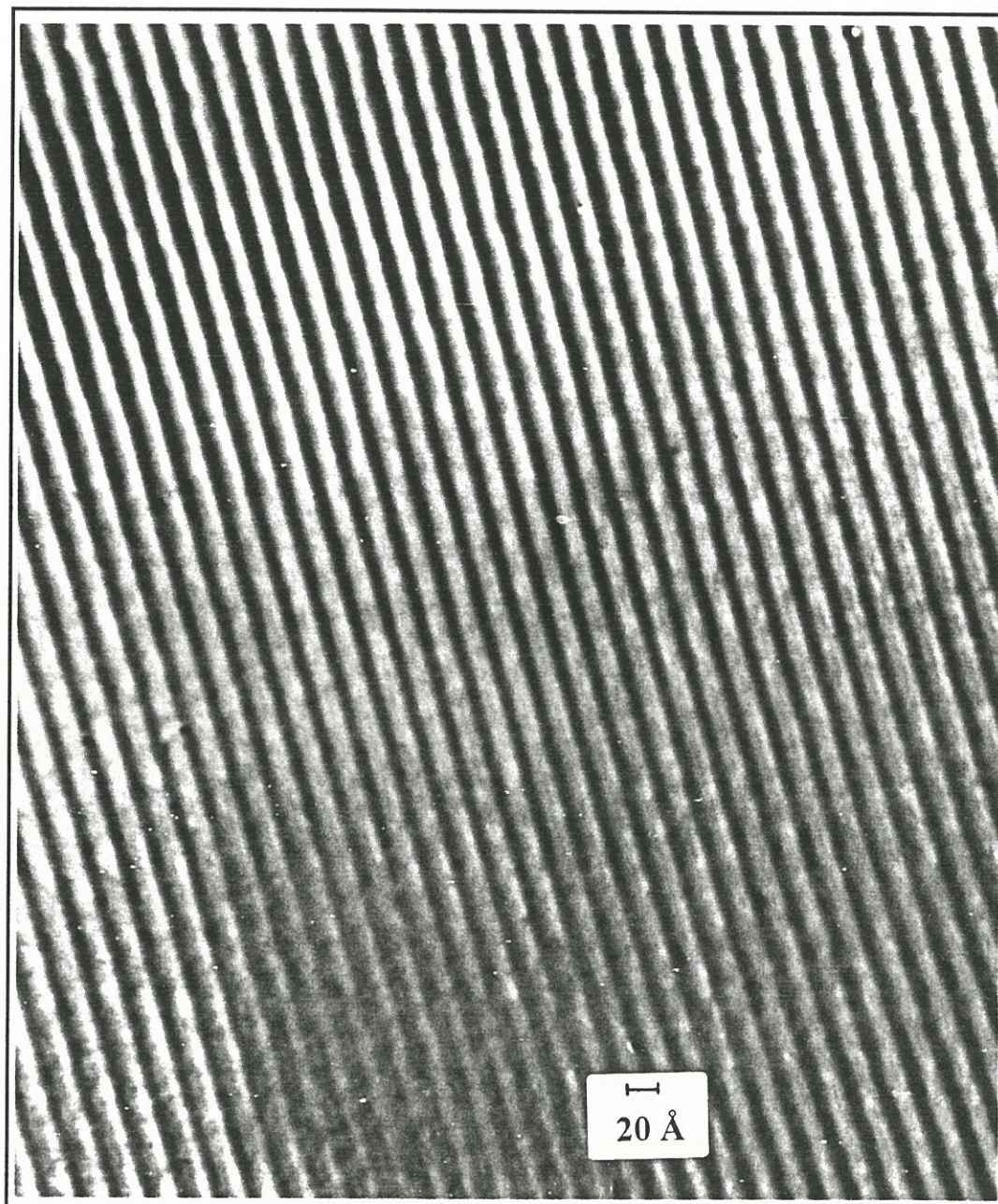


Fig. 21 : Photographie en franges de réseau réalisé en microscopie électronique à transmission sur un monocristal du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Famille de plans réticulaires	Conditions de diffraction	
	C2/m	C2/c
hkl	$h + k = 2n$	$h + k = 2n$
h0l	$(h = 2n)$	$h, l = 2n$
0kl	$(k = 2n)$	$(k = 2n)$
hk0	$(h+k = 2n)$	$(h + k = 2n)$
0k0	$(k = 2n)$	$(k = 2n)$
h00	$(h = 2n)$	$(h = 2n)$
00l	$(l \text{ quelconque})$	$(l = 2n)$

Tableau III : Conditions de diffraction pour les groupes d'espaces C2/m et C2/c.

	Formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	d_{th}	d_{exp}
Mica phlogopite	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	5,347	9,227	20,252	95,16	2,786	-
Phyllosiloxyde	$KMg_2AlSi_4O_{12}$	5,312	9,130	20,375	95,45	2,812	2,763

Tableau V : Paramètres cristallins du mica phlogopite et du matériau isotype.

Tableau IV : Indexation du spectre de diffraction X du phyllosiloxyde de formulation $\text{KMg}_2\text{Al}(\text{Si}_4)\text{O}_{12}$ (polytype 2M).

observé (Å)	d calculé (Å)	I/I ₀	h k l
10,204	10,141	100	0 0 2
5,072	5,071	11	0 0 4
4,590	4,595	36	0 2 0
	4,583		1 1 0
4,547	4,552	36	1 1 $\bar{1}$
4,387	4,393	12	1 1 1
4,204	4,185	7	0 2 $\bar{2}$
4,04	4,053	28	1 1 2
3,942	3,947	11	1 1 $\bar{3}$
3,789	3,800	7	0 2 3
3,665	3,656	19	1 1 3
3,376	3,380	47	0 0 6
3,279	3,268	9	1 1 4
3,018	3,041	7	0 2 $\bar{5}$
3,156	3,169	18	1 1 $\bar{5}$
2,931	2,921	16	1 1 5
2,843	2,834	6	1 1 $\bar{6}$
2,725	2,723	9	0 2 6
2,644	2,644	25	1 3 $\bar{1}$; 2 0 0
2,616	2,619	74	1 1 6
	2,612		1 3 1
2,507	2,508	16	1 3 $\bar{3}$
	2,501		2 0 2
2,431	2,428	47	1 3 3
2,359	2,363	7	1 1 7
2,294	2,298	9	2 2 $\bar{1}$
	2,297		0 4 0
	2,292		2 2 0
2,274	2,283	10	0 4 1
	2,276		2 2 $\bar{2}$
	2,269		1 3 $\bar{5}$
2,243	2,241	9	0 4 2
2,177	2,179	26	0 4 3
	2,172		1 3 5
2,034	2,039	17	1 3 6
	2,028		0 0 10
	2,026		2 2 4
	2,023		0 2 9
1,998	2,004	11	1 3 $\bar{7}$
	1,999		0 4 5
	1,993		2 0 6

(suite p. 52)

d observé (Å)	d calculé (Å)	I/I ₀	h k l
1,791	1,801	3	1 1 10
	1,800		0 4 7
	1,790		1 3 8
1,738	1,738	6	3 1 $\bar{1}$
	1,737		2 4 $\bar{1}$
	1,736		1 5 0
	1,734		1 5 $\bar{1}$
	1,733		3 1 $\bar{2}$
	1,731		3 1 0
1,678	1,681	20	3 1 2
	1,678		1 3 9
	1,677		2 2 $\bar{9}$
	1,673		2 4 $\bar{4}$
	1,644		1 3 $\bar{10}$
1,644	1,649	7	3 1 $\bar{5}$
	1,648		3 1 3
	1,640		0 4 $\bar{9}$
1,603	1,609	7	3 1 $\bar{6}$
1,582	1,603	4	0 2 $\bar{12}$
	1,586		2 2 $\bar{10}$
	1,585		2 4 $\bar{6}$
1,545	1,584	10	1 3 $\bar{11}$
	1,548		1 1 12
	1,545		2 2 9
	1,544		3 1 5
	1,541		2 0 10
	1,540		3 3 $\bar{1}$
1,533	1,533	41	0 6 0
	1,532		2 4 $\bar{7}$
	1,531		3 3 $\bar{3}$
1,516	1,517	14	1 1 $\bar{13}$
	1,515		0 6 2 ; 3 3 1
	1,514		1 5 $\bar{7}$
	1,510		

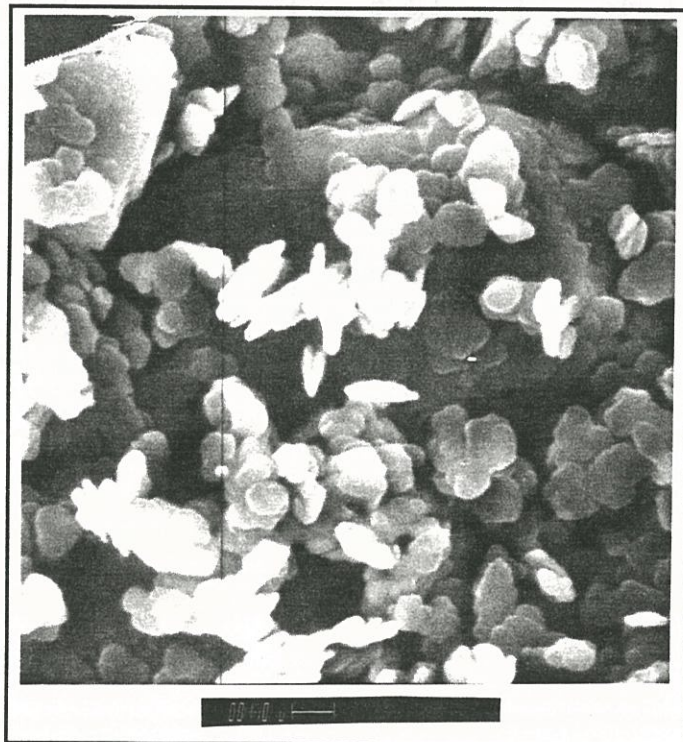
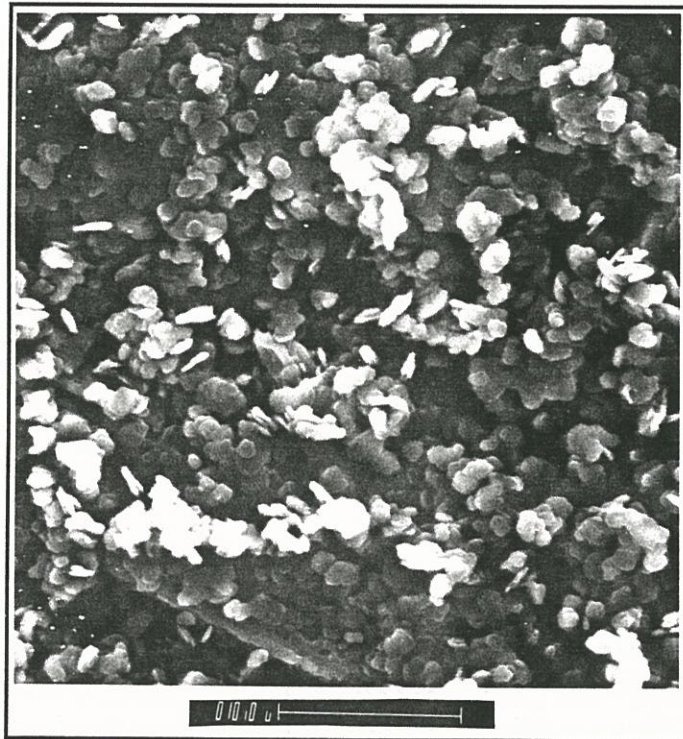


Fig. 22 : Photographies réalisées en microscopie électronique à balayage d'une poudre de phyllosiloxyde.

I-3-2) Etude par spectroscopie d'absorption infra-rouge.

Cette technique de caractérisation donne des informations sur les vibrations d'élongations et de déformations mises en jeu dans les liaisons chimiques.

Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie d'absorption infra-rouge s'adresse à des solides amorphes ou cristallins, sous forme de poudres. Dans le cas de caractérisations sur des cristaux, selon l'angle d'incidence des faisceaux IR, certaines vibrations peuvent être masquées ou amplifiées. Pour une poudre, du fait de l'orientation statistique des grains, toutes les orientations sont possibles ; l'analyse rend alors compte de toutes les vibrations mises en jeu au sein du matériau compliquant parfois l'interprétation des spectres.

Dans le cas de la phase identifiée précédemment, deux types de données seront recherchées au travers de l'analyse des spectres.

(i) La présence ou non de groupes hydroxyles.

La bande d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH}^-)$ se situe principalement dans un domaine de fréquences comprises entre 3500 et 3800 cm^{-1} (l'atome d'hydrogène vibre par rapport à l'atome d'oxygène) [77]. Les mêmes groupes donnent lieu également à des vibrations de déformation (dans le plan $\delta(\text{OH}^-)$ et hors du plan $\gamma(\text{OH}^-)$ entre 600 et 900 cm^{-1}) ainsi que des vibrations de translation entre 150 et 600 cm^{-1} (le groupe hydroxyle vibre par rapport au cation auquel il est lié).

(ii) L'occupation des sites cationiques au sein du réseau de type mica. Le silicium étant l'élément majoritaire, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_{as}) des liaisons Si-O-Si sont très intenses dans la zone de fréquences comprises entre 700 et 1200 cm^{-1} [78]. Elles sont couplées à celles des liaisons Si-O, l'oxygène étant lui-même engagé avec de gros cations K^+ dans une liaison faible à l'interfeuillelet (comparée aux liaisons intrafeuillelet). Cette même région des spectres I.R. correspond également à celles des ponts Si-O- Al_{IV} (ν_s et ν_{as}) [78].

Dans un domaine de fréquences comprises entre 150 et 600 cm^{-1} , se superposent toutes les bandes d'absorption mettant en jeu les déformations dans le plan des ponts O-Si-O et O- Al_{IV} -O [79].

Les vibrations correspondant aux liaisons Al_{VI} -O et Mg_{VI} -O au sein des octaèdres (AlO_6) et (MgO_6) se situent principalement entre 450 et 550 cm^{-1} [79].

Enfin, les cations intermétalliques sont localisés par des bandes entre 70 et 150 cm^{-1} [80]. Ces basses fréquences sont synonymes de faibles liaisons chimiques entre les couches. La technique de caractérisation infra-rouge par un spectrophotomètre dispersif(*) ne permet pas d'atteindre de manière précise cette région. Ainsi, les spectres obtenus sont limités au domaine de fréquence compris entre 400 et 3700 cm^{-1} .

(*) type 980 de Perkin-Elmer

Les échantillons à analyser sont mis en suspension dans du nujol ou mélangés avec du bromure de potassium.

Toutes les vibrations des multiples liaisons du phyllosiloxyde, que ce soit en élongation ou en déformation, se produisent simultanément. Une bande d'absorption pour une liaison covalente d'un polyèdre peut être soit décalée, soit plus fine ou plus large, selon la nature du site voisin.

L'analyse du spectre IR d'un phyllosiloxyde ne peut être effectuée qu'à partir d'une comparaison avec des phyllosilicates isotopes dont les spectres sont bien connus. Ceux des micas phlogopite d'une part (Fig. 23) et fluorophlogopite d'autre part (Fig. 24) ont été sélectionnés afin d'évaluer les modifications introduites lorsque les groupes OH^- sont remplacés par des atomes F^- . Le spectre IR du talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Fig. 25), matériau qui ne possède pas d'élément à l'interfeuillet tout en ayant la même occupation des sites octaédriques par des atomes de magnésium, peut être comparé aux deux précédents afin de déceler les changements introduits par l'existence de cations interfeuillets. Enfin, celui de la pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Fig. 26) sera utilisé pour rendre compte de l'occupation de tous les sites tétraédriques par des atomes de silicium (comme pour le talc) d'une part, et de la présence d'aluminium en site octaédrique d'autre part, comme dans le cas du phyllosiloxyde synthétisé.

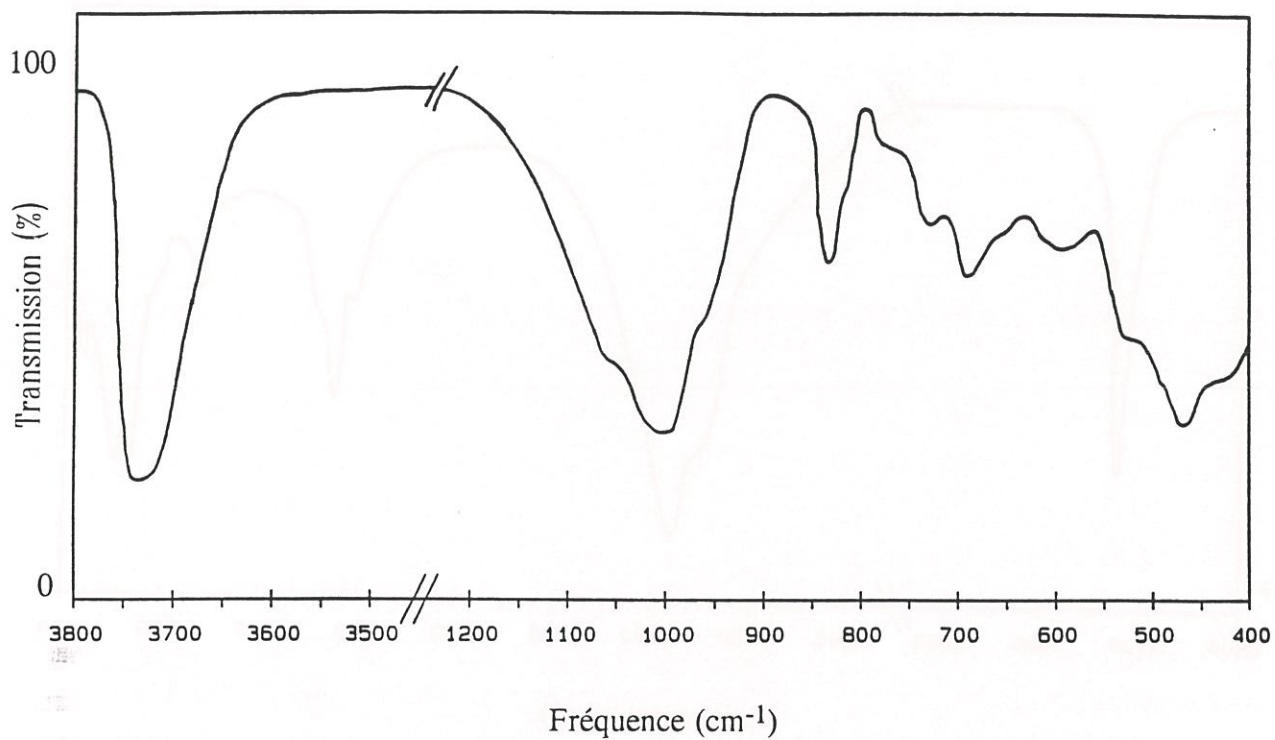


Fig. 23 : Spectre d'absorption infra-rouge du mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$.

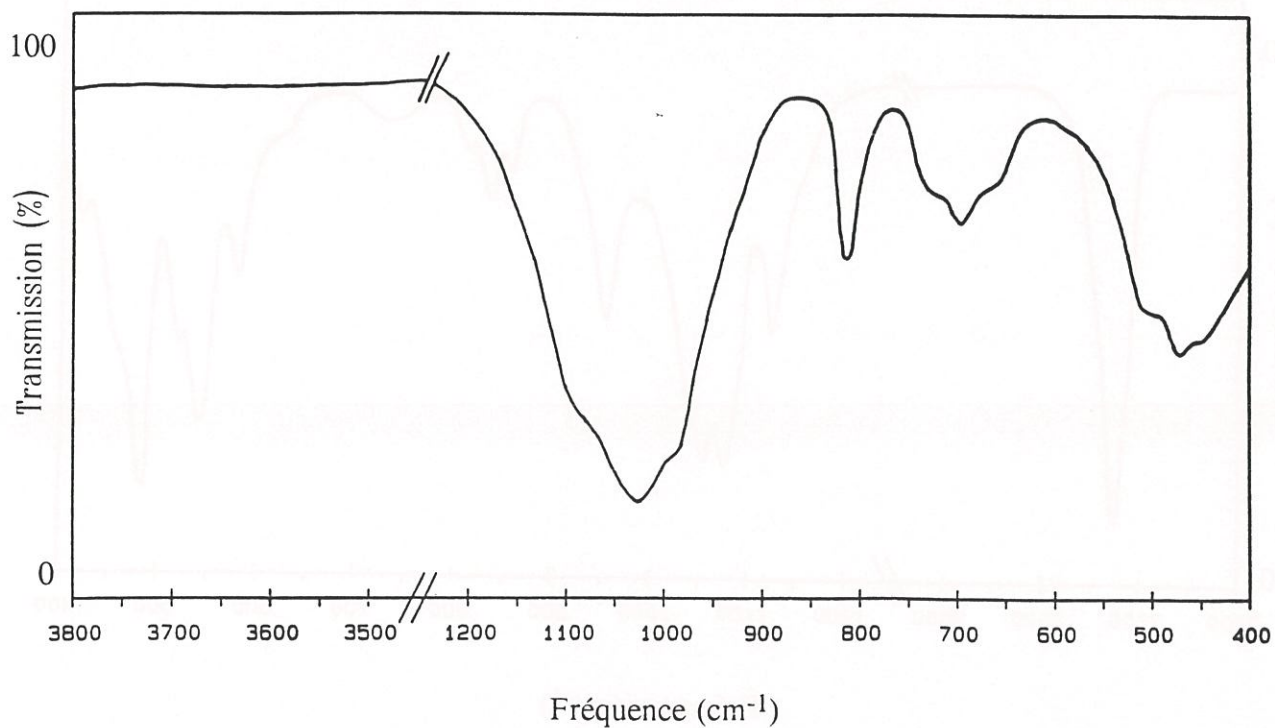


Fig. 24 : Spectre d'absorption infra-rouge du mica fluorphlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$.

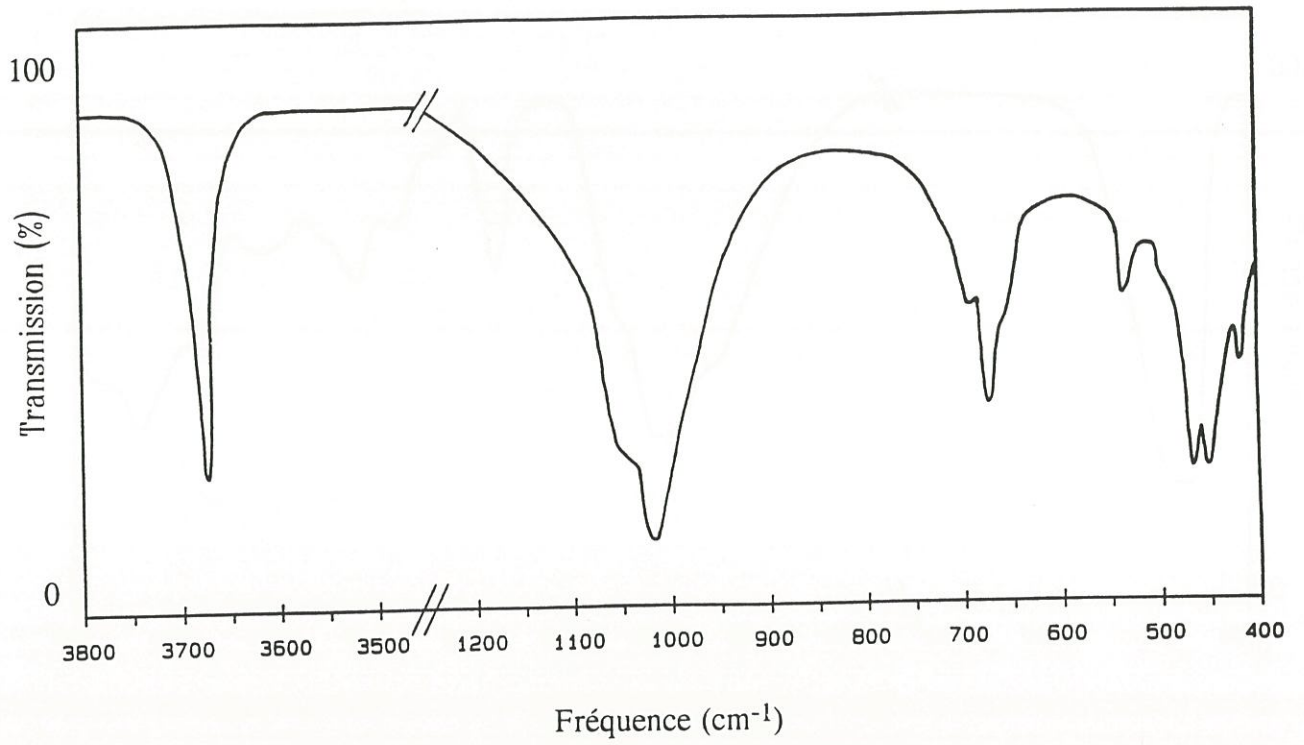


Fig. 25 : Spectre d'absorption infra-rouge du talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

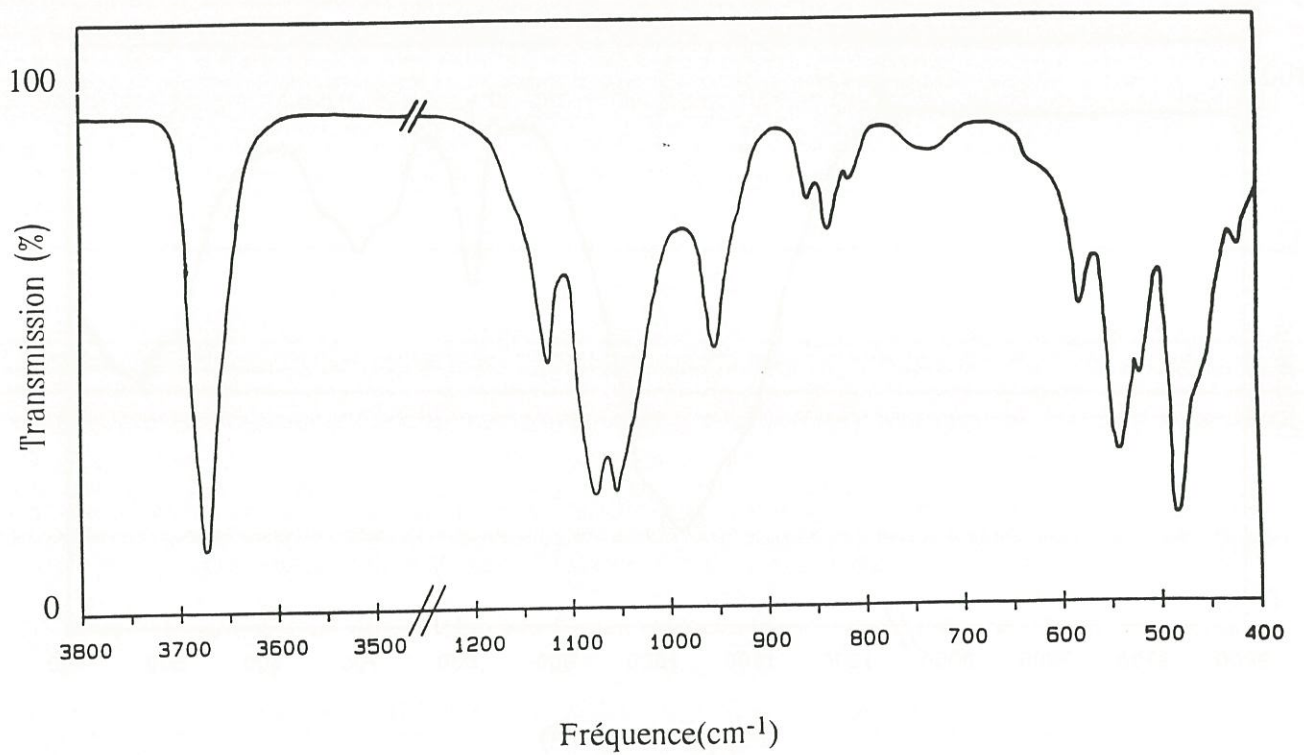


Fig. 26 : Spectre d'absorption infra-rouge de la pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

I-3-2-1) Description des spectres d'absorption I.R. de quelques phyllosilicates.

Les spectres expérimentaux issus d'une étude infra-rouge de Farmer et Russel [81], des phyllosilicates sont présentés aux figures 23 à 26.

Il est très facile de vérifier si le silicate est hydroxylé ou non. Aucune bande d'absorption à la fréquence de vibration des groupes OH^- n'est décelée entre 3500 et 3700 cm^{-1} pour le mica fluoré (Fig. 24). En revanche, pour le mica phlogopite (Fig. 23), une large bande est observée à 3725 cm^{-1} provenant des vibrations d'élongation de la liaison O-H. Par rapport au spectre du talc (Fig. 25) ou de la pyrophyllite (Fig. 26) pour lesquels $\nu(\text{OH}^-) \approx 3675 \text{ cm}^{-1}$, cette bande est nettement décalée vers les hautes fréquences.

Cet écart peut s'expliquer par la différence des structures entre mica et talc. Dans le premier cas l'existence d'un alcalin (K^+) dans l'espace interfeuillet induit une pseudo-répulsion de l'hydrogène ($\text{H}^{\delta+}$) du groupe hydroxyle qui tend à bloquer la vibration de la liaison O-H.

En revanche, pour le talc ou la pyrophyllite, l'absence de cations interfeuillet conduit avec les oxygènes en vis-à-vis à des liaisons de type électrostatique $\text{O-H}^{\delta+} \dots \text{O}^{2\delta-}$. Il en découle un affaiblissement de la liaison O-H menant à un déplacement de la vibration correspondante de 35 à 50 cm^{-1} vers faibles fréquences [82, 83].

En outre, la bande $\nu(\text{OH}^-)$ pour la pyrophyllite ou le talc a une largeur à mi-hauteur de 5 cm^{-1} , très faible comparée à celle du mica ($\approx 25 \text{ cm}^{-1}$). Cette différence de profil des raies est à relier à la nature des substituants en sites tétraédriques. Ces deux silicates sont tétrasiliciques, alors que le mica est trisilicique, le quatrième site tétraédrique étant occupé par un atome d'aluminium (Al^{3+}). Le réseau se trouve alors légèrement distordu à cause des longueurs de liaisons différentes. Il en découle plusieurs mode de vibration $\nu(\text{OH}^-)$ qui superposés les uns aux autres, donnent une bande très large [79].

Les vibrations de déformations des liaisons M-OH dans le plan $\delta(\text{OH}^-)$ peuvent être facilement repérées et attribuées sur un spectre (entre 600 et 950 cm^{-1}). Par contre, les déformations des mêmes liaisons mais hors du plan ($\gamma(\text{OH}^-)$ entre 150 et 600 cm^{-1}) ont des positions moins bien définies du fait qu'elles sont couplées à des déformations d'autres ponts (O-Si-O et O- Al_{IV} -O). Bien sûr, aucune de ces bandes ($\nu(\text{OH}^-)$, $\delta(\text{OH}^-)$, $\gamma(\text{OH}^-)$) n'apparaît sur le spectre du mica fluoré. Pour le mica hydroxylé, la déformation dans le plan de l'angle Mg-O-H est repérée par la large bande à 595 cm^{-1} , alors que pour le talc elle est à 670 cm^{-1} . Le décalage correspond à l'interaction du potassium entre les feuillets et le groupe OH^- pour le mica phlogopite, phénomène identique à celui remarqué pour les vibrations d'élongation.

En règle générale, plus la déformation d'un angle est libre, plus les bandes des spectres infra-rouge sont déplacées vers les hautes fréquences. Ce fait est confirmé par la nature de

la fréquence de déformation $\delta(\text{Al-O-H})$ (910 cm^{-1}) pour la pyrophyllite. Le décalage est plus important, car ce phyllosilicate est dioctaédrique (deux sites octaédriques sur trois sont occupés), les lacunes permettant aux liaisons Al-OH une plus grande amplitude de déformation.

Quant aux vibrations de déformation hors du plan, elles se recouvrent avec d'autres bandes d'absorption, et n'ont pas pu être identifiées avec précision. Certains auteurs (Russel et al.) [84] ont proposé $\gamma(\text{OH}^-)$ pour la pyrophyllite à 880 cm^{-1} , mais l'absorption est très faible. Il en est de même pour les vibrations de translation des groupes hydroxyles, seules celles du talc sont mises en évidence à 465 cm^{-1} [85].

En ce qui concerne l'identification des vibrations mettant en jeu les atomes de silicium (ou les atomes d'aluminium) en sites tétraédriques avec leur environnement oxygéné, deux domaines sont pris en compte :

(i) celui correspondant aux élongations $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-O})$ entre 700 et 1100 cm^{-1} ,

(ii) celui mettant en oeuvre les déformations: $\delta(\text{O-Al}_{\text{IV}}\text{-O})$, $\delta(\text{O-Si-O})$ entre 150 et 600 cm^{-1} .

Si, pour le premier groupe, il est possible d'attribuer certaines bandes d'absorption aux mouvements des atomes de silicium, la tâche est plus délicate pour le second groupe du fait du recouvrement avec d'autres bandes d'absorption.

Le tableau VI reprend quelques fréquences de bandes d'absorption correspondant aux liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O pour les quatre phyllosilicates pris en référence.

De manière générale, les vibrations d'élongations symétriques se placent à plus hautes fréquences que les symétriques selon l'ordre suivant :

$$\nu_{as}(\text{Si-O-Si}) > \nu(\text{Si-O}) > \nu_s(\text{Si-O-Si})$$

Pour les micas phlogopite et fluorophlogopite, les vibrations antisymétriques $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu_{as}(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$ ne peuvent pas être différenciées à l'opposé des symétriques. Certaines bandes d'absorption peuvent être attribuées aux mêmes vibrations comme celles des liaisons Si-O qui sont dédoublées dans le cas de la pyrophyllite ou des micas. Ces matériaux présentent de plus les bandes $\nu_s(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$ éclatées.

Ces phénomènes sont probablement associés au changement de la nature des cations quand le phyllosilicate 2:1 passe d'un réseau idéal trioctaédrique et tétrasilicique, comme celui du talc dont le spectre est très simple, à des structures soit dioctaédriques (pyrophyllite), soit trisiliciques (micas).

Fréquences en cm^{-1}		Talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Phlogopite $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Fluorophlogopite $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$
ν_{as}	Si-O-Si Si-O-Al _{IV}	1045	1120	1055	1090
ν_{s}	Si-O-Si Si-O-Al _{IV}	670	815, 840, 855	690 655, 725	690 660, 725
$\nu(\text{Si-O})$		1020	1050, 1070	965, 995	990, 1020

Tableau VI : Vibrations d'élongation correspondant aux atomes en sites tétraédriques de quelques phyllosilicates selon Farmer [80].

Occuper des sites partiellement ou par des éléments de nature différente amène une certaine dissymétrie du réseau induisant des longueurs de liaisons variables donc plusieurs modes de vibrations. Il en résulte une dégénérescence des bandes d'absorption [84].

Une telle interprétation permet d'expliquer d'une part la présence des trois bandes $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ sur le spectre de la pyrophyllite et, d'autre part, le décalage existant sur toutes les vibrations d'élongation de ce silicate par rapport à celles des autres phyllosilicates (talc et micas).

Les spectres IR des micas possèdent, par rapport à ceux de la pyrophyllite et du talc qui n'ont pas d'aluminium en sites tétraédriques, une bande assez fine $\nu(\text{Al}_{\text{IV}}\text{-O})$ vers 820 cm^{-1} liée aux vibrations de l'aluminium au centre d'un tétraèdre d'oxygène (AlO_4) [80, 81].

Pour les cations Al^{3+} et Mg^{2+} en sites octaédriques (AlO_6), (MgO_6), les bandes d'absorption des vibrations d'élongation sont couplées soit à des vibrations de déformation $\delta(\text{O-Si-O})$ et $\delta(\text{O-Al}_{\text{IV}}\text{-O})$, soit à certains modes correspondant aux groupes hydroxyles $\gamma(\text{OH}^-)$ dans la zone $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas du talc, la bande $\nu(\text{Mg}_{\text{VI}}\text{-O})$ peut être identifiée à 535 cm^{-1} . Il en résulte que les bandes à 525 et 505 cm^{-1} pour respectivement, les micas phlogopite et fluorophlogopite sont attribués au même mode.

Après le dépouillement des spectres infra-rouge de ces phyllosilicates de référence, il est possible d'identifier certaines bandes d'absorption à des modes de vibration dans le cas du matériau isotype d'un mica phlogopite préparé par synthèse solvothermale.

I-3-2-2) Exploitation du spectre infra-rouge d'un phyllosiloxyde.

Le spectre du matériau de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ présenté à la figure 27, est lissé.

Les domaines des fréquences de vibration d'élongation $\nu(\text{OH}^-)$ ou de déformation $\delta(\text{OH}^-)$ $\gamma(\text{OH}^-)$ sont comparables à ceux du mica fluoré : aucune bande d'absorption n'est détectée. Le matériau ne contient pas de groupes OH^- ; il est tout oxygéné comme cela était attendu. **Il s'agit donc bien d'un PHYLLOSILOXYDE.**

Il est donc possible d'identifier chaque groupe de bande d'absorption par analogie à l'étude sur les phyllosilicates T-O-T.

La large bande centrée sur 1000 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations $\nu(\text{Si-O})$. Elle est dédoublée comme dans le cas des micas avec une seconde raie à 1020 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongations antisymétriques $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ sont placées à une fréquence de 1100 cm^{-1} .

Ces attributions sont réalisées avec une incertitude de plus ou moins 10 cm^{-1} . La large bande centrée à une fréquence de 700 cm^{-1} environ correspond aux vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{Si-O-Si})$. L'irrégularité et la longueur de cette bande peuvent s'expliquer par le fait qu'il existe plusieurs modes $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ qui ne peuvent être différenciés les uns des autres. Le pouvoir de résolution du spectro-photomètre étant trop faible, seule l'enveloppe de toutes ces bandes d'absorption est décelée. Cette dégénérescence des bandes est liée à la présence de cations de nature différente en sites octaédrique (Mg^{2+} et Al^{3+}) induisant des longueurs de liaisons variables et donc différents modes de vibrations. La certitude que le matériau ne contient pas d'atomes d'aluminium en site tétraédrique est confirmée par l'absence de la bande $\nu(\text{Al-O})$ à 820 cm^{-1} .

Le spectre possède, en plus, deux bandes entre 400 et 600 cm^{-1} ; la première centrée sur 530 cm^{-1} provient du recouvrement des modes de vibration $\nu(\text{AlO}_6)$ et $\nu(\text{MgO}_6)$, la deuxième à 480 cm^{-1} correspondant aux modes de déformation $\delta(\text{O-Si-O})$.

L'ensemble des vibrations analysées précédemment est donné au Tableau VII.

L'étude du spectre d'absorption infra-rouge d'un phyllosiloxyde, conduit aux conclusions suivantes.

(i) **Ce matériau est exempt de groupes OH^- et ne contient donc comme anion que des atomes d'oxygène.**

(ii) Au travers d'une première analyse relative à l'occupation par les cations des sites tétraédriques et octaédriques, **la répartition envisagée dans la formule théorique $[\text{O}_h : (\text{Mg}_2\text{Al}), \text{T}_d : (\text{Si}_4)]$ peut être confirmée.**

Le phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ se différencie donc sans ambiguïté des micas, notamment celui de type phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, et peut être considéré comme un nouveau matériau.

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
1100	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$
700	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
530	$\nu(\text{AlO}_6)$ et $\nu(\text{MgO}_6)$
480	$\delta(\text{O-Si-O})$
820	$\nu(\text{Al-O})$ (absente)

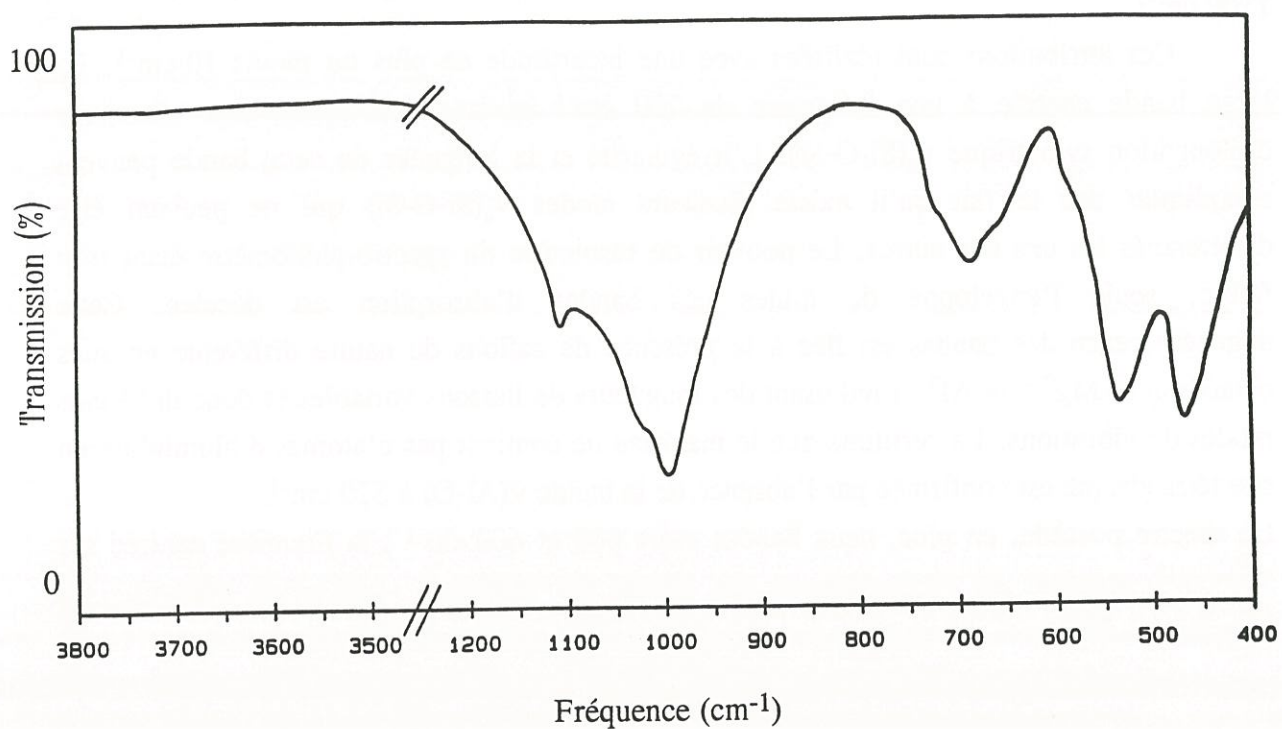


Fig. 27 : Spectre d'absorption infra-rouge du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Fréquence de vibration ν (cm^{-1})	Attribution au niveau des liaisons
1100	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$
700	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$
1000 1020	$\nu(\text{Si-O})$
530	$\nu(\text{Mg}_{\text{VI}}\text{-O})$ $\nu(\text{Al}_{\text{VI}}\text{-O})$
480	$\delta(\text{O-Si-O})$

Tableau VII : Attribution des fréquences de vibration aux diverses liaisons chimiques existant au sein du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

I-3-3) Etude du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ par résonance magnétique nucléaire, rotation à l'angle magique de ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si).

Cette technique de caractérisation conduit à des informations structurales sur des échantillons solides. La résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique du silicium (^{29}Si) est, en particulier, utilisée dans la caractérisation des silicates [86, 88].

Cinq positions de résonance peuvent exister pour les atomes de silicium au sein des silicates selon l'environnement des tétraèdres [88-90], les déplacements chimiques correspondant se situant entre -60 et -120 ppm (par rapport au tétra-méthyl silane -TMS-). La notation habituellement utilisée est $Q^m(n\text{Al})$, dans laquelle m est le nombre de tétraèdres liés (par un oxygène commun) à un tétraèdre central et n le nombre de sites tétraédriques occupés par des atomes d'aluminium.

Pour un tétraèdre de silicium (SiO_4) entouré de quatre autres tétraèdres de silicium ($Q^4(0\text{Al})$), le déplacement chimique se situe entre -107 et -120 ppm. C'est le cas de nombreux silicates de structures tridimensionnelles comme le quartz ou les zéolites.

Pour les phyllosilicates, les tétraèdres (SiO_4) sont tous situés dans un plan. Ainsi, chaque tétraèdre de silicium se trouve entouré par trois autres (configuration $Q^3(n\text{Al})$). La substitution $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ effectuée au sein des ces derniers, modifie la position du déplacement chimique. Il est de -93 ppm pour un groupe (SiO_4) entouré de trois tétraèdres de silicium ($Q^3(0\text{Al})$), de -88 ppm pour $Q^3(1\text{Al})$, (un groupe (SiO_4) entouré de deux tétraèdres de silicium et d'un tétraèdre d'aluminium) et de -83 ppm pour $Q^3(2\text{Al})$ [89-92]. Les schémas représentés à la figure 28 résument ces configurations.

La RMN-MAS ^{29}Si est la méthode la plus adaptée pour vérifier si les sites tétraédriques du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ ne sont occupés que par des atomes de silicium (et non par des atomes d'aluminium et de silicium dans un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 3/1$ comme pour le mica phlogopite). Quelques indices résultant de l'étude par spectroscopie d'absorption IR ont déjà permis d'esquisser une réponse à cette question (absence d'aluminium en coordinence 4).

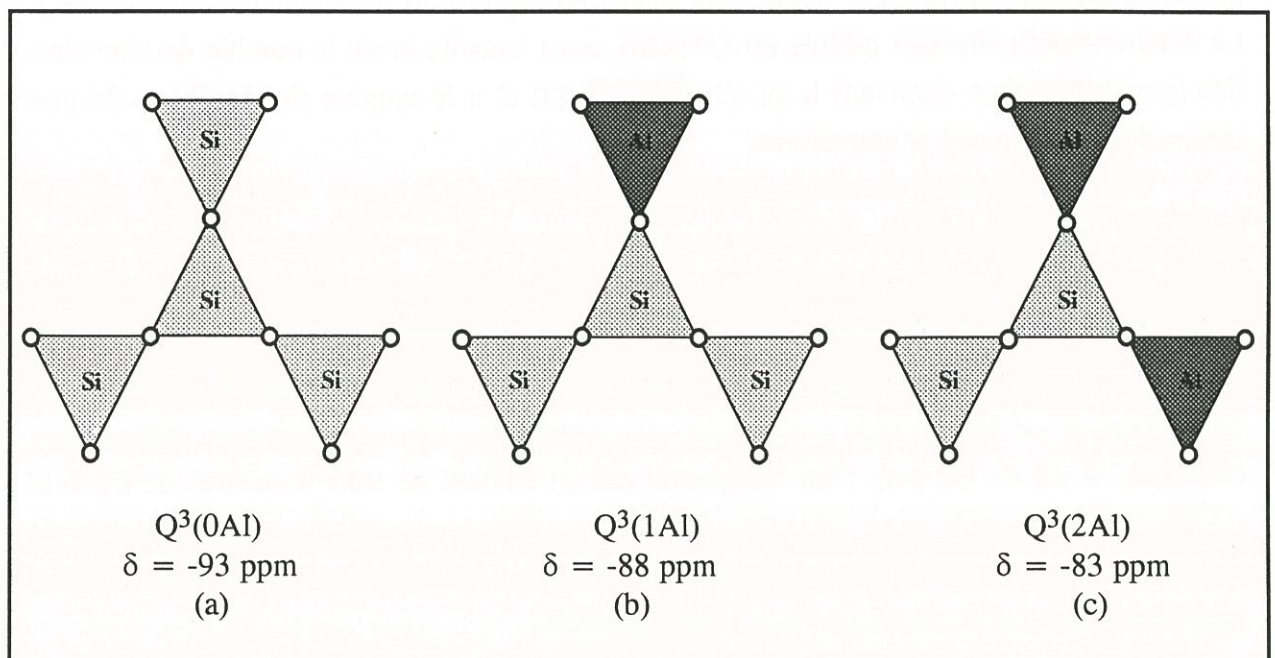
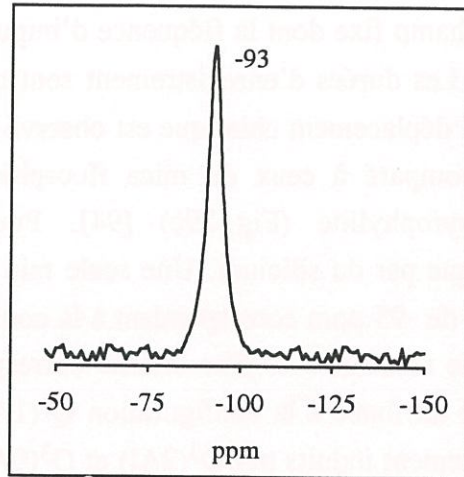
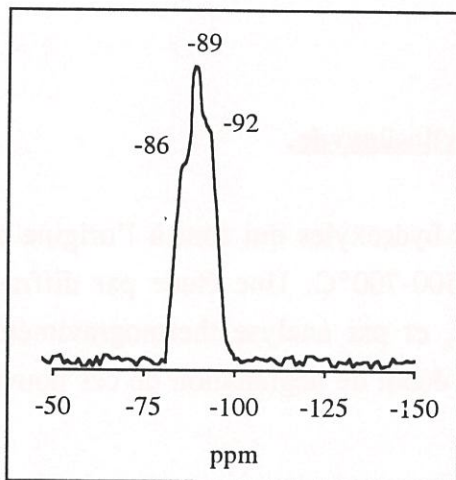


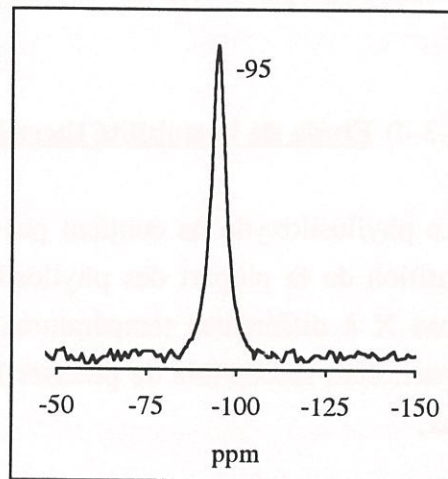
Fig. 28 : Valeur du déplacement chimique δ (par rapport au TMS) en RMN-MAS ^{29}Si selon la nature des tétraèdres voisins au sein d'un phyllosilicate.



(a) phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$



(b) mica fluorphlogopite
 $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$, (d'après [86])



(c) pyrophyllite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,
(d'après [86])

Fig. 29 : Spectres RMN-MAS ^{29}Si de silicates lamellaires
(déplacements chimiques exprimés en ppm par rapport au TMS)

Le spectre de RMN-MAS ^{29}Si est donné à la figure 29a. Il a été enregistré avec un spectromètre RMN-MAS(*) à champ fixe dont la fréquence d'impulsion était maintenue pour le noyau ^{29}Si à 39,730 MHz. Les durées d'enregistrement sont très longues afin d'obtenir un spectre bien résolu. Un seul déplacement chimique est observé à -93 ppm.

Le spectre peut être comparé à ceux du mica fluorphlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Fig. 29b) [93] et de la pyrophyllite (Fig. 29c) [94]. Pour ce dernier, les sites tétraédriques ne sont occupés que par du silicium. Une seule raie de résonance est observée avec un déplacement chimique de -95 ppm correspondant à la configuration $\text{Q}^3(0\text{Al})$. Pour le mica fluoré, la raie de résonance la plus intense correspondant à un déplacement chimique de -89 ppm peut être attribuée à la configuration $\text{Q}^3(1\text{Al})$. Ceux existant à -86 et -92 ppm peuvent être respectivement induits par $\text{Q}^3(2\text{Al})$ et $\text{Q}^3(0\text{Al})$.

En comparant les spectres RMN de ces deux phyllosilicates 2:1 et celui du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, il est donc possible de conclure qu'au sein de ce dernier matériau les atomes de silicium occupent toutes les cavités tétraédriques, les atomes d'aluminium se plaçant alors en sites octaédriques.

I-3-4) Etude de la stabilité thermique du phyllosiloxyde.

Le phyllosiloxyde ne contient pas de groupes hydroxyles qui sont à l'origine de la décomposition de la plupart des phyllosilicates dès 500-700°C. Une étude par diffraction des rayons X à différentes températures d'une part, et par analyse thermogravimétrique d'autre part, était susceptible de préciser la limite du début de dégradation de ces nouveaux matériaux.

L'étude de diffraction des rayons X en fonction de la température, a été réalisée sur une poudre de phyllosiloxyde disposée dans un creuset en platine et portée successivement à 700, 800, 900, 950 et 1000°C et pour une durée constante de 1 heure pour chaque valeur de la température. A chaque palier, le spectre de diffraction X du matériau est mesuré après une trempe à l'air. Les spectres à différentes températures sont présentés à la figure 30. Etant donnée la complexité du spectre de poudre du phyllosiloxyde, il était plus accessible de suivre précisément l'évolution des pics de diffraction de la famille de plans (001) à $d = 10 \text{ \AA}$, tout en regardant la totalité du spectre.

Pour les spectres à 700 et 800°C, aucun changement n'est décelé par rapport à celui réalisé à l'ambiante.

(*) Brüker MSL 200

Dès 900°C, l'intensité du pic de diffraction correspondant aux plans (002) commence à diminuer. Les autres parties du spectre peuvent être indexées comme celles du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$. Il peut s'agir d'un début de perte de bidimensionnalité. Le matériau commence à s'amorphiser à partir de 950°C et à 1000°C le spectre correspond à un mélange de phases tridimensionnelles: la silice (SiO_2) et la forstérite (Mg_2SiO_4).

Il est donc possible de considérer que le phyllosiloxyde est stable jusqu'à une température voisine de 950°C sous une pression de 1 atm. ; au-delà, une modification du réseau intervient induisant la formation de phases tridimensionnelles. Cette transition s'opère par une perte progressive de l'ordre à grande distance. Il est à noter que le potassium est absent de toutes ces phases. Il est probable que la dégradation du matériau dès 950°C soit induit par la diffusion des ions K^+ faiblement liés dans la zone interfeuillets (coordinence 12) conduisant dans une première étape à la déstabilisation de la structure (la neutralité électrique n'étant plus respectée) et dans une deuxième étape à sa réorganisation.

L'hypothèse que la décomposition du matériau soit liée aux atomes de potassium est tout à fait en accord avec les résultats obtenus lors d'une étude de la diffusion entre un mica fluoré et des oxydes simples [58]. Elle est renforcée par l'allure de la courbe d'analyse thermogravimétrique (Fig. 31). Entre 900 et 950°C une perte de masse irréversible de l'ordre de 4% est observée.

De tous les éléments contenus dans le phyllosiloxyde, le potassium est considéré comme le plus instable thermiquement [95]. Sa migration entre les feuillets pourrait donc induire le début de décomposition de la structure lamellaire.

La limite d'utilisation en température du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ sera de 950°C à pression atmosphérique. Il faut souligner que cette température est très nettement supérieure à celle de déshydroxylation des phyllosilicates ($T = 500-700^\circ\text{C}$).

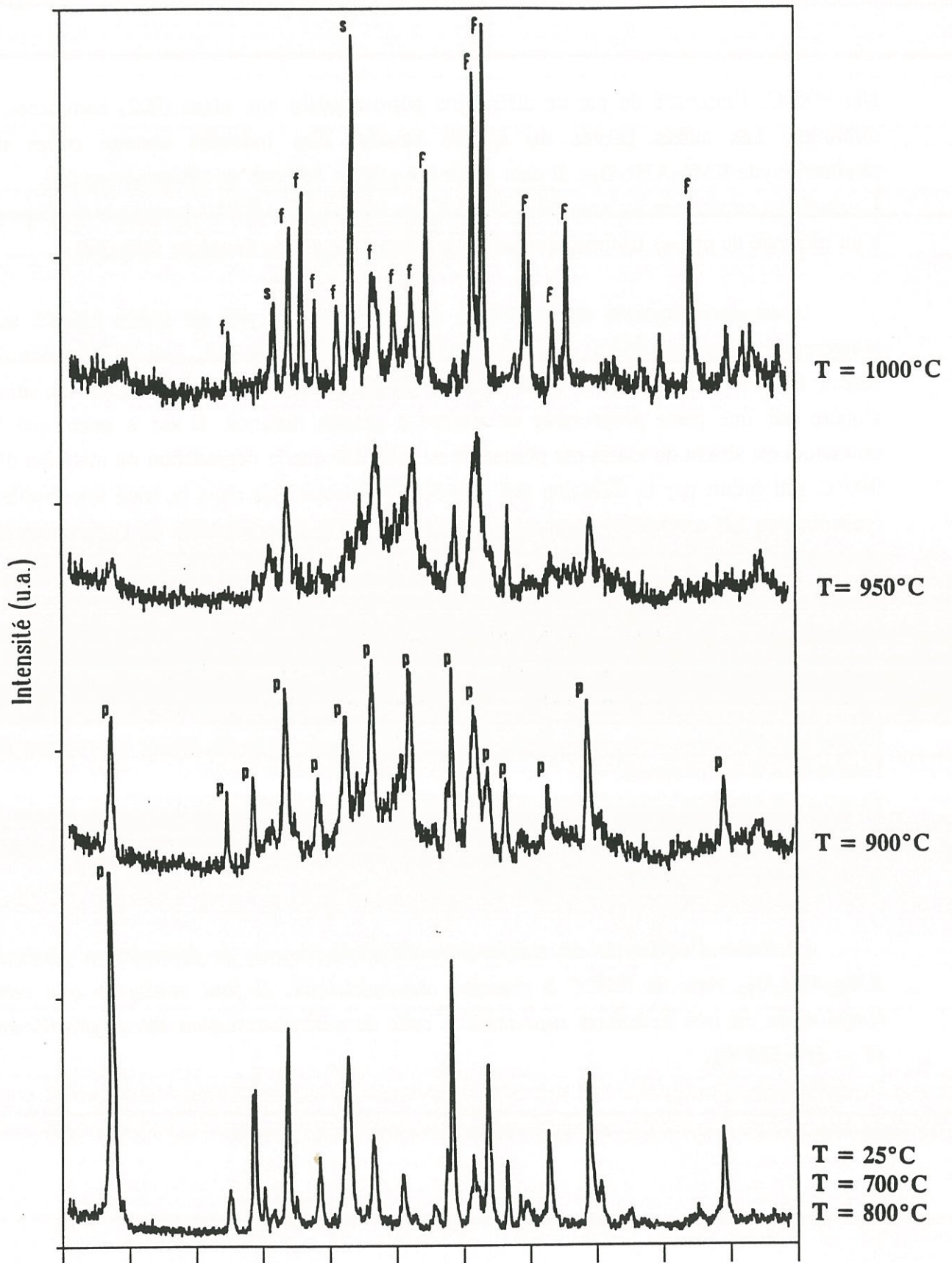


Fig. 30 : Spectres de diffraction des rayons X du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ effectués à différentes températures.

[p : phyllosiloxyde, s : silice, f : forstérite]

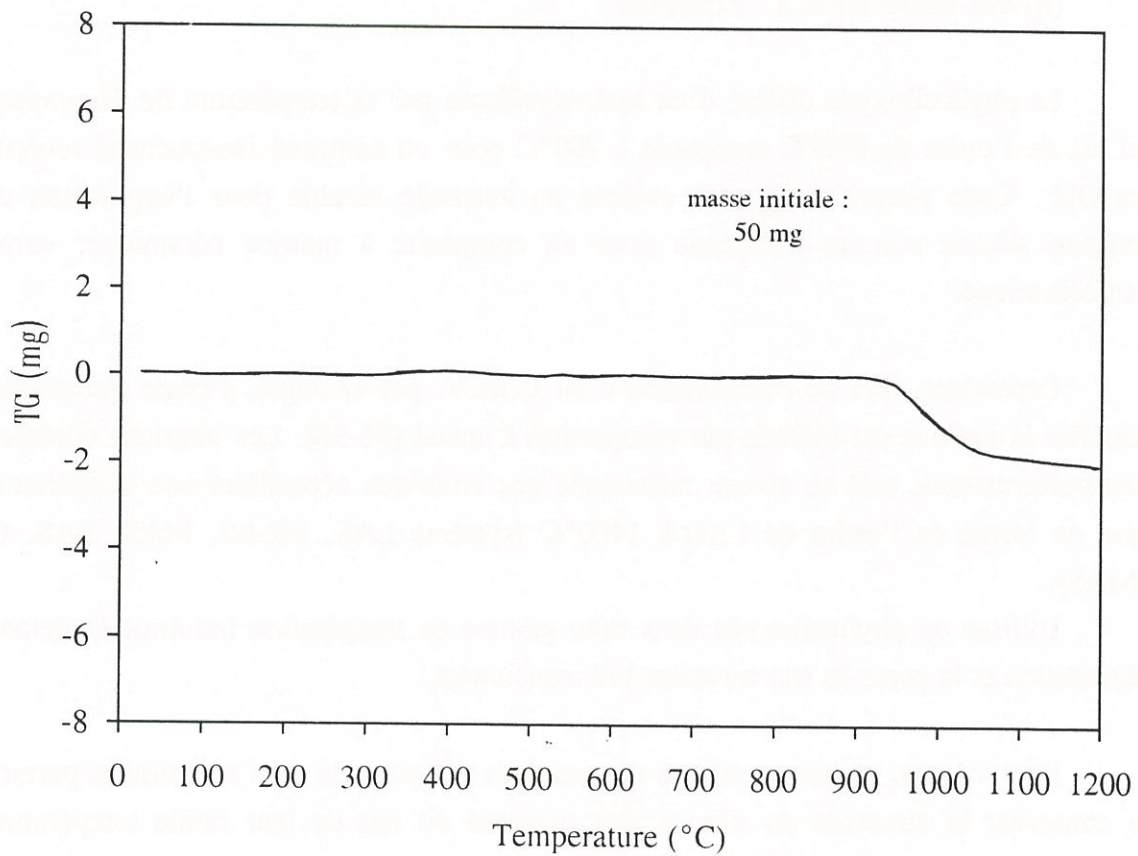


Fig. 31 : Courbe d'analyse thermogravimétrique du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Au travers de l'étude précédente concernant la synthèse d'un phyllosiloxyde d'une part, et la caractérisation de ses propriétés physico-chimiques d'autre part, il a été possible de mettre en évidence un nouveau matériau de formulation chimique voisine de celle d'un mica : $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Ce composé possède certaines propriétés identiques à celles des hydroxysilicates, soit :

- (i) une structure lamellaire donnant une direction de clivage parfait,
- (ii) une bonne tenue à l'oxydation.

Le phyllosiloxyde diffère d'un hydroxysilicate par sa température de décomposition qui est de l'ordre de 950°C comparée à 700°C pour un composé isostructural renfermant des OH^- . Cette propriété apparaît comme un avantage notable pour l'application de ce nouveau silicate comme interphase pour un composite à matrice céramique, verre ou vitrocéramique.

Cependant, lors de l'élaboration d'un C.M.V. par exemple, l'étape qui permet de densifier la matrice est réalisée par compaction à chaud [96-98]. Les matrices vitreuses les plus performantes, tant au niveau mécanique que chimique nécessitent une température de mise en forme de l'ordre de 1200 à 1400°C (système LAS, MLAS, MAS, BAS, CAS, BMAS).

Utiliser un phyllosiloxyde dans cette gamme de température induirait fatalement sa dégradation et la perte de son caractère bidimensionnel.

En revanche, mettre en oeuvre des matrices vitreuses de type borosilicaté permettrait de conserver la structure du silicate tout oxygéné du fait de leur faible température de ramollissement (voisine de 820°C pour le Pyrex).

Afin d'élargir le domaine d'application des phyllosiloxydes, il apparaissait important d'augmenter leur stabilité thermique, induisant plus de choix au niveau des matrices utilisables, une seule composition de phyllosiloxyde ayant été conçue et réalisée.

La mise au point d'autres formulations par le biais de substitutions cationiques au sein soit du phyllosiloxyde déjà élaboré, soit d'autres compositions de mica était un point important.

L'objectif principal étant l'augmentation de la stabilité thermique du matériau, nous nous sommes basés sur l'accroissement de l'énergie des liaisons mises en oeuvre dans le phyllosiloxyde.

Diverses substitutions peuvent être envisagées en sites tétraédrique, octaédrique et en interfeuille, en considérant d'une part la charge des éléments sélectionnés et leur coordinence, et d'autre part, les énergies des liaisons chimiques en résultant.

La limite d'une telle démarche est principalement d'ordre chimique, les alcoolates métalliques utilisés comme réactifs n'existant pas pour tous les éléments envisagés.

Le second objectif de cette étude était donc de créer une nouvelle famille de matériaux lamellaires isostructuraux des phyllosilicates. Il faut remarquer qu'outre les applications potentielles comme interphase dans des systèmes composites, ces nouveaux matériaux, en se référant aux phyllosilicates, étaient susceptibles d'autres développements : la catalyse hétérogène de haute température en pétrochimie [99], la catalyse et la synthèse de molécules biologiques de type cytochrome P450 [100].

II) SUR D'AUTRES PHYLLOSILOXYDES.

La méthodologie mise en oeuvre est calquée sur celle décrite lors de la première étude. Elle se décompose en trois étapes successives sur la base d'une composition d'un phyllosilicate,

(i) la conception théorique d'une nouvelle composition tout oxygénée au travers de substitutions anioniques ($2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) et cationiques,

(ii) la synthèse par voie sol-gel et l'optimisation des conditions de stabilité en milieu supercritique du matériau correspondant à cette stoechiométrie,

(iii) des caractérisations physico-chimiques de ce dernier (lorsque sa synthèse est possible) par diffraction des rayons X à température ambiante et à haute température, et par spectroscopie d'absorption IR.

II-1) Modification des liaisons chimiques dans les feuillets.

Cela concerne des substitutions cationiques en sites tétraédrique et octaédrique, les feuillets de potassium restant inchangés entre les couches T-O-T.

Le mica muscovite de formulation chimique $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, a tout d'abord été sélectionné comme matériau de base.

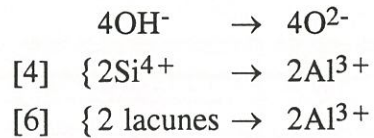
II-1-1) Phyllosiloxyde dont la structure dérive de celle du mica muscovite.

Ce mica peut être considéré comme un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique. Les atomes d'aluminium sont répartis sur deux types de sites : les sites octaédriques où ils occupent 2 sites 3 et ceux tétraédriques comme dans le cas du mica-phlogopite, où ils occupent 1/4 des sites, les atomes de silicium étant réparti sur les autres sites.

La représentation schématique de ce mica, en faisant apparaître uniquement le plan des feuillets ainsi que leur composition, est donnée à la figure 32a.

Afin de remplacer 4 groupes OH^- par 4 atomes d'oxygènes (O^{2-}), tout en sauvegardant la structure lamellaire, un atome de silicium Si^{4+} est remplacé par un atome d'aluminium Al^{3+} dans chaque couche contenant les entités tétraédriques. En site octaédrique, deux atomes d'aluminium supplémentaires sont insérés. Ainsi, tous les sites en coordinence 6 sont occupés (3 sur 3).

Ces substitutions compensées peuvent être schématisées de la manière suivante :



La figure 32b représente la formulation d'un phyllosiloxyde de formule globale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

Le remplacement en site tétraédrique d'un atome de silicium par un atome d'aluminium pourrait apparaître comme un facteur déstabilisant ($E_{\text{Al}^{3+}-\text{O}} = 116 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $E_{\text{Si}^{4+}-\text{O}} = 184 \text{ kcal.mol}^{-1}$), cependant il est très largement compensé par la disparition des lacunes octaédriques entraînant la formation de liaisons $\text{Al}^{3+}-\text{O}$ supplémentaires.

Les conditions de synthèse ont été ensuite optimisées afin d'obtenir une phase pure l'analyse radiocristallographique sur poudre étant la technique utilisée. Pour les conditions de synthèse suivantes :

$$\begin{array}{l}
 P = 50-100 \text{ MPa,} \\
 T = 550-650^\circ\text{C,} \\
 t = 48\text{h,}
 \end{array}$$

une phase isotype du mica muscovite est obtenue. Le domaine de synthèse de ce matériau de formule initiale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ apparaît très étroit.

Le spectre de diffraction des rayons X est présenté à la figure 33a. L'état de cristallisation semble être moins bon que dans le cas du premier exemple, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction étant plus importante.

L'augmentation de la température de synthèse conduit à un mélange de phases constitué d'un matériau isotype du mica et d'alumine (Al_2O_3) (Fig. 33b).

Seul le paramètre temps permet d'améliorer la résolution des pics de diffraction. Des expériences d'une durée de plusieurs jours (5 ou 6) ont en effet conduit à un état de cristallisation nettement amélioré (Fig. 33c).

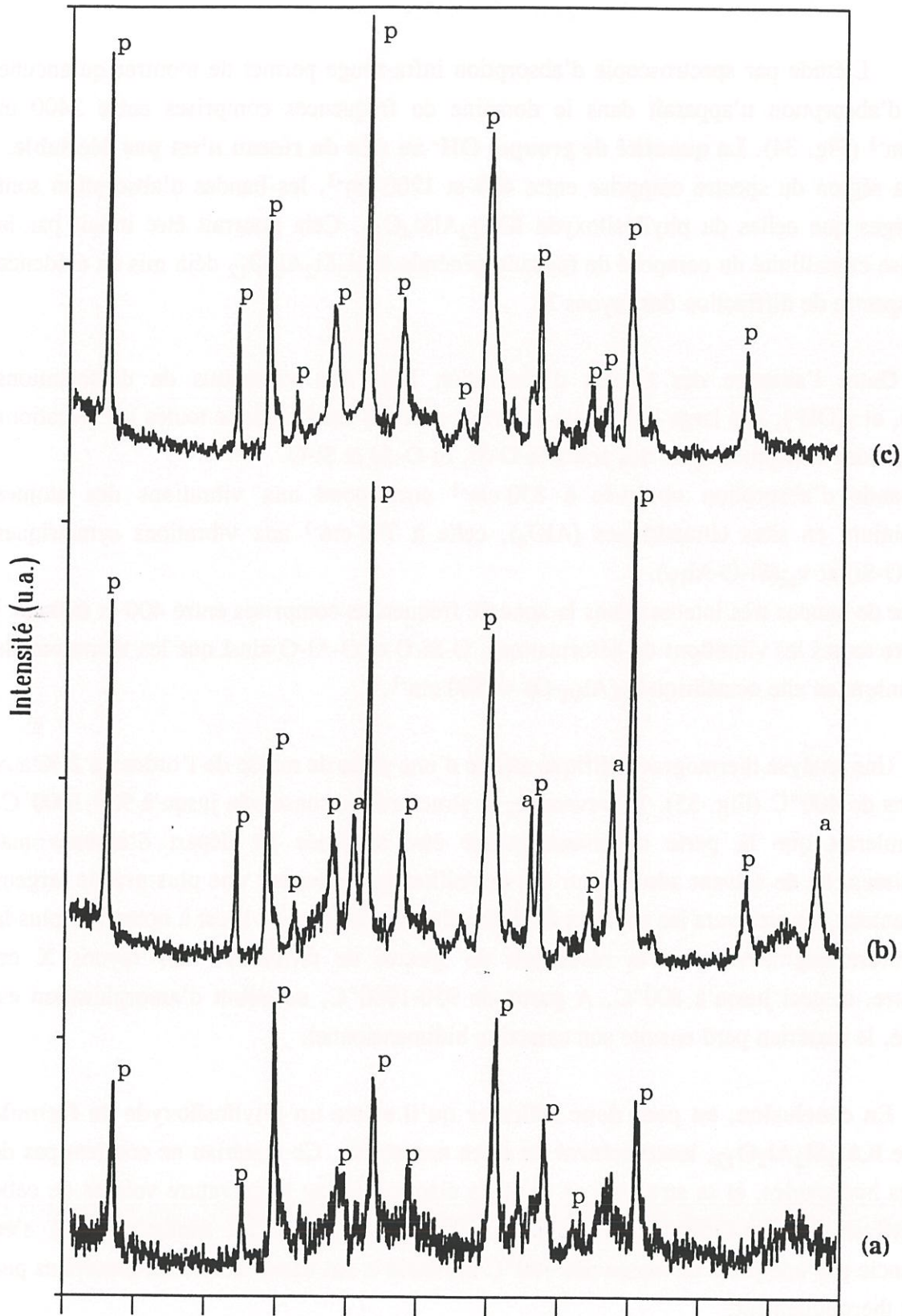


Fig. 33 : Spectres de diffractions des rayons X du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

(a) $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 48\text{h}$

(b) $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 700^\circ\text{C}$, $t = 48\text{h}$

(c) $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 144\text{h}$

[p : phyllosiloxyde
a : alumine]

L'étude par spectroscopie d'absorption infra-rouge permet de montrer qu'aucune bande d'absorption n'apparaît dans le domaine de fréquences comprises entre 3400 et 3800 cm^{-1} (Fig. 34). **La quantité de groupes OH⁻ au sein du réseau n'est pas décelable.** Dans la région du spectre comprise entre 400 et 1200 cm^{-1} , les bandes d'absorption sont plus larges que celles du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$. Cela pourrait être induit par la mauvaise cristallinité du composé de formule générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ déjà mis en évidence par le spectre de diffraction des rayons X.

Outre l'absence des bandes d'absorption liées aux vibrations de déformations $\delta(\text{OH}^-)$, et $\gamma(\text{OH}^-)$, une large bande aux environs de 1020 cm^{-1} englobe toutes les vibrations d'élongations antisymétriques des ponts Si-O-Si, Si-O-Al et Si-O.

Une bande d'absorption observée à 850 cm^{-1} correspond aux vibrations des atomes d'aluminium en sites tétraédriques (AlO_4), celle à 730 cm^{-1} aux vibrations symétriques $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$.

La série de bandes très intenses dans la zone de fréquences comprises entre 400 et 600 cm^{-1} recouvre toutes les vibrations de déformations. O-Si-O et O-Al-O ainsi que les vibrations de l'aluminium en site octaédrique $\nu(\text{Al}_{\text{VI}}\text{-O}) = 580 \text{ cm}^{-1}$.

Une analyse thermogravimétrique atteste d'une perte de masse de l'ordre de 2 % aux environs de 400°C (Fig. 35). En revanche, la structure est conservée jusqu'à 950-1000°C. Il semblerait que la perte de masse puisse être attribuée au départ d'espèces mal cristallisées, ou de solvant adsorbé sur ces cristallites qui induisent une plus grande largeur à mi-hauteur des pics vers les spectres de diffraction des rayons X. Il est à noter que plus la température augmente, plus la résolution du spectre de diffraction des rayons X est meilleure, et ceci jusqu'à 800°C. A partir de 950-1000°C, un début d'amorphisation est observé, le matériau perd ensuite son caractère bidimensionnel.

En conclusion, on peut donc affirmer qu'il existe un phyllosiloxyde de formule globale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$, isostructural du mica muscovite. Ce matériau ne contient pas de groupes hydroxyles, et sa structure en feuillets disparaît à une température voisine de celle du phyllosiloxyde précédemment étudié : $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$. Il faut souligner qu'il s'en différencie par une perte de masse dès 400°C attribuée à des traces de phases amorphes peu stables thermiquement.

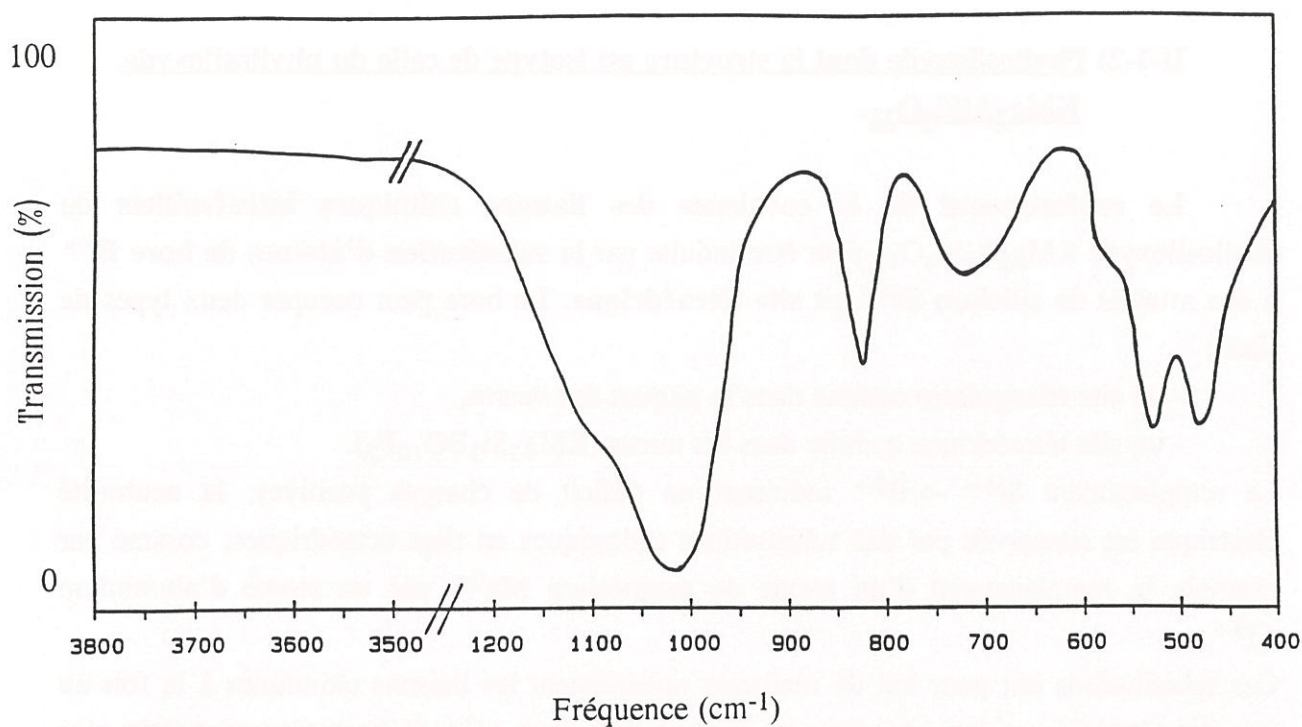


Fig. 34 : Spectre d'absorption infra-rouge du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

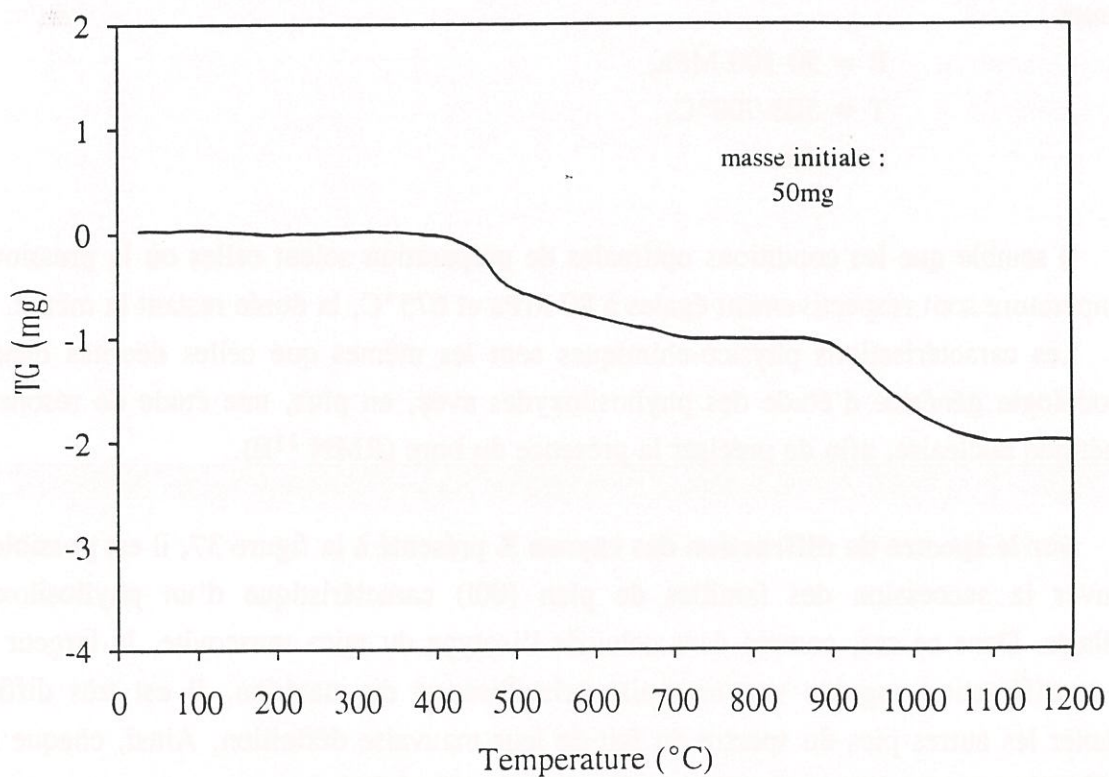


Fig. 35 : Courbe d'analyse thermogravimétrique du phyllosiloxyde de composition $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

II-1-2) Phyllosiloxyde dont la structure est isotype de celle du phyllosiloxyde

$\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Le renforcement de la covalence des liaisons chimiques intrafeuillet du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ peut être induite par la substitution d'atomes de bore B^{3+} à des atomes de silicium Si^{4+} en site tétraédrique. Le bore peut occuper deux types de sites :

- un site triangulaire comme dans la plupart des verres,
- un site tétraédrique comme dans les micas ($\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{BO}_{10}\text{F}_2$).

Le remplacement $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$ induisant un déficit de charges positives, la neutralité électrique est conservée par des substitutions cationiques en sites octaédriques, comme par exemple le remplacement d'un atome de magnésium Mg^{2+} par un atome d'aluminium Al^{3+} .

Ces substitutions ont pour but de renforcer notablement les liaisons chimiques à la fois au sein des tétraèdres et des octaèdres, les liaisons $\text{B}^{3+}\text{-O}$ et $\text{Al}^{3+}\text{-O}$ étant respectivement plus covalentes que $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ et $\text{Mg}^{2+}\text{-O}$ (la covalence étant déterminée selon Pauling). La formulation générale du phyllosiloxyde découlant de cette démarche est $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$, schématisée à la figure 36.

La synthèse de ce phyllosiloxyde a été menée dans les conditions expérimentales suivantes :

$$\begin{aligned} P &= 50\text{-}100 \text{ MPa,} \\ T &= 500\text{-}700^\circ\text{C,} \\ t &= 48\text{h.} \end{aligned}$$

Il semble que les conditions optimales de préparation soient celles où la pression et la température sont respectivement égales à 80 MPa et 675°C, la durée restant la même.

Les caractérisations physico-chimiques sont les mêmes que celles décrites dans la méthodologie générale d'étude des phyllosiloxydes avec, en plus, une étude de résonance magnétique nucléaire, afin de préciser la présence du bore (RMN ^{11}B).

Sur le spectre de diffraction des rayons X présenté à la figure 37, il est possible de retrouver la succession des familles de plan (00l) caractéristique d'un phyllosiloxyde lamellaire. Dans ce cas, comme dans celui de l'isotype du mica muscovite, la largeur des pics de diffraction suggère une mauvaise cristallisation du matériau. Il est très difficile d'indexer les autres pics du spectre du fait de leur mauvaise définition. Ainsi, chaque raie de diffraction pourra être attribuée à plusieurs plans réticulaires.

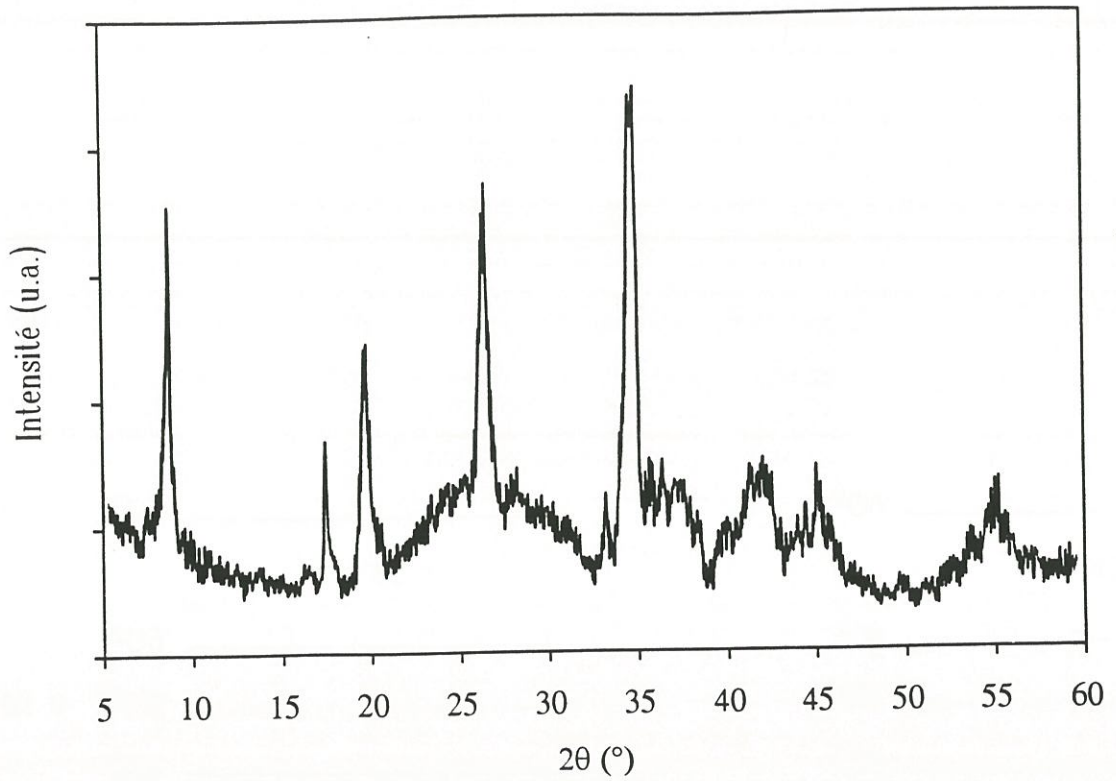


Fig. 37 : Spectre de diffraction des rayons X du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$.

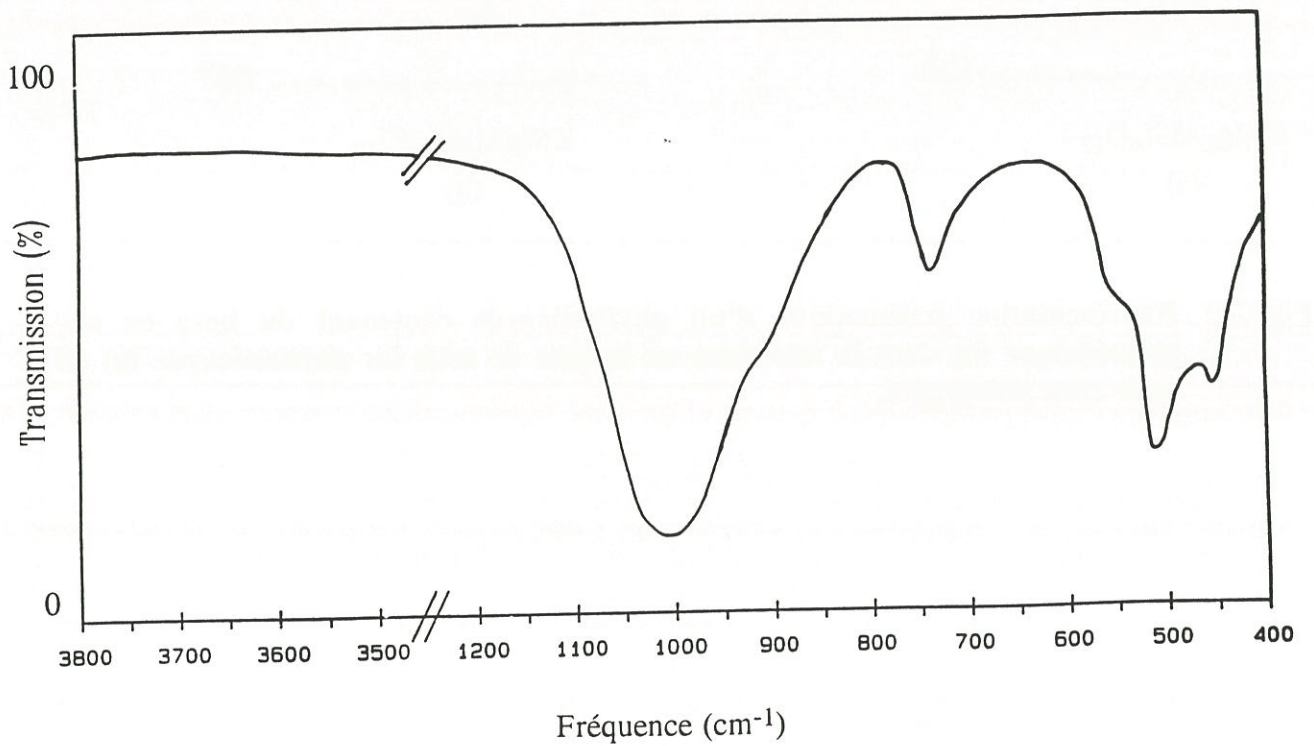


Fig. 38 : Spectre d'absorption infra-rouge du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$.

L'étude par spectroscopie d'absorption infra-rouge met en évidence l'absence de la bande d'absorption $\nu(\text{OH}^-)$ entre 3400 et 3800 cm^{-1} (Fig. 38). Donc ce matériau lamellaire ne contient pas de groupes hydroxyles. Les autres zones du spectre peuvent donner un certain nombre d'informations sur les autres liaisons mises en jeu dans ce matériau .

En particulier, la large bande observée autour de 1000 cm^{-1} correspond à la superposition de plusieurs modes de vibrations antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-B})$, ainsi que les modes $\nu(\text{Si-O})$. La bande placée à 720 cm^{-1} est liée aux modes de vibrations symétriques des ponts cités précédemment [78].

Entre 400 et 600 cm^{-1} , il est possible de retrouver les modes de déformation $\delta(\text{O-Si-O})$, $\delta(\text{O-B-O})$ à 500 cm^{-1}), ainsi que les modes de vibration d'élongation correspondant aux atomes d'aluminium et de magnésium en coordinence 6 (530 cm^{-1}).

L'étude de la tenue thermique du matériau a été menée par diffraction des rayons X en fonction de l'accroissement de température. Comme dans le cas des autres compositions tout oxygénées, le phyllosiloxyde semble se décomposer entre 900 et 1000°C.

Une étude par résonance magnétique nucléaire du bore a été entreprise sur ce phyllosiloxyde $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$. De manière générale, le bore peut occuper deux sites distincts :

(i) un site triangulaire (BO_3), où les trois liaisons du bore sont dans un même plan, qui se caractérise en RMN ^{11}B par un éclatement quadripolaire qui peut être du 1er ordre (effet des 1^{er} voisins visualisé par 2 pics) et du 2^{ème} ordre (effet des 2^{ème} voisins donnant deux épaulements aux 2 pics précédents) (Fig. 39a).

(ii) un site tétraédrique (BO_4), système de symétrie sphérique caractérisé par un singulet (Fig. 39b).

Un matériau qui contient du bore dans les deux sites (triangulaires et tétraédriques) présente un spectre RMN du bore qui correspond au recouvrement des deux précédents (Fig. 39c) [101, 102].

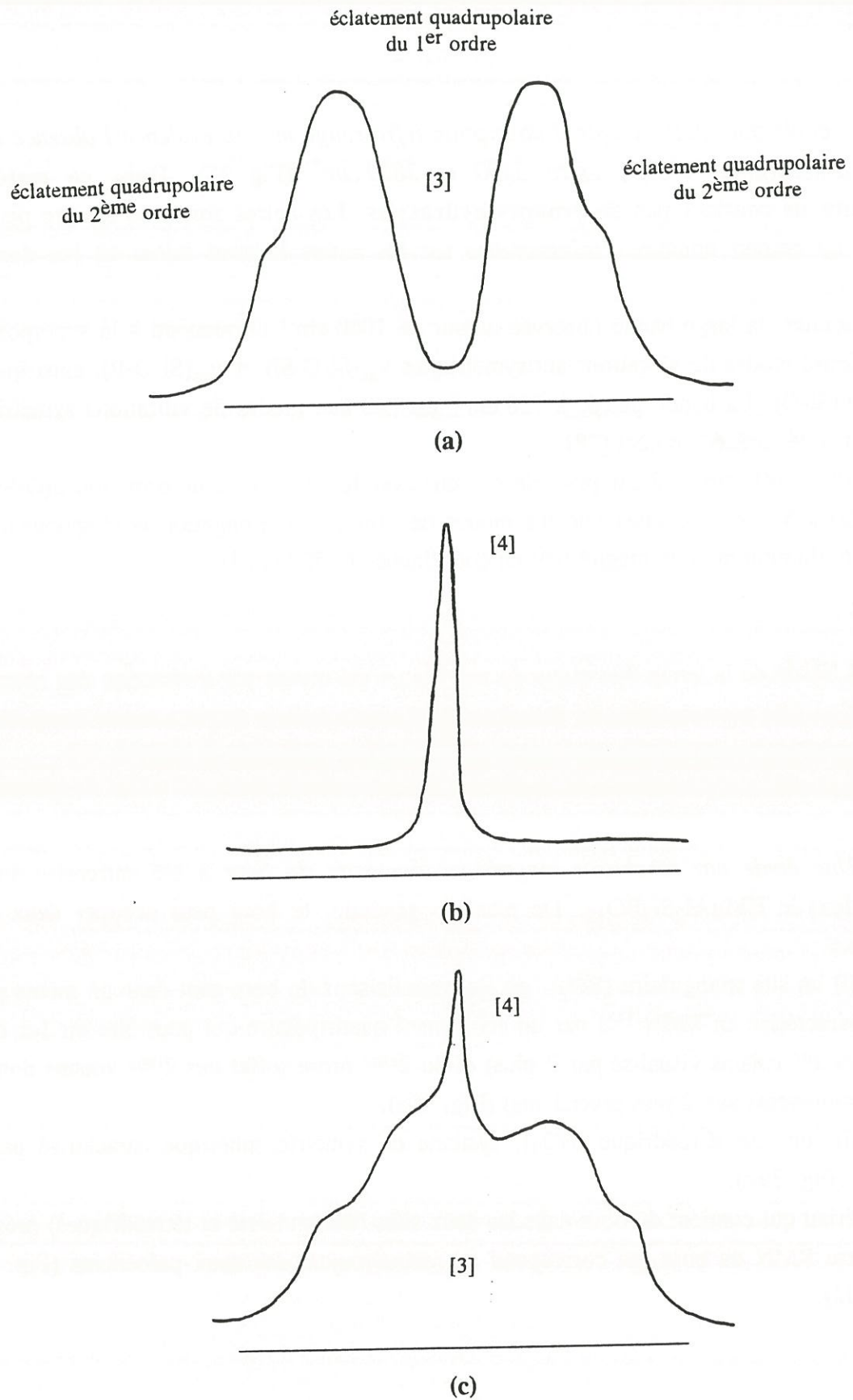


Fig. 39 : Spectres théoriques en RMN ^{11}B selon l'occupation des sites
(d'après Bray [102]):

- (a) sites triangulaires occupés,
- (b) sites tétraédriques occupés,
- (c) sites triangulaires et tétraédriques occupés simultanément.

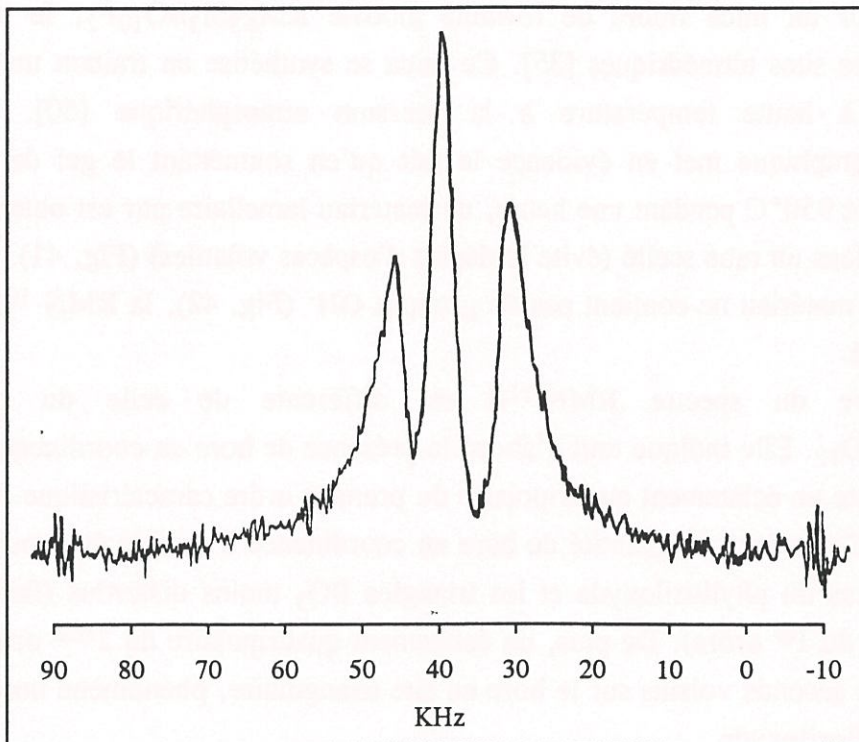


Fig. 40 : Spectre en RMN ^{11}B du phyllosiloxyde de composition $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$.

D'après le spectre RMN du phyllosiloxyde $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$ (Fig. 40), les deux types de sites sont occupés.

Sur la base de la structure des phyllosilicates, le bore ne pourrait occuper que des sites tétraédriques. Dans le cas de ce phyllosiloxyde, 50 % du bore se place en coordinence 3, 50 % en coordinence 4. Cependant, l'éclatement quadripolaire du 1er ordre est beaucoup plus important dans le cas du phyllosiloxyde par rapport au cas général (Fig. 39c) attestant d'une possible distorsion au sein des triangles BO_3 .

Afin de comprendre ces phénomènes, deux points ont été essentiellement développés : d'une part, l'analyse en RMN ^{11}B du gel précurseur du phyllosiloxyde, d'autre part l'élaboration d'une référence contenant un taux de bore bien défini. Notre choix s'est porté sur un mica fluoré de formule globale $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{BO}_{10}\text{F}_2$, le bore occupant uniquement les sites tétraédriques [35]. Ce mica se synthétise en traitant un gel de même composition à haute température à la pression atmosphérique [50]. Une analyse radiocristallographique met en évidence le fait qu'en soumettant le gel de départ à une température de 950°C pendant une heure, un matériau lamellaire pur est obtenu à condition de travailler dans un tube scellé (évite le départ d'espèces volatiles) (Fig. 41). L'infra-rouge atteste que le matériau ne contient pas de groupes OH^- (Fig. 42), la RMN ^{19}F que le mica est bien fluoré.

L'allure du spectre RMN ^{11}B est différente de celle du phyllosiloxyde $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$. Elle indique tout d'abord la présence de bore en coordinence 4 (Fig. 43). Il existe ensuite un éclatement quadripolaire du premier ordre caractéristique du bore en site triangulaire. Cependant, la quantité de bore en coordinence 3 semble être moins importante que dans le cas du phyllosiloxyde et les triangles BO_3 moins distordus (faible éclatement quadripolaire du 1^{er} ordre). De plus, un éclatement quadripolaire du 2^{ème} ordre correspond à un effet des seconds voisins sur le bore en site triangulaire, phénomène non observé dans le cas du phyllosiloxyde.

Le spectre RMN ^{11}B du gel précurseur du composé $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$ (Fig. 44) montre que le bore occupe principalement des sites tétraédriques.

Il est possible d'avancer que la présence du bore en coordinence 3 au sein des phyllosilicates et de leurs précurseurs peut être liée aux méthodes de synthèses mises en oeuvre (procédé sol-gel suivi, soit d'un traitement solvothérmal, soit d'un traitement thermique).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la présence de bore dans les deux types de sites au sein du phyllosiloxyde.

(i) Des molécules planes contenant du bore en sites triangulaires 3 pourraient être insérées entre les feuillets sans modifier considérablement la distance entre les couches.

(ii) Du fait de son médiocre état de cristallisation, la phase lamellaire ainsi synthétisé pourrait être accompagnée d'une phase additionnelle (amorphe) contenant du bore en coordinence 3.

(iii) Enfin, certains tétraèdres du phyllosiloxyde pourraient être distordus positionnant préférentiellement 50 % du bore en environnement triangulaire, distorsions minimisées dans le cas du mica fluoré.

C'est en prenant en compte simultanément ces trois hypothèses qu'il est envisageable d'expliquer la présence de bore en sites triangulaires.

Pour des durées de synthèses plus courtes ou plus longues, il n'a pas été possible de paramétrer la quantité de bore en site triangulaire en fonction de l'état de cristallisation du matériau : il reste toujours dans les mêmes proportions par rapport au bore en sites tétraédriques.

Le renforcement des liaisons chimiques intrafeuille des phyllosiloxydes découlant de substitutions $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$ en site tétraédrique et $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ en site octaédrique ne s'est pas accompagné d'une augmentation notable de la température de décomposition (toujours plafonnée à 950-1000°C). Cependant, l'incertitude quant à l'existence d'une distorsion des tétraèdres ou à la présence d'une phase additionnelle contenant du bore en coordinence 3, ne fait pas du phyllosiloxyde $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$ un matériau de choix pouvant intervenir comme interphase mécanique d'un C.M.C. et C.M.V..

Lors de la première étude concernant le phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, il a été envisagé que la limite d'utilisation en température était fonction de la stabilité du potassium en interfeuille. Cet élément très faiblement lié aux atomes d'oxygène, permet d'induire une certaine aptitude au clivage pour les phyllosiloxydes (comme pour les micas). En outre, sa diffusion entre les plans peut conduire à un effondrement de la structure bidimensionnelle.

La température de décomposition d'un matériau étant fonction de la stabilité de son maillon le plus faible, il a été envisagé, par la suite de concevoir des phyllosiloxydes au travers de substitutions cationiques dans l'espace interfeuille.

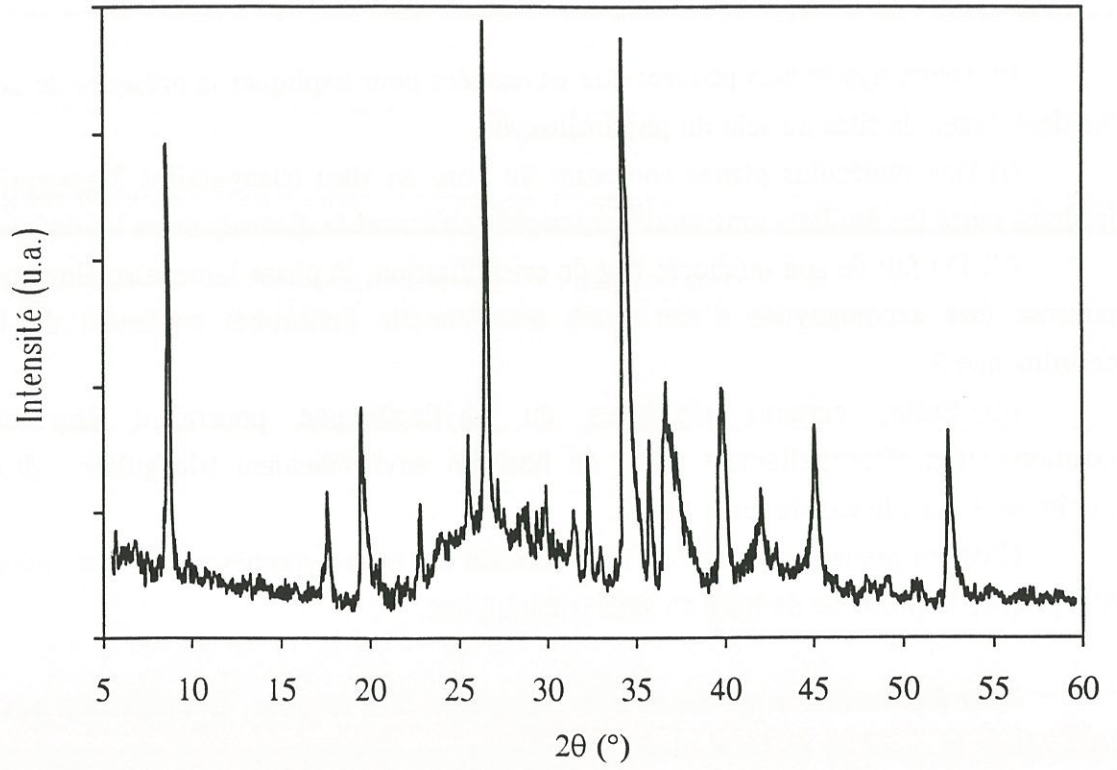


Fig. 41 : Spectre de diffraction des rayons X du mica $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{BO}_{10}\text{F}_2$.

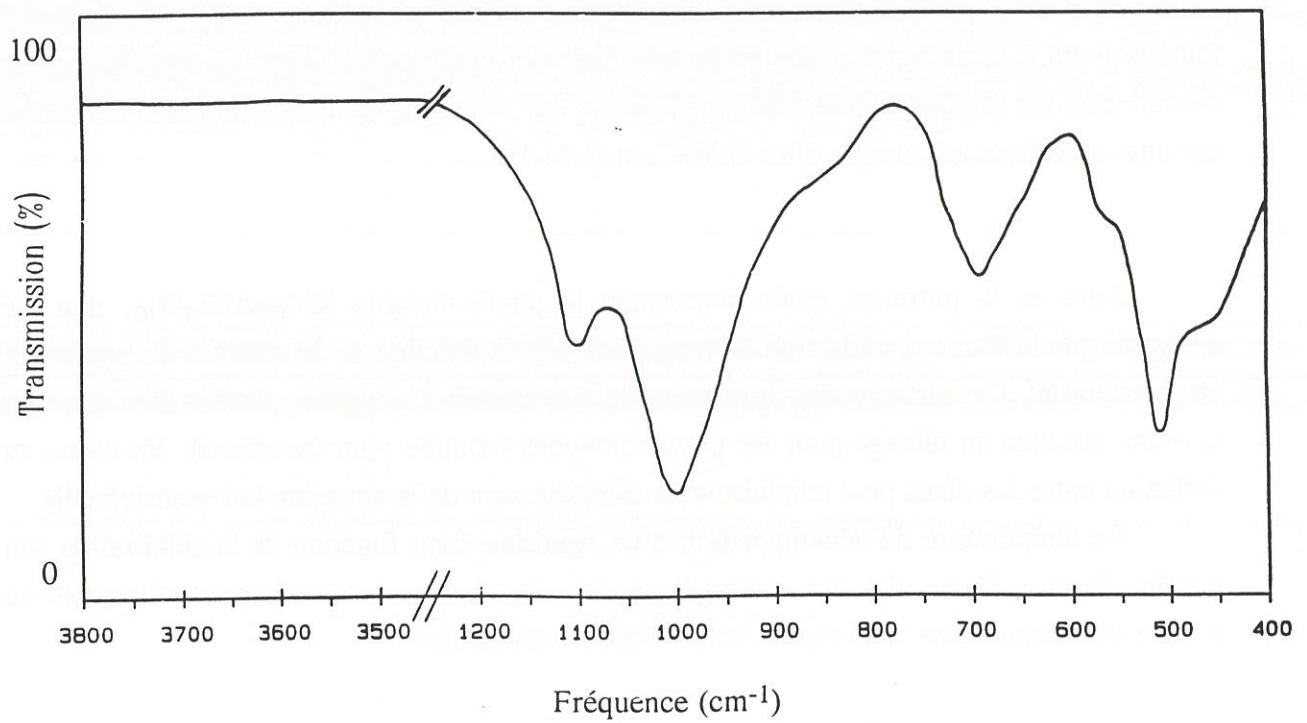


Fig. 42 : Spectre d'absorption IR du mica $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{BO}_{10}\text{F}_2$.

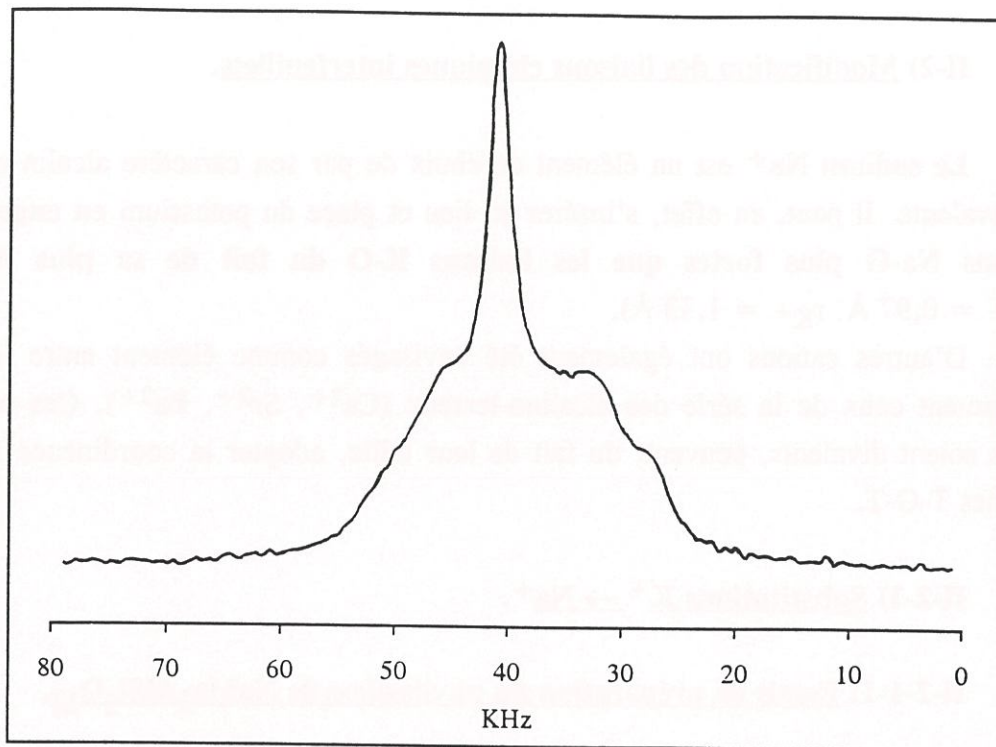


Fig. 43 : Spectre RMN ¹¹B du mica KMg₃Si₃BO₁₀F₂

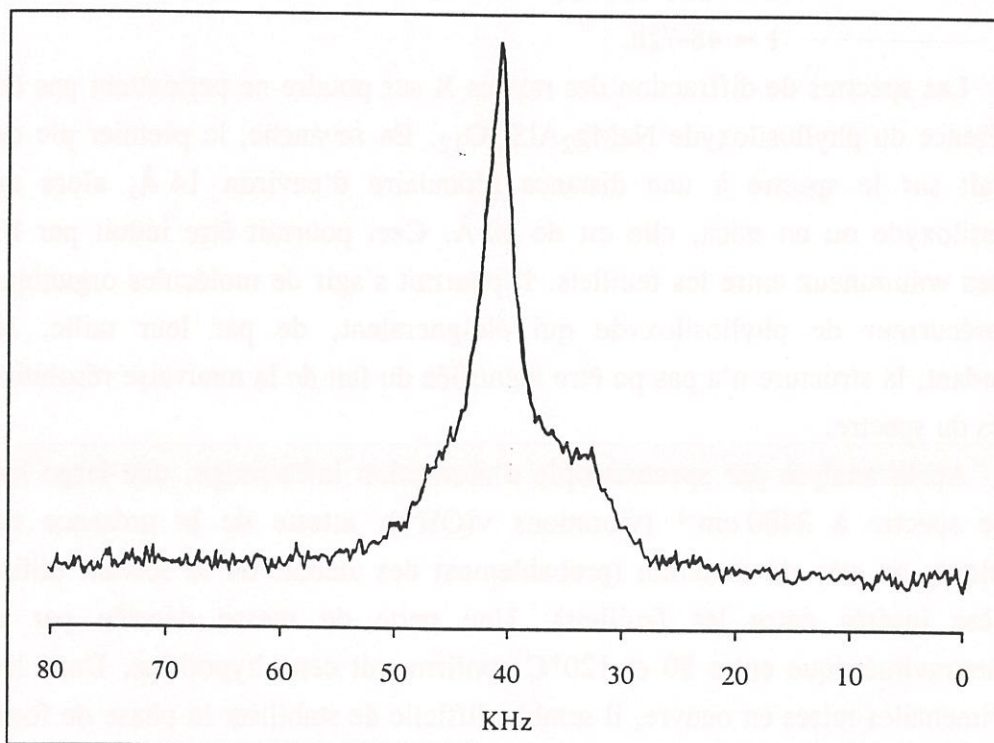


Fig. 44 : Spectre RMN ¹¹B du gel précurseur de phyllosiloxyde.

II-2) Modification des liaisons chimiques interfeuillet.

Le sodium Na^+ est un élément de choix de par son caractère alcalin et sa charge monovalente. Il peut, en effet, s'insérer en lieu et place du potassium **en engendrant des liaisons Na-O plus fortes que les liaisons K-O du fait de sa plus faible taille** ($r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$).

D'autres cations ont également été envisagés comme élément entre les feuillets, notamment ceux de la série des alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Ces cations, bien qu'ils soient divalents, peuvent, du fait de leur taille, adopter la coordinence 12 entre les couches T-O-T.

II-2-1) Substitutions $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$.

II-2-1-1) Essais de préparation du phyllosiloxyde $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Substituer un atome de sodium Na^+ à un atome de potassium K^+ au sein du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 45a), ne modifie pas la structure intrafeuillelet. La formulation théorique de cette nouvelle composition est alors $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 45b).

De nombreuses synthèses ont été tentées dans les conditions suivantes :

$$P = 50-100 \text{ MPa,}$$

$$T = 500-800^\circ\text{C,}$$

$$t = 48-72\text{h.}$$

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ne permettent pas de conclure à la présence du phyllosiloxyde $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$. En revanche, le premier pic de diffraction apparaît sur le spectre à une distance réticulaire d'environ 14 \AA , alors que pour un phyllosiloxyde ou un mica, elle est de 10 \AA . Ceci pourrait être induit par l'insertion de groupes volumineux entre les feuillets. Il pourrait s'agir de molécules organiques issues du gel précurseur de phyllosiloxyde qui éloigneraient, de par leur taille, les feuillets. Cependant, la structure n'a pas pu être identifiée du fait de la mauvaise résolution des autres parties du spectre.

Après analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge, une large bande repérée sur le spectre à 3400 cm^{-1} (vibrations $\nu(\text{OH}^-)$), atteste de la présence de molécules organiques au sein du matériau (probablement des alcools ou le solvant utilisé lors de la synthèse insérés entre les feuillets). Une perte de masse décelée par une analyse thermogravimétrique entre 80 et 120°C confirmerait cette hypothèse. Dans les conditions expérimentales mises en oeuvre, il semble difficile de stabiliser la phase de formule globale $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

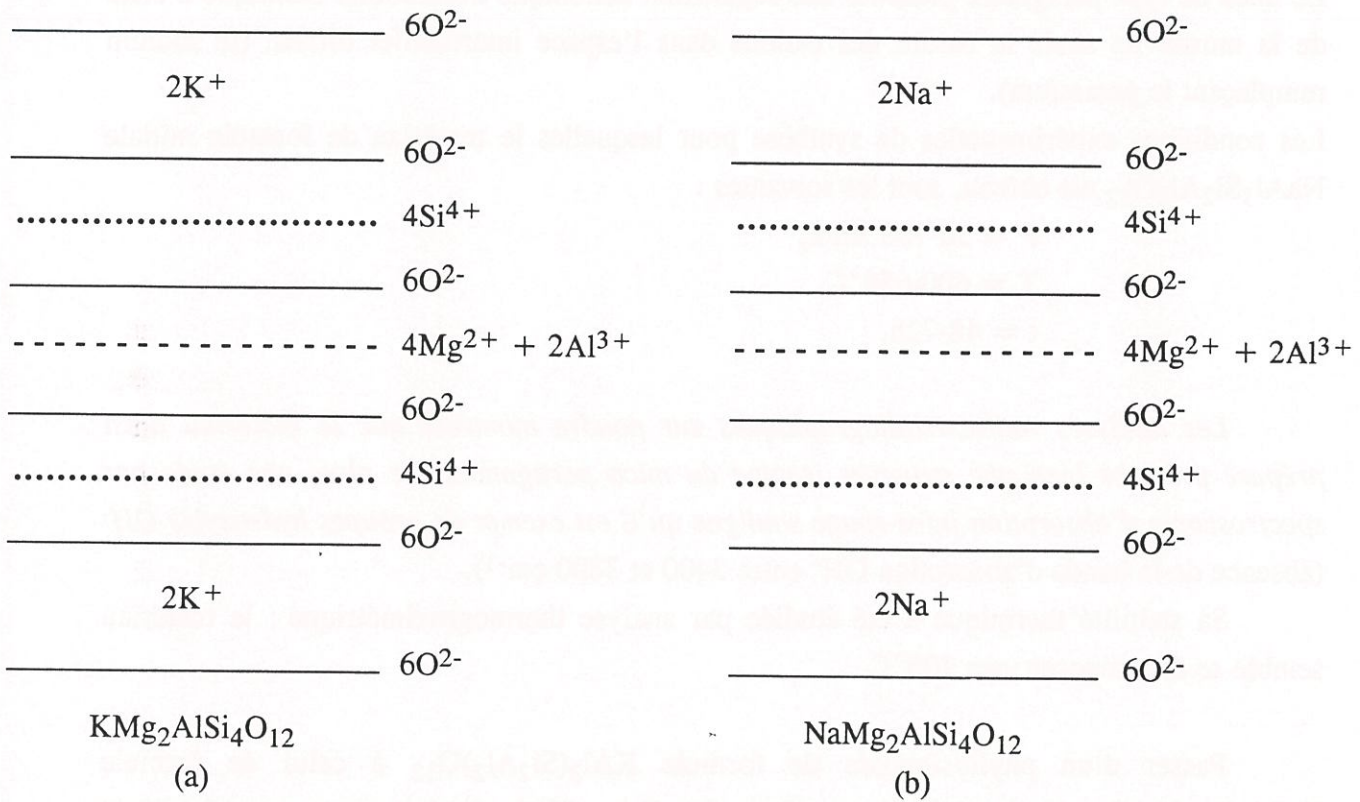


Fig. 45 : Représentation schématique d'un phyllosiloxyde (b) dans lequel du sodium est substitué à du potassium en interfeuillet au sein du composé $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ (a).

II-2-1-2) Essai de synthèse du phyllosiloxyde $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

Le passage du mica muscovite $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ à un phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ s'accompagne du renforcement des liaisons intrafeuillet. Substituer du sodium à du potassium induirait en plus le renforcement des liaisons interfeuillet (liaison Na-O plus covalente que celle K-O), et serait susceptible de conduire à un phyllosiloxyde $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ (Fig. 46b) isotype du mica paragonite ($\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) (Fig. 46a).

Le mica de type paragonite présente une répartition cationique intrafeuillet identique à celle de la muscovite seule la nature des cations dans l'espace interfeuillet diffère (le sodium remplaçant le potassium).

Les conditions expérimentales de synthèse pour lesquelles le matériau de formule initiale $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ est obtenu, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} P &= 50-100 \text{ MPa,} \\ T &= 600-650^\circ\text{C,} \\ t &= 48-72\text{h.} \end{aligned}$$

Les analyses radiocristallographiques sur poudre montrent que le matériau ainsi préparé présente bien une structure isotype du mica paragonite. De plus, une étude par spectroscopie d'absorption infra-rouge souligne qu'il est exempt de groupes hydroxyles OH⁻ (absence de la bande d'absorption OH⁻ entre 3400 et 3800 cm⁻¹).

Sa stabilité thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique : le matériau semble se décomposer vers 700°C.

Passer d'un phyllosiloxyde de formule $\text{KAl}_3(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{12}$ à celui de formule $\text{NaAl}_3(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{12}$ par le biais d'une substitution $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ n'induit pas un accroissement de la stabilité thermique (elle passe de 950-1000°C pour le composé contenant du potassium à 700°C pour le silicate au sodium).

Insérer du sodium en interfeuillet induit d'une part des problèmes de synthèse (cas du remplacement $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ au sein du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$), et d'autre part abaisse la température de décomposition (cas du phyllosiloxyde $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$).

Il semblerait que le potassium soit l'élément alcalin le plus approprié pour la stabilisation des phyllosiloxydes. Ce comportement pourrait s'expliquer par une minimisation des forces de répulsion de type électrostatique entre les feuillets, liée à la taille de l'alcalin. La faible stabilité thermique de ce dernier phyllosiloxyde très riche en ions chargés (Si^{4+} et Al^{3+}) pourrait conforter cette hypothèse.

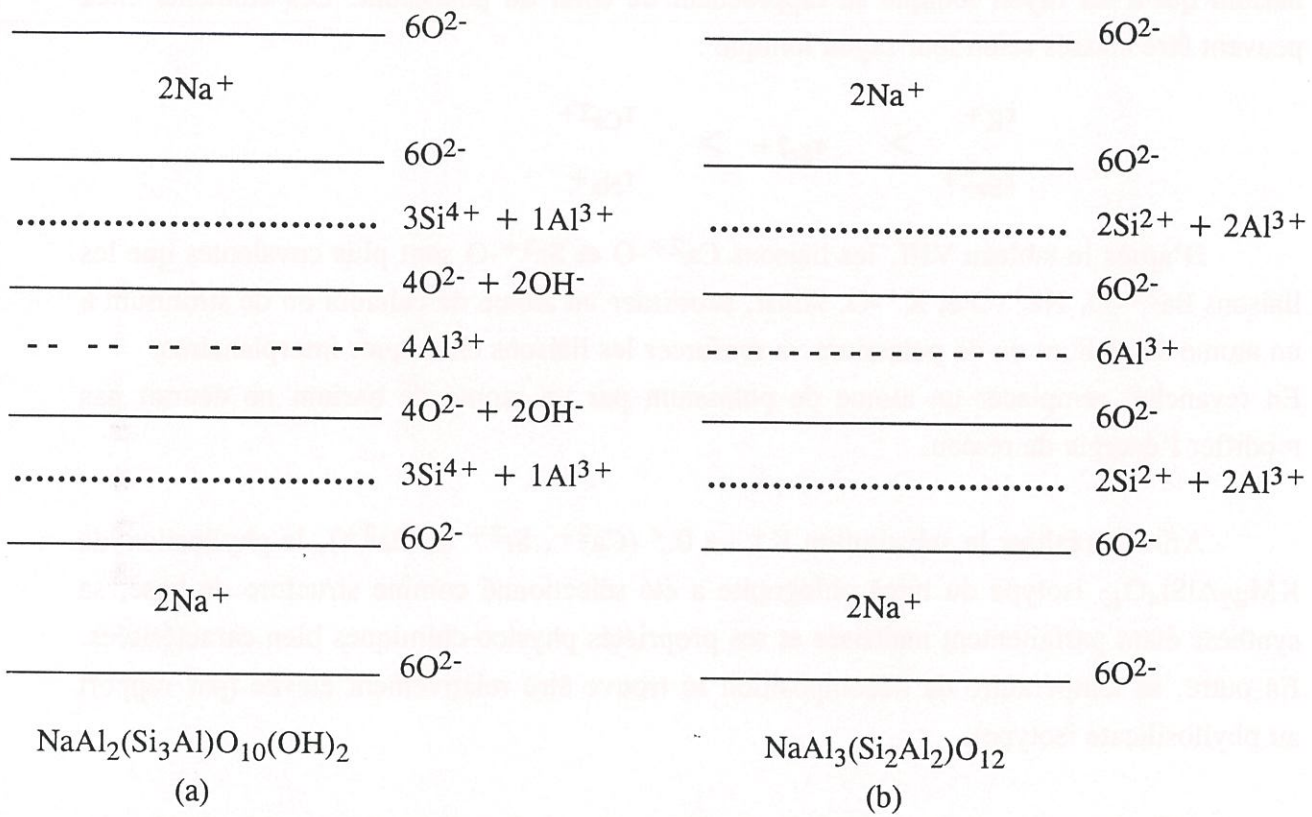


Fig. 46 : Représentation schématique d'un phyllosiloxyde (b) dont la structure est isotype de celle du mica paragonite (a).

II-2-2) Substitutions $K^+ \rightarrow 0,5 (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$.

Le calcium, le strontium et le barium, cations divalents peuvent s'insérer entre les feuillets. Les rayons ioniques de ces alcalino-terreux, ainsi que les pourcentages d'ionicté de liaisons R-O (R = Ca, Sr, Ba) calculés selon la méthode de Pauling, sont comparés respectivement dans le tableau VIII aux rayons ioniques du sodium et du potassium et aux forces des liaisons K-O et Na-O.

Les atomes de calcium ont une taille identique à celle de sodium tout comme le barium qui a un rayon ionique se rapprochant de celui du potassium. Les éléments cités peuvent être classés selon leur rayon ionique :

$$\begin{array}{ccccc} r_{K^+} & & & & r_{Ca^{2+}} \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ r_{Ba^{2+}} & > & r_{Sr^{2+}} & > & r_{Na^+} \end{array}$$

D'après le tableau VIII, les liaisons Ca^{2+} -O et Sr^{2+} -O sont plus covalentes que les liaisons Ba^{2+} -O, Na^+ -O et K^+ -O. Ainsi, substituer un atome de calcium ou de strontium à un atome de sodium ou de potassium va renforcer les liaisons chimiques interplanaires. En revanche, remplacer un atome de potassium par un atome de barium ne devrait pas modifier l'énergie de réseau.

Afin de réaliser la substitution $K^+ \rightarrow 0,5 (Ca^{2+}, Sr^{2+} \text{ ou } Ba^{2+})$, le phyllosiloxyde $KMg_2AlSi_4O_{12}$ isotype du mica phlogopite a été sélectionné comme structure de base, sa synthèse étant parfaitement maîtrisée et ses propriétés physico-chimiques bien caractérisées. En outre, sa température de décomposition se trouve être relativement élevée (par rapport au phyllosilicate isotype).

Afin de maintenir la neutralité électrique du réseau, deux fois moins d'éléments alcalino-terreux divalents sont introduits dans le sol précurseur du phyllosiloxyde. La formulation globale de ces nouveaux silicates tout oxygénés peut alors s'écrire : $R_{0,5}Mg_2AlSi_4O_{12}$ (R = Ca, Sr ou Ba). Sa représentation schématique est donnée à la figure 47b.

Pour ces trois compositions, une optimisation des paramètres pression, température de traitement du gel, dans un domaine limité d'une part par les performances de l'appareillage (P = 100 MPa, T = 900°C - Cf. Annexe 1), et d'autre part par les conditions nécessaires à l'obtention des conditions supercritiques, n'a pas permis d'aboutir à des matériaux facilement identifiables par diffraction des rayons X.

Cation interfeuillet	Rayon ionique (Å)	% d'ionicté selon Pauling (M-O)
Ca ²⁺	0,99	79
Sr ²⁺	1,12	79
Ba ²⁺	1,35	82
Na ⁺	0,97	82
K ⁺	1,33	84

Tableau VIII : Valeurs des rayons ioniques et des pourcentages d'ionicté (selon Pauling) de quelques alcalins et alcalino-terreux.

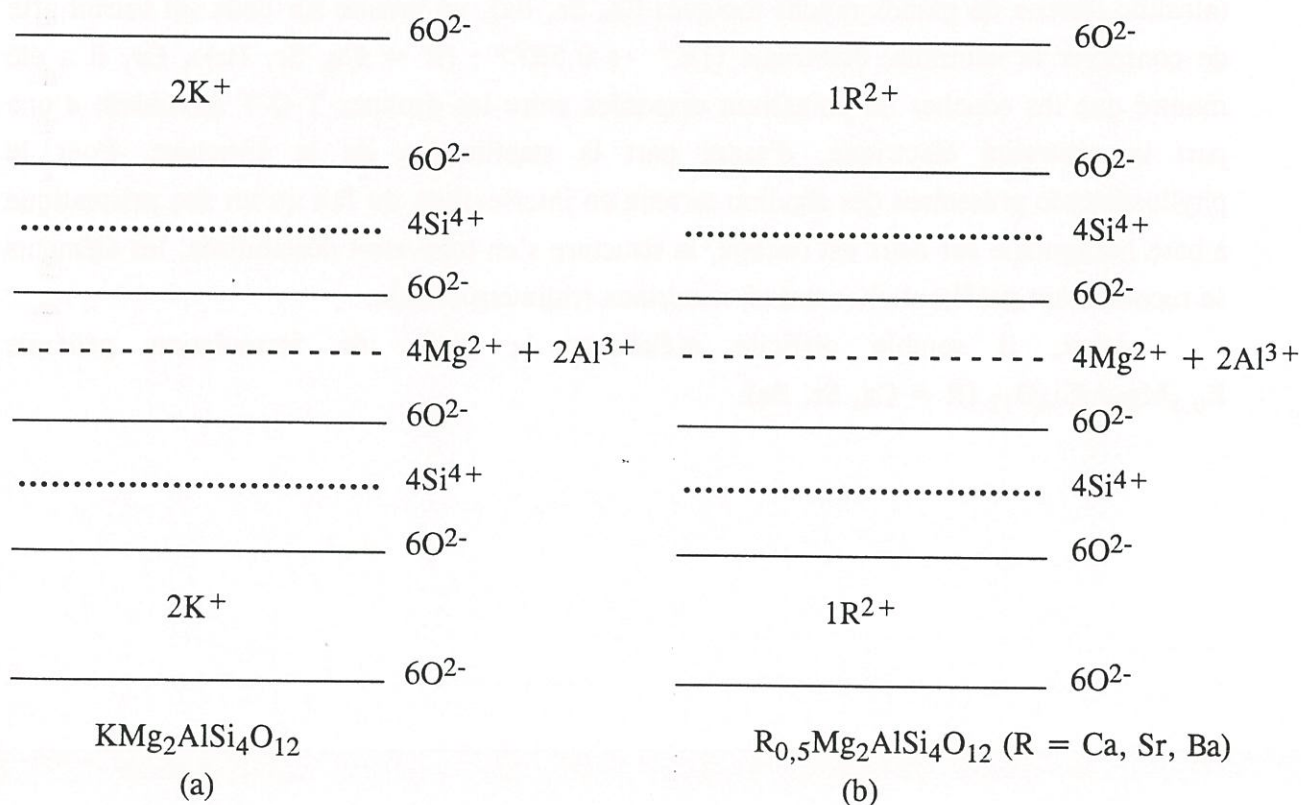


Fig. 47 : Représentation schématique d'un phyllosiloxyde isotype du composé $KMg_2AlSi_4O_{12}$ (a) dans lequel des alcalino-terreux (R) s'insèrent entre les couches (R = Ca, Sr, Ba) (b).

Dans la plupart des cas, des phases tridimensionnelles, telles que les feldspaths de formulation générale $RA_2Si_2O_8$ ($R = Ca, Sr$ ou Ba) sont obtenues. Ces matériaux sont constitués d'un double feuillet de tétraèdres d'aluminium et de silicium entre lesquels se placent des alcalino-terreux.

D'autres phases peuvent aussi être obtenues, mais il semble difficile de les attribuer aux phyllosiloxydes de composition $RMg_2AlSi_4O_{12}$ ($R = Ca, Sr, Ba$).

Dans le domaine de pression utilisé ($P < 200$ MPa) il apparaît donc très difficile de stabiliser un phyllosiloxyde renfermant des éléments alcalino-terreux en interfeuillet. Pour expliquer ces résultats, une comparaison avec le rôle du potassium K^+ en interfeuillet peut être menée.

Cet élément d'interfeuillet se place en coordinence 12. Ainsi, tous les atomes de potassium sont aux centres de prismes à bases hexagonales (hexagones formés par les couches de tétraèdres). Dans le cas de l'insertion de cations divalents entre feuillets (alcalino-terreux de grands rayons ioniques Ca, Sr, Ba), un prisme sur deux est vacant afin de conserver la neutralité électrique ($1K^+ \rightarrow 0,5R^{2+}$; ($R = Ca, Sr, Ba$)). Or, il a été montré que les couches de potassium disposées entre les groupes T-O-T assuraient d'une part la neutralité électrique, d'autre part la stabilisation de la structure. Pour le phyllosiloxyde présentant des alcalino-terreux en interfeuillet, du fait qu'un site prismatique à base hexagonale sur deux est occupé, la structure s'en trouverait déstabilisée, les éléments se recombinaient préférentiellement en matériaux tridimensionnels.

Ainsi, il semble difficile d'élaborer la phase de formulation générale $R_{0,5}Mg_2AlSi_4O_{12}$ ($R = Ca, Sr, Ba$).

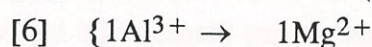
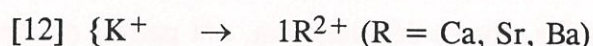
II-2-3) Substitutions $K^+ \rightarrow 1(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$.

D'après l'étude précédente, un des points essentiels qui semble induire la stabilisation d'une structure type phyllosiloxyde est l'occupation de tous les sites prismatiques à base hexagonale (coordinance 12) placés entre les couches T-O-T.

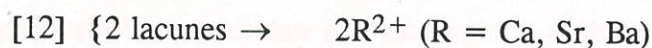
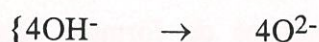
Il en résulte que, pour effectuer au sein du phyllosiloxyde $KMg_2AlSi_4O_{12}$ des substitutions en interfeuillelet $K^+ \rightarrow R^{2+}$ ($R = Ca, Sr, Ba$), un atome de potassium doit être remplacé par un atome R pour occuper tous les sites en coordiance 12.

L'excédent de charges positives apporté entre les feuillettes va être compensé par une substitution d'un atome de magnésium Mg^{2+} à un atome d'aluminium Al^{3+} en sites octaédriques.

Ces deux substitutions peuvent être schématisées ainsi :



La formule globale de ces nouveaux phyllosiloxydes est $RMg_3Si_4O_{12}$ ($R = Ca, Sr, Ba$). Or, il se trouve que ces composés de par leurs compositions, sont isotypes du talc de formule brute $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ dans lequel des atomes d'oxygène O^{2-} sont substitués à des groupes hydroxyles OH^- , la compensation cationique s'effectuant par l'insertion entre les feuillettes d'alcalino-terreux selon le schéma suivant :



Le passage d'une structure type talc à un phyllosiloxyde isotype est schématisé à la figure 48.

Ainsi, réaliser des substitutions dans l'espace interfeuillelet au sein d'un phyllosiloxyde de structure isotype du mica phlogopite a conduit à un phyllosiloxyde isotype du talc.

Après des essais de synthèse solvothermale dans les conditions expérimentales suivantes :

$$P = 50-100 \text{ MPa,}$$

$$T = 550-650^\circ\text{C,}$$

$$t = 48-72\text{h,}$$

un matériau dont le spectre de diffraction des rayons X est isotype de celui du talc, est obtenu (pour les trois compositions $(\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, $\text{SrMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ et $\text{BaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$).

Cependant, la caractérisation de ces matériaux par spectroscopie d'absorption infra-rouge permet de déceler la présence de groupes OH^- au sein du réseau. Il semble donc que dans les conditions de synthèses étudiées, les phases hydroxylées soient préférentiellement stabilisées. L'utilisation de pressions plus élevées seraient peut-être susceptibles de faciliter la préparation de tels matériaux.

Insérer en interfeuillet des alcalino-terreux selon le schéma $\text{K}^+ \rightarrow \text{R}^{2+}$ ($\text{R} = \text{Ca}$, Sr , Ba), ne semble pas aller dans le sens de la stabilisation d'un phyllosiloxyde.

Les tentatives de synthèse concernant de nouveaux phyllosiloxydes dans lesquels des alcalins (sodium) ou des alcalino-terreux (calcium, strontium, barium) sont substitués dans l'espace interfeuille à des atomes de potassium, ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes rendant compte du rôle des cations placés entre les couches sur la stabilisation de ces nouveaux silicates tout oxyde.

Plusieurs caractéristiques semblent se dégager d'une telle étude.

(i) *Les sites prismatiques à base hexagonale situés entre les feuillets, doivent être préférentiellement tous occupés.*

(ii) *Insérer des atomes de sodium (Na^+) (alcalin dont le rayon ionique est plus faible que celui du potassium) ne conduit pas à une augmentation de la température de décomposition du phyllosiloxyde (composé de formule globale $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ qui se dégrade à 700°C), ou dans d'autres cas à la stabilisation d'une structure type phyllosiloxyde (composé de formule générale $\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ qui contient de l'eau).*

(iii) Les ions alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) introduits dans le sol précurseur d'un phyllosiloxyde dont la structure est isotype de celle d'un talc, ont tendance à favoriser la formation de phases tridimensionnelles, accompagnées de phases bidimensionnelles de structure isotype d'un talc hydroxylé.

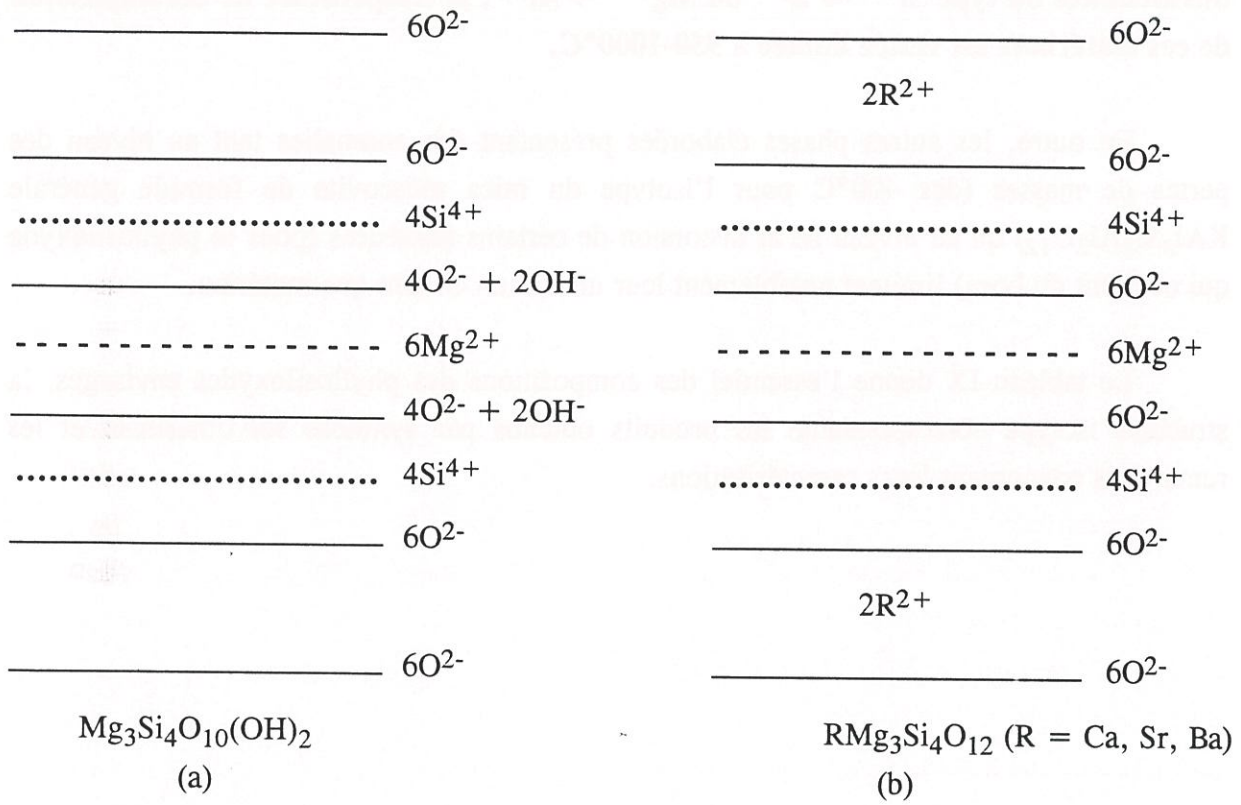


Fig. 48 : Représentation schématique d'un phyllosiloxyde (b) dont la structure est isotype de celle du talc (a).

Les conclusions essentielles à tirer de toute cette démarche théorique suivie d'une approche expérimentale concernant soit des substitutions intrafeuillettes, soit interfeuillettes, soit les deux simultanément, sont les suivantes :

(i) dans les conditions de pression utilisées ($P < 200$ MPa), un phyllosiloxyde semble ne pouvoir être conçu qu'en disposant uniquement des atomes de potassium entre les couches T-O-T,

(ii) d'autre part, bien qu'en renforçant l'énergie de réseau au sein du phyllosiloxyde de formule générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, par le biais de substitutions intrafeuillettes du type $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$ ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, la température de décomposition de ces matériaux est restée limitée à 950-1000°C.

En outre, les autres phases élaborées présentant des anomalies tant au niveau des pertes de masses (dès 400°C pour l'isotype du mica muscovite de formule générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$) qu'au niveau de la distorsion de certains tétraèdres (pour le phyllosiloxyde qui contient du bore) limitent notablement leur utilisation en tant que matériau.

Le tableau IX donne l'essentiel des compositions des phyllosiloxydes envisagés, la structure isotype correspondante les produits obtenus par synthèse solvothermale et les remarques concernant leurs caractérisations.

Formule de phyllosiloxyde proposée	Structure type	Résultats expérimentaux. Remarques
$\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$	Mica phlogopite	$T_{\text{décomp.}} = 950-1000^\circ\text{C}$
$\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$	Mica muscovite	$T_{\text{décomp.}} = 950-1000^\circ\text{C}$ (Perte masse à 400°C)
$\text{KAl}_2\text{MgSi}_3\text{BO}_{12}$	Mica phlogopite	$T_{\text{décomp.}} = 950-1000^\circ\text{C}$ (Distorsion des tétraèdres de bore)
$\text{NaMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$	Mica phlogopite	Présence de molécules de solvant
$\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$	Mica paragonite	$T_{\text{décomp.}} = 700^\circ\text{C}$
$\text{R}_{0,5}\text{Mg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ (R = Ca, Sr, Ba)	Mica phlogopite	Phases tridimensionnelles
$\text{RMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (R = Ca, Sr, Ba)	Talc	Présence d' OH^-

Tableau IX : Principaux phyllosiloxydes étudiés ainsi que leurs températures de décomposition ou caractéristiques particulières.

CONCLUSIONS.

En sélectionnant comme structure de base un mica hydroxylé tel que la phlogopite, nous avons pu montrer, dans une première partie, par le biais de substitutions anioniques $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ couplées à des substitutions cationiques $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ en coordinence 4 et $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ en coordinence 6, l'existence d'une nouvelle classe de matériaux : **les phyllosiloxydes.**

La synthèse de ce type de silicates tout oxygéné fait appel, d'une part, pour **l'élaboration des précurseurs au procédé sol-gel**, d'autre part, pour **la cristallisation des phyllosiloxydes à la synthèse solvothermale.**

Le matériau de formule initiale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ obtenu sous forme de poudre a été caractérisé par les techniques habituellement développées en Sciences des Matériaux.

Par recouvrement de ces méthodes de caractérisation (structure isotype d'un mica, par de groupes OH^- , morphologie lamellaire, température de décomposition supérieure à 700°C), **il a été montré sans ambiguïté l'existence d'un nouveau composé qui se différencie des micas et dont la formulation générale est $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.**

Dans une deuxième partie, **par le biais de substitutions intrafeuillettes destinées à renforcer l'énergie de réseau** pour accroître la température de décomposition au-delà de $950\text{-}1000^\circ\text{C}$, d'autres compositions de phyllosiloxydes ont pu être définies. Cependant, l'utilisation en température est demeurée limitée au même domaine que celui trouvé pour les phases de formulation générale $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ et $\text{KMgAl}_2\text{Si}_3\text{BO}_{12}$.

L'étude de l'insertion entre les feuillettes de cations de nature différente de celle du potassium comme le sodium ou les alcalino-terreux a conduit :

- soit à des phyllosiloxydes dont la température de décomposition était du même ordre de grandeur que celles des hydroxysilicates (700°C),
- soit à des mélanges de phases hydroxylées ou à la préparation de phases tridimensionnelles.

Ces travaux ont permis en outre de mettre l'accent sur le rôle fondamental joué par les atomes de potassium sur la stabilisation d'une structure de type phyllosiloxyde.

Il en résulte que parmi toutes les phases envisagées, le phyllosiloxyde de formule globale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ dont la structure est isotype de celle du mica phlogopite, se présente comme un matériau de choix pour le revêtement de fibres destinées à être introduites dans une matrice verre ou vitro-céramique d'un matériau composite.

CHAPITRE II

**MISE EN OEUVRE D'UN PHYLLOSILOXYDE
DANS DES COMPOSITES MODELES**

INTRODUCTION.

Du fait de leur caractéristiques structurales et thermiques, les phyllosiloxydes se présentent comme une classe de composés pouvant être utilisés comme interphase dans un composite à matrice verre, vitro-céramique ou céramique.

Le phyllosiloxyde de formulation globale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ a été choisi comme matériau d'interphase modèle, du fait de ses propriétés physico-chimiques bien caractérisées (cf. Chapitre I) : structure bidimensionnelle, absence de groupements hydroxyles, température de décomposition proche de 950°C .

Avant de développer une procédure expérimentale visant à intercaler ce nouveau matériau entre fibres et matrice et à prouver l'aptitude d'une telle phase à contrôler la déliaison fibre/matrice, il était indispensable dans une première partie d'étudier la compatibilité chimique entre le phyllosiloxyde et divers matériaux habituellement utilisés comme fibre ou comme matrice (alumine, carbure de silicium...). L'objectif essentiel de cette étude était donc de montrer si au travers de réactions chimiques à l'interface, un endommagement soit des matériaux sélectionnés, soit du phyllosiloxyde pouvait intervenir dans les conditions d'utilisation des composites thermostructuraux (longue exposition à haute température). A cette fin, deux méthodes expérimentales ont été retenues.

La première fait appel à de hautes pressions en phase solide générées au sein d'un appareillage de type "belt" [103].

La deuxième concerne un traitement au sein d'une presse, les échantillons étant chauffés par induction (méthode utilisée habituellement pour densifier des matrices vitreuses de composites [21]).

Après ces deux traitements, des profils de composition aux interfaces ont été réalisés par microsonde à spectrométrie des rayons X afin d'établir la compatibilité chimique dans le domaine de température étudié des différents constituants du composite (matériaux modèles représentatifs des constituants fibres/matrice et phyllosiloxyde).

Dans une seconde partie, deux procédés de revêtement de fibres par une interphase de type phyllosiloxyde ont été mis au point :

- (i) le dépôt d'un sol par la technique du "Dip-Coating" suivi des étapes réactionnelles menant à la conversion en matériau bidimensionnel,
- (ii) le dépôt par barbotine du phyllosiloxyde déjà cristallisé.

Le premier procédé peut être décomposé en plusieurs étapes. Un sol est tout d'abord élaboré, puis déposé par la technique du "Dip-Coating" sur des monofilaments extraits de mèches de fibres Si-C-O ex-PCS*. Cette technique peut se définir comme une méthode de dépôt de couches minces de sols (ou de gels) sur des substrats [104, 105]. Le sol ainsi déposé sur les fibres est converti en gel, puis cristallisé sous forme d'oxyde par le biais de la synthèse solvothermale. Les paramètres intervenant à chaque étape de ce procédé sont successivement contrôlés (mesure de la viscosité du sol, de la vitesse d'imprégnation, de la température de conversion sol-gel, de la qualité du dépôt de gel, par microscopie électronique à balayage).

Il est à noter que le fluide supercritique indispensable à la cristallisation du gel en phyllosiloxyde, est très compressible. Il en découle que la solubilité des substrats peut de ce fait être non nulle et même importante. Ainsi, une étude de la tenue des fibres en fonction de leur nature en présence du fluide à l'état supercritique a été entreprise.

Le deuxième procédé concerne le dépôt du phyllosiloxyde déjà cristallisé, en faisant appel à la "voie barbotine". Une barbotine peut se définir comme une suspension d'une phase solide (en général de granulométrie submicronique) stable dans un liquide. La chimie des barbotines recouvre beaucoup de domaines où des dépôts doivent être effectués par voie liquide sur des substrats solides (dépôts d'abrasifs, de cristallites pour protections chimiques ou mécaniques, de fines particules pour l'enregistrement magnétique...) [106-109].

Plusieurs types de barbotine ont été conçus selon la nature chimique des phases liquides (eau, acétone, 2-méthoxy éthanol...) afin d'enrober des fibres de gros diamètre ($\approx 100 \mu\text{m}$). L'homogénéité de la répartition du dépôt est contrôlée qualitativement par microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique quantitativement par spectroscopie d'électrons Auger et microsonde X.

Dans une troisième partie, les fibres ainsi revêtues de phyllosiloxyde ont été noyées dans une matrice à base de verre borosilicaté (de type Pyrex) par compression à chaud. L'objectif était d'évaluer, d'une part, la faisabilité du procédé de fabrication de ce type de composite et, d'autre part, son efficacité au niveau de la déliaison fibre/matrice lors de sa rupture.

En parallèle à ce procédé de mise en forme, des multicouches à interfaces planes, représentatifs de composites tout oxyde (substrat d'alumine/phyllosiloxyde/verre borosilicaté) ont été élaborés afin de mettre en évidence (i) l'orientation des feuillet de phyllosiloxyde parallèlement au substrat et (ii) l'aptitude de l'interphase à dévier les microfissurations matricielles.

* Nicalon de Nippon Carbon

D) ETUDE DE LA COMPATIBILITE CHIMIQUE ENTRE UN MATERIAU DE TYPE PHYLLOSILOXYDE ET DES CERAMIQUES OU DES VERRES.

I-1) Présentation de l'étude, choix des matériaux.

Afin de déterminer dans quel système composite mettre en oeuvre le phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) en tant qu'interphase, il était primordial de sélectionner des matériaux habituellement utilisés comme fibres ou comme matrices compatibles chimiquement avec ce silicate (jusqu'à environ 1200°C).

En tant que matrices, notre choix s'est porté sur :

- (i) des céramiques oxydes telles que l'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$), la forstérite (Mg_2SiO_4) et le spinelle (MgAl_2O_4),
- (ii) des céramiques non oxygénées comme le carbure de silicium (variété cubique $\text{SiC-}\beta$),
- (iii) des verres borosilicatés (de type Pyrex).

En ce qui concerne ceux pouvant être utilisés comme fibres, nous avons sélectionné le carbure de silicium ($\text{SiC-}\beta$) et l'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$).

Une telle évaluation ne peut avoir un sens que dans certaines conditions :

- (i) si les matériaux sont soumis à de hautes températures pendant des temps très longs,
- (ii) si la limite de stabilité thermique du phyllosiloxyde de formule générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ n'est pas dépassée,
- (iii) si une certaine adhésion se produit entre le phyllosiloxyde et chaque composé ainsi testé.

Le recours au **paramètre pression** permet de satisfaire ces trois conditions. En effet, il accroît notablement les cinétiques de réaction [110], ainsi que la stabilité thermique des matériaux et favorise l'adhésion entre les divers constituants mis en oeuvre.

I-2) Techniques expérimentales.

I-2-1) Techniques d'élaboration sous hautes pressions.

La maîtrise des hautes pressions en phase solide nécessite un équipement approprié devant concentrer sur un matériau, à l'aide de pistons, les forces générées par une presse. Deux dispositifs ont été mis en oeuvre.

Le premier est un appareillage de type "belt". Il permet de travailler dans un domaine de pression et de température compris respectivement entre 2 et 8 GPa et 25-2000°C. Outre les avantages de favoriser à la fois la stabilité thermique et les cinétiques de réaction, un tel dispositif permet de réaliser des composites dits "particulaires" (blocs de céramiques noyés dans une poudre de phyllosiloxyde). Les réactions s'effectuent en atmosphère confinée dans un tube de platine scellé. La composition du phyllosiloxyde et celle des matériaux céramiques peut être ainsi maintenue du fait de la non formation d'une phase gazeuse. Etant donné l'ordre de grandeur des pressions induites au sein d'un tel dispositif, le volume réactionnel s'en trouve réduit (le tube de platine a un diamètre de 3 mm pour une longueur de 10 mm). Ce type d'appareillage est décrit à l'annexe 2.

Le deuxième dispositif mis au point dérive d'une presse dans laquelle les échantillons chauffés par induction sont soumis à une pression unidirectionnelle. Il permet donc :

- (i) de réaliser des systèmes multicouches (une couche de phyllosiloxyde entre deux pastilles de céramiques),
- (ii) de concevoir des matériaux composites à matrice vitreuse densifiés par la pression à haute température.

Le multicouche (céramique/phyllosiloxyde/céramique) est réalisé au sein d'une pastilleuse en graphite, elle-même disposée entre les plateaux de la presse. Le courant induit permet de porter à haute température le dispositif qui contient l'échantillon. Afin d'éviter toute oxydation du graphite, cette expérience est conduite sous courant de gaz neutre. Si la température maximale d'utilisation de ce type d'appareillage est de l'ordre 1400°C, la pression limite ($P = 100$ MPa) est beaucoup plus faible que dans le cas de l'appareillage de type "belt". Cette condition est imposée par la contrainte à rupture de la pastilleuse en graphite. L'annexe 3 donne une description plus précise de ce type d'équipement.

I-2-2) Techniques de caractérisation.

Comme dans le cas de l'étude générale relative aux phyllosiloxydes, l'analyse radiocristallographique sur poudre a été retenue comme la méthode de choix pour identifier les phases en présence (avant et après réaction).

La microsonde à spectrométrie des rayons X est un outil d'analyse ponctuelle aussi bien qualitative que quantitative. Le volume analysé est relativement faible (de l'ordre du μm^3). Cette technique nécessite l'utilisation d'échantillons polis. Elle permet d'accéder à une évaluation de la composition chimique du matériau (à moins de 1 % près) par l'emploi d'étalons. Des profils de composition ont été réalisés dans les zones interfaciales entre les matériaux céramiques et le phyllosiloxyde donnant ainsi une appréciation des phénomènes de diffusion pour chaque élément.

I-3) Etude de la compatibilité chimique.

I-3-1) Etude de la stabilité thermique du phyllosiloxyde sous pression.

L'étude des couples de matériaux susceptibles de réagir chimiquement à l'interface (matrice ou fibre)/phyllosiloxyde, nécessite tout d'abord une évaluation de la stabilité thermique du matériau lamellaire dans des conditions de hautes pressions

Les analyses par diffraction des rayons X, réalisées sur des échantillons obtenus à l'aide des deux dispositifs générateurs de pression précités ont mis en évidence deux comportements différents pour le phyllosiloxyde de formulation $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$.

Pour une pression de l'ordre de 100 MPa (i.e. voisine de la pression d'élaboration), la structure bidimensionnelle du phyllosiloxyde n'est maintenue que jusqu'à $\approx 950^\circ\text{C}$. L'accroissement de la pression de 0,1 MPa à 100 MPa n'a donc pas d'effet discernable sur la stabilité thermique du réseau.

En revanche, le phyllosiloxyde soumis à une pression plus importante ($P = 2 \text{ GPa}$), à l'aide de l'appareillage de type "belt" voit sa structure maintenue à plus de 1350°C (Fig. 49). Sous l'effet de l'augmentation de la pression, les coefficients de diffusion des atomes diminuent [111]. Lors de l'étude de la stabilité thermique à pression atmosphérique du phyllosiloxyde, il a été suggéré que sa décomposition pouvait être liée à la migration entre les couches T-O-T des atomes de potassium. Ainsi, l'accroissement notable de la stabilité thermique d'un tel matériau pourrait s'expliquer par l'entrave de la diffusion de cet élément sous l'effet de la pression.

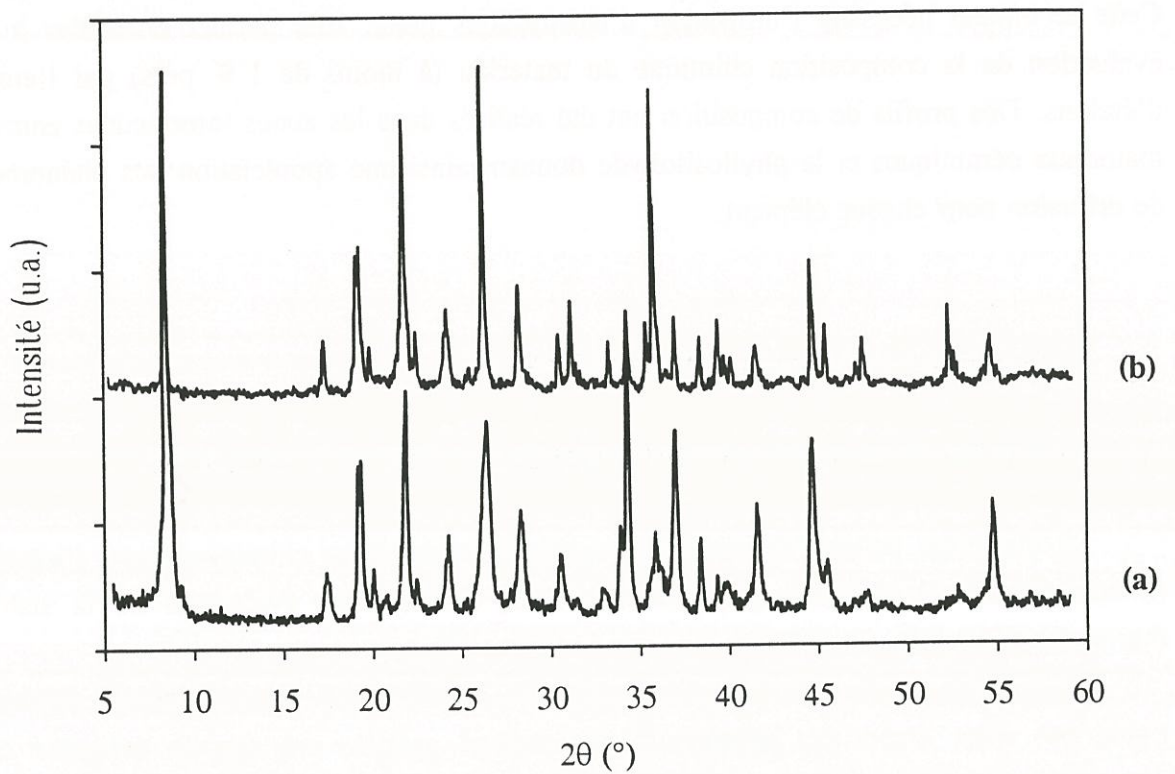


Fig. 49 : Spectres de diffraction des rayons X du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$:
(a) à température et à pression ambiante,
(b) soumis à une pression de 2 GPa et une température de 1350°C pendant 2h au sein d'un appareillage de type "belt".

I-3-2) Elaboration de composites particulaires et de multicouches.

Afin de réaliser des composites particulaires, des blocs de substrats (alumine, forstérite, spinelle, carbure de silicium) de taille homogène ($\phi \approx 100 \mu\text{m}$) mélangés à une poudre de phyllosiloxyde sont placés dans un tube de platine disposé dans une cellule réactionnelle de type "belt".

La forstérite $\text{Mg}_2\text{SiO}_4^*$ est synthétisée sous courant de gaz neutre par réaction des constituants SiO_2 et MgO pris sous forme de poudre et mélangés en quantités stoechiométriques. La consolidation a été effectuée par pressage uniaxial (30 MPa) à 1600°C pendant 1 heure.

Les poudres de spinelle (MgAl_2O_4) et d'alumine (Al_2O_3) après mise en forme dans une pastilleuse sous 50 MPa, sont frittées respectivement à 1400°C pendant 20h et 1350°C durant 3h.

Le carbure de silicium variété cubique ($\text{SiC}-\beta$) est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ (CVD) [112].

Le mélange substrat/phyllosiloxyde est ensuite soumis à des valeurs élevées de la pression (2 GPa) au sein de l'appareillage de type "belt" et à des températures croissantes (900°C , 1050°C , 1200°C). La durée du traitement est constante pour chaque manipulation et fixée à 2h.

Dans le cas des multicouches, une couche de poudre de phyllosiloxyde est placée entre deux pastilles de céramiques frittées de diamètre identique ($\phi \approx 15 \text{ mm}$). Dans ce cas, celles-ci sont uniquement des céramiques oxygénées (alumine, spinelle, forstérite). Un tel composite modèle est comprimé perpendiculairement à la surface des pastilles et chauffé par courant induit de haute fréquence. La valeur de la pression ne dépasse pas 100 MPa, la température étant voisine de 900°C et les durées de manipulation pouvant aller jusqu'à 8h. Plusieurs types d'assemblages ont pu ainsi être élaborés :

(i) un multicouche, constitué de deux pastilles d'oxydes frittés enserrant une couche de phyllosiloxyde;

(ii) un autre, de même type, mais préalablement réalisé à partir de poudres d'oxydes et de phyllosiloxyde;

(iii) un troisième, de même architecture, mais constitué de deux pastilles d'oxydes frittées séparées par un mélange de verre borosilicaté et de phyllosiloxyde.

* produit synthétisé par l'équipe de M. DESMAISON, Université de Limoges

L'objectif de cette étude était, en optimisant les conditions expérimentales, d'obtenir au sein des multicouches une bonne adhésion entre les divers constituants tout en minimisant la diffusion afin de ne pas altérer chimiquement l'un ou l'autre des matériaux de base.

I-3-3) Caractérisations chimiques des réactions entre substrats et phyllosiloxydes.

I-3-3-1) Les composites particulaires.

Afin d'étudier les réactions entre le phyllosiloxyde de formule $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ et les différentes céramiques présélectionnées, des profils de composition aux interfaces ont été réalisés à l'aide d'une microsonde à spectrométrie des rayons X.

Dans le cas des composites particulaires élaborés à l'aide de l'appareillage de type "belt", l'échantillon est sectionné perpendiculairement à l'axe de compression puis enrobé dans une résine afin de permettre son polissage (Fig. 50).

L'analyse des premières expériences permet de mettre en évidence une zone de transition à l'interface entre le phyllosiloxyde et les différents substrats. Les profils de composition évalués suivant une ligne allant de l'un à l'autre des constituants mettent en évidence une zone de variation continue de la quantité de chaque élément au sein du matériau. Cette zone d'épaisseur variable suivant les températures de traitement, apparaît plus importante dans le cas du composite particulaire phyllosiloxyde/alumine traité à 1200°C . En effet, l'analyse des profils de concentration (exprimés en pourcentages massiques) montre une profondeur de diffusion de l'ordre de $17\ \mu\text{m}$. Pour le même composite particulaire, mais traité à plus basse température ($T = 1050^\circ\text{C}$), elle est de $14\ \mu\text{m}$. Enfin, la zone de diffusion est réduite à une valeur de $2\ \mu\text{m}$ à 900°C (Fig. 51).

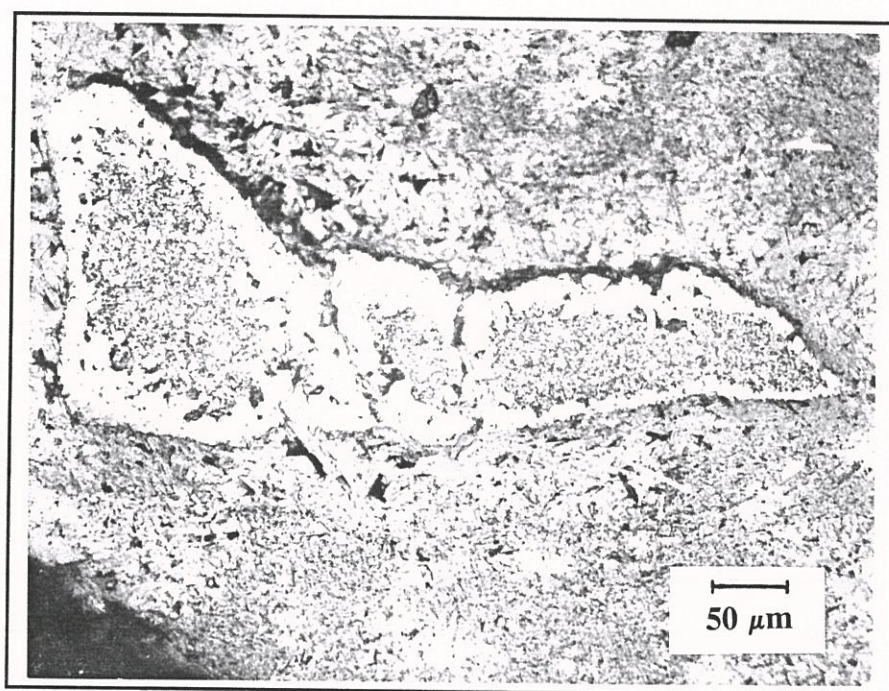


Fig. 50 : Micrographie optique d'un bloc d'alumine entouré de phyllosiloxyde après traitement sous pression ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 2,2 \text{ GPa}$, $t = 2\text{h}$).

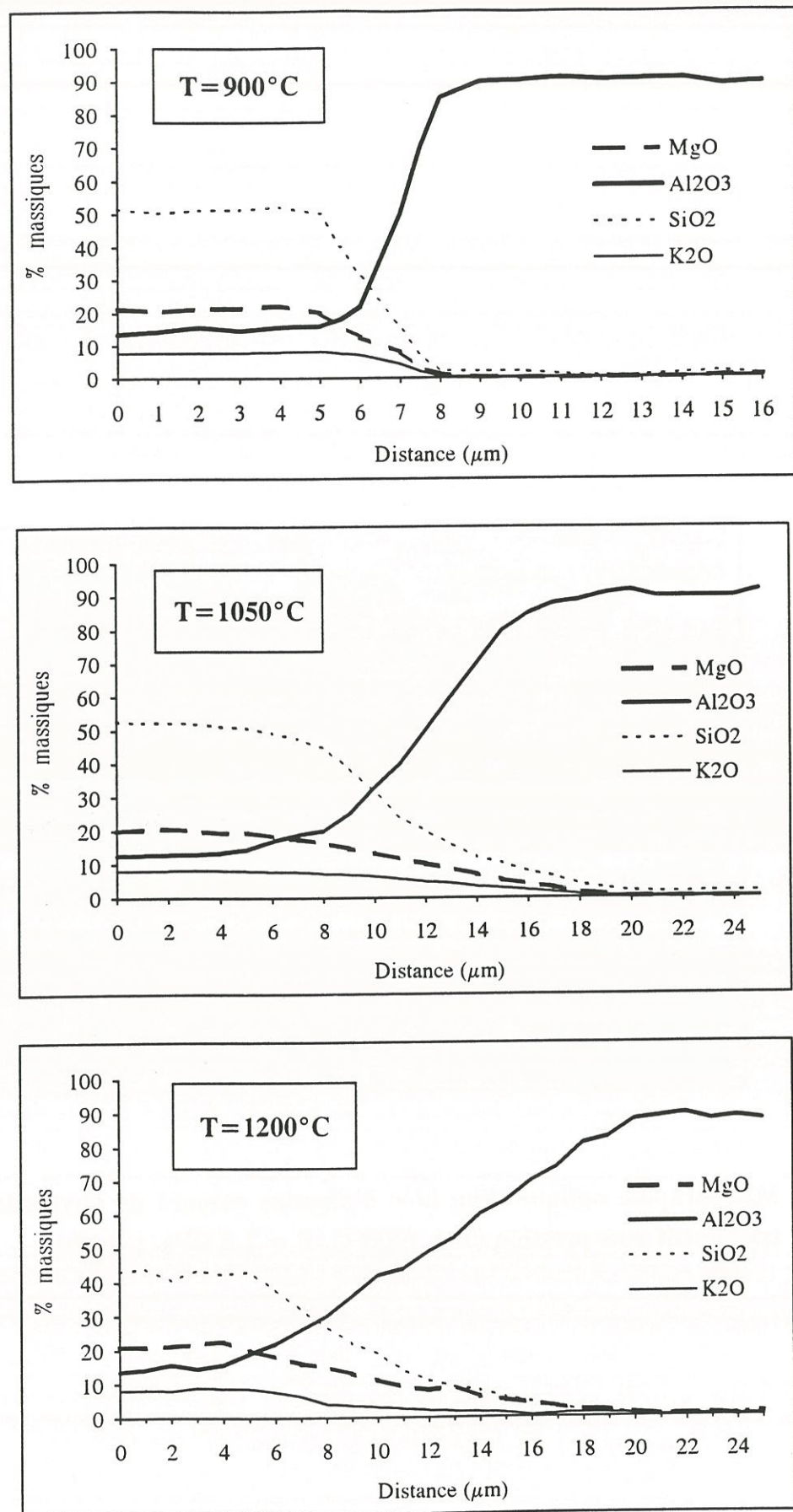


Fig. 51 : Profils de compositions réalisés par microsonde X à l'interface Phyllosiloxyde / Alumine d'un composite particulaire traité à différentes températures sous 2 GPa pendant 2h.

Il apparaît donc clairement que l'épaisseur de la zone d'interdiffusion augmente avec la température de traitement, les coefficients de diffusion variant exponentiellement en fonction de ce paramètre [111].

Les profils de concentration réalisés sur des échantillons constitués de phyllosiloxyde mélangés à d'autres blocs de substrat [forstérite (Fig. 52), spinelle (Fig. 53), carbure de silicium (Fig. 54)] préparés également à très haute pression ($P = 2$ GPa) et à température croissante ($T = 900, 1050, 1200^\circ\text{C}$) pour une durée de traitement constante de 2 heures, soulignent le même phénomène (la profondeur de diffusion augmente avec la température). Le Tableau X donne une évaluation des profondeurs d'interdiffusion pour chaque substrat en fonction de la température de traitement (les paramètres pression et durée étant maintenus à 2 GPa et 2h).

Substrat T	Spinelle MgAl_2O_4	Alumine Al_2O_3	Forstérite Mg_2SiO_4	Carbure de Silicium (SiC)
900°C	2 μm	2 μm	2 μm	2 μm
1050°C	6 μm	14 μm	15 μm	5 μm
1200°C	16 μm	17 μm	16 μm	16 μm

Tableau X : Profondeurs d'interdiffusion pour les couples substrats/phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) à $P = 2$ GPa et $t = 2$ h en fonction de la température.

Il en résulte que l'ensemble des substrats étudiés, sont, vis-à-vis du phyllosiloxyde, relativement stables chimiquement à 900°C . De plus, la profondeur d'inter-diffusion est du même ordre de grandeur à 1200°C pour chaque composite particulière. En revanche, à 1050°C le spinelle MgAl_2O_4 et le carbure de silicium (SiC- β) sont plus stables vis-à-vis du phyllosiloxyde (profondeurs respectivement égales à 6 μm et 5 μm) par rapport à l'alumine ou la forstérite (diffusion sur 14 μm et 15 μm respectivement).

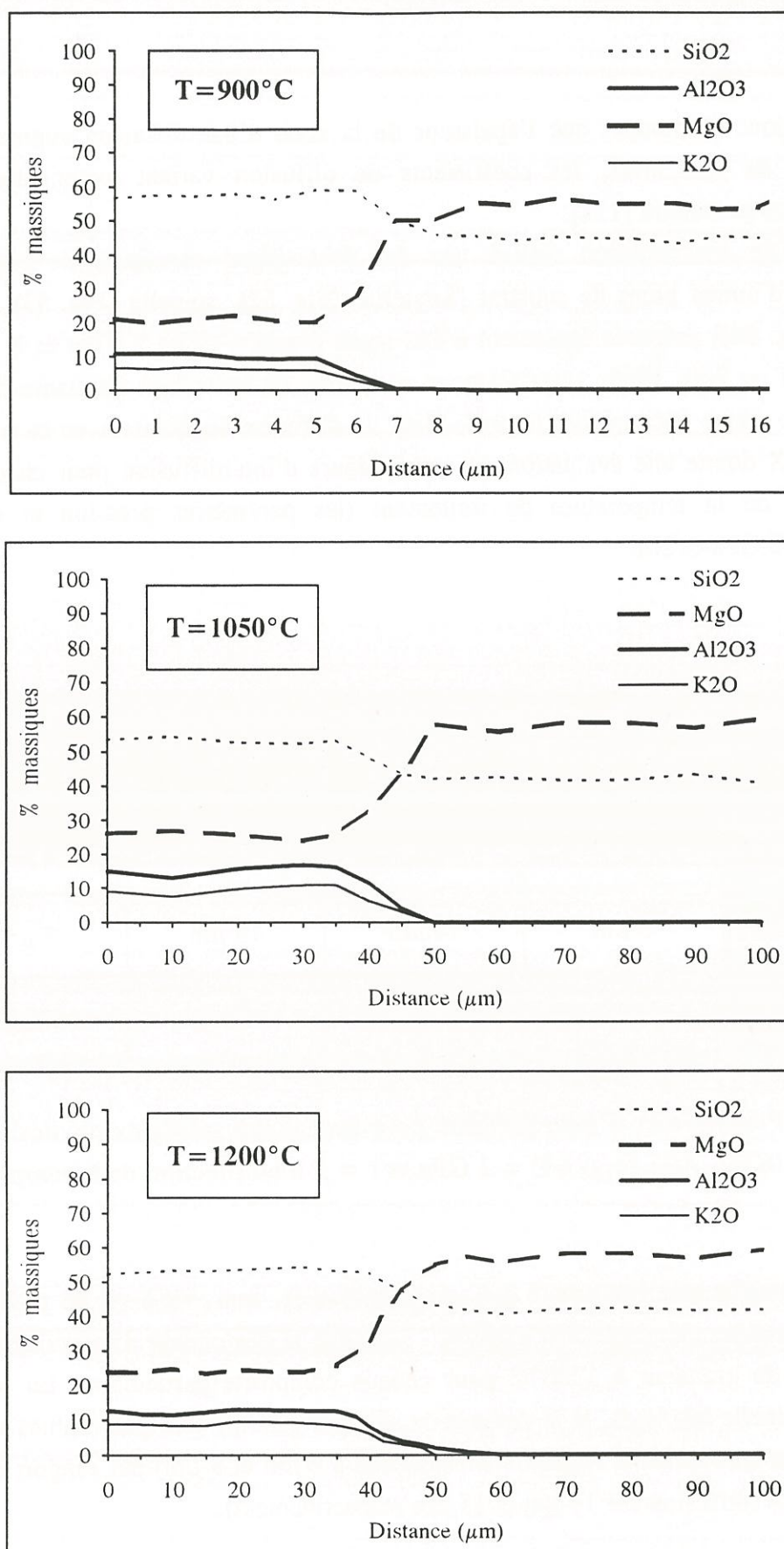


Fig. 52 : Profils de compositions réalisés par microsonde X à l'interface Phyllosiloxide / Forstérite d'un composite particulaire traité à différentes températures sous 2 GPa pendant 2h.

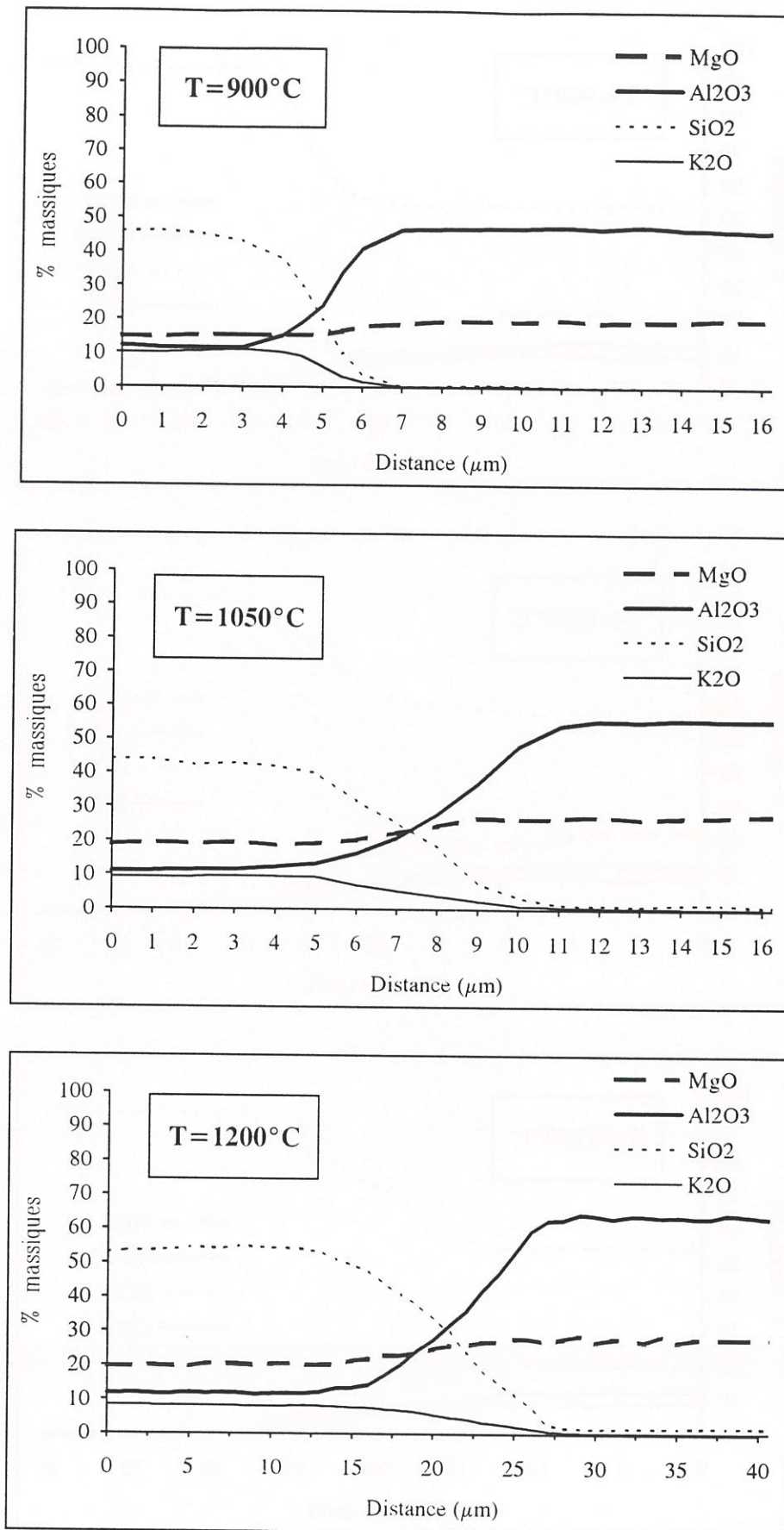


Fig. 53 : Profils de compositions réalisés par microsonde X à l'interface Phyllosiloxyde / Spinelle d'un composite particulaire traité à différentes températures sous 2 GPa pendant 2h.

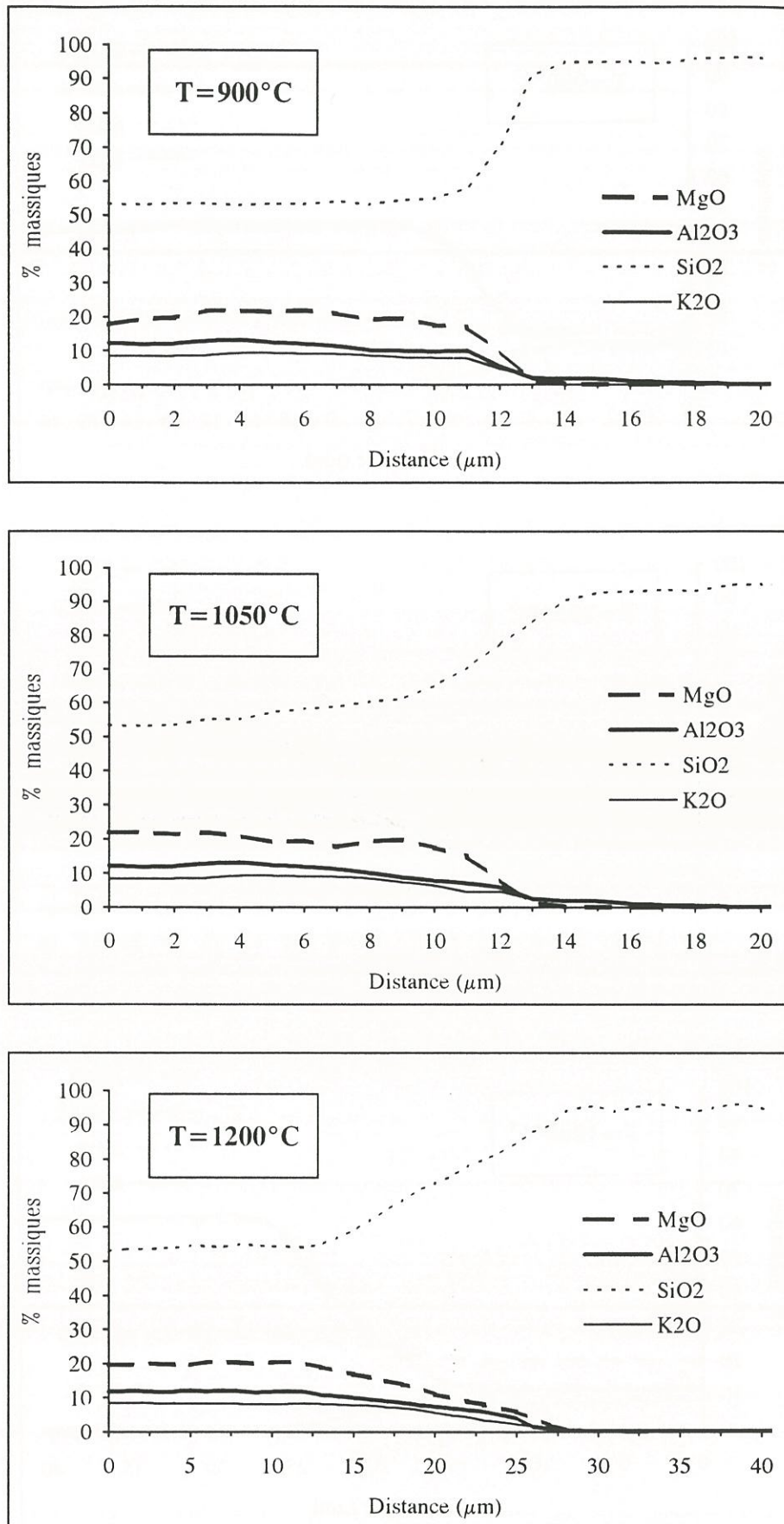


Fig. 54 : Profils de composition réalisés par microsonde X à l'interface Phyllosiloxyde / Carbure de silicium d'un composite particulaire traité à différentes températures sous 2 GPa pendant 2h.

L'analyse des zones d'interdiffusion effectuées par microsonde n'a pas permis d'identifier de façon précise les phases se formant lors de la réaction entre le phyllosiloxyde et les substrats utilisés.

Afin de caractériser les produits de réaction obtenus à l'interface silicate lamellaire/céramiques, des échantillons constitués de mélanges de poudres des deux composés ont alors été traités à une pression de 2 GPa et une température de 1200°C pour une durée de 2h au sein de l'appareillage de type "belt". Cette approche expérimentale (réaction à l'état divisé) permet d'augmenter la surface de contact et donc la probabilité de réaction entre chacun des constituants.

Ainsi, la réaction entre l'alumine et le phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ conduit à la formation d'une phase cristallisée de type spinelle qui se distingue nettement sur le diffractogramme de rayons X (Fig. 55).

Les réactions chimiques se produisant à l'interface entre le phyllosiloxyde et les autres céramiques, conduisent après analyse radiocristallographique à l'identification de mélanges de phases : principalement de la cordiérite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) dans le cas du couple spinelle (MgAl_2O_4)/phyllosiloxyde (Fig. 56), un mélange de cordiérite, d'enstatite (MgSiO_3) et de spinelle (MgAl_2O_4) pour le couple forstérite (Mg_2SiO_4)/phyllosiloxyde (Fig. 57). Dans chaque cas, les raies caractéristiques des deux matériaux de départ sont retrouvées sur le spectre de diffraction des rayons X après réaction. Le Tableau XI regroupe l'ensemble des résultats observés.

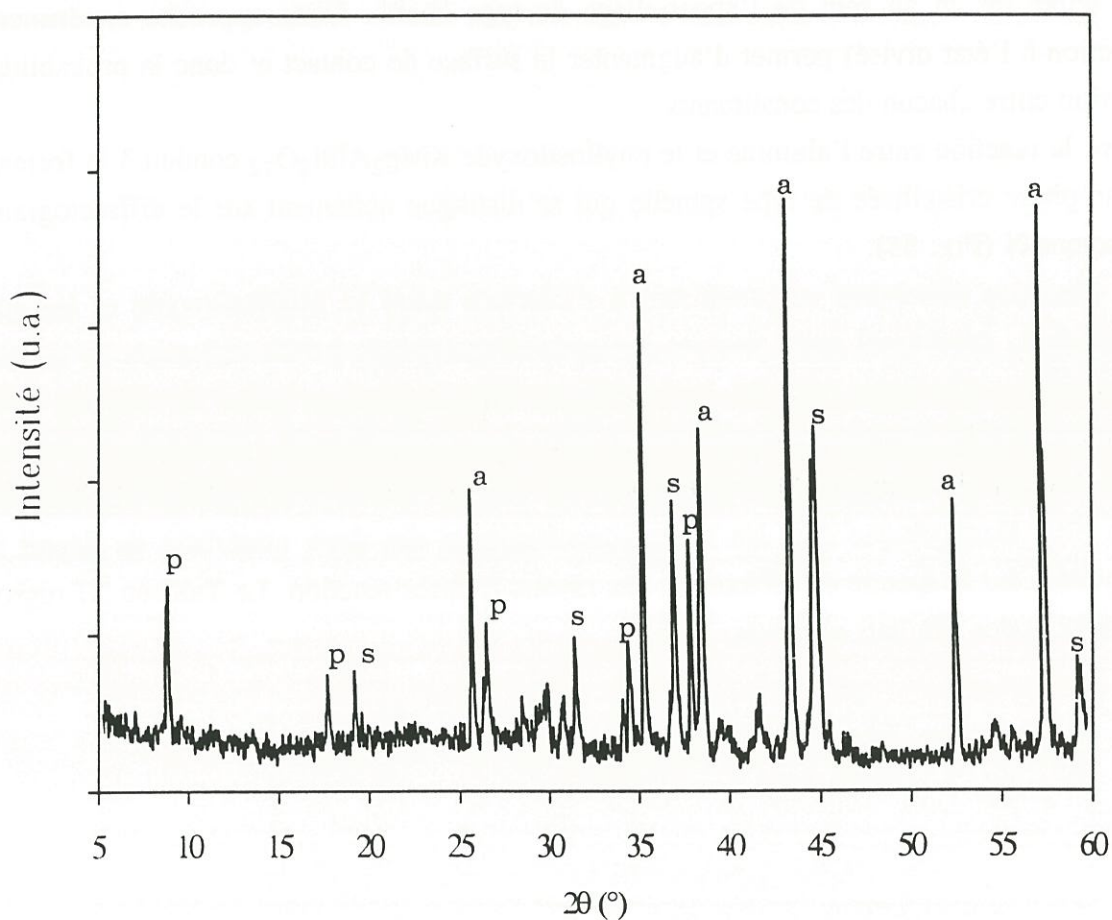


Fig. 55 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon constitué de poudres de phyllosiloxyde et d'alumine ($0,1 < d < 1 \mu\text{m}$) soumis à une pression de 2 GPa, une température de 1200°C pendant 2h.

p : phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$)
a : alumine (Al_2O_3)
s : spinelle (MgAl_2O_4)

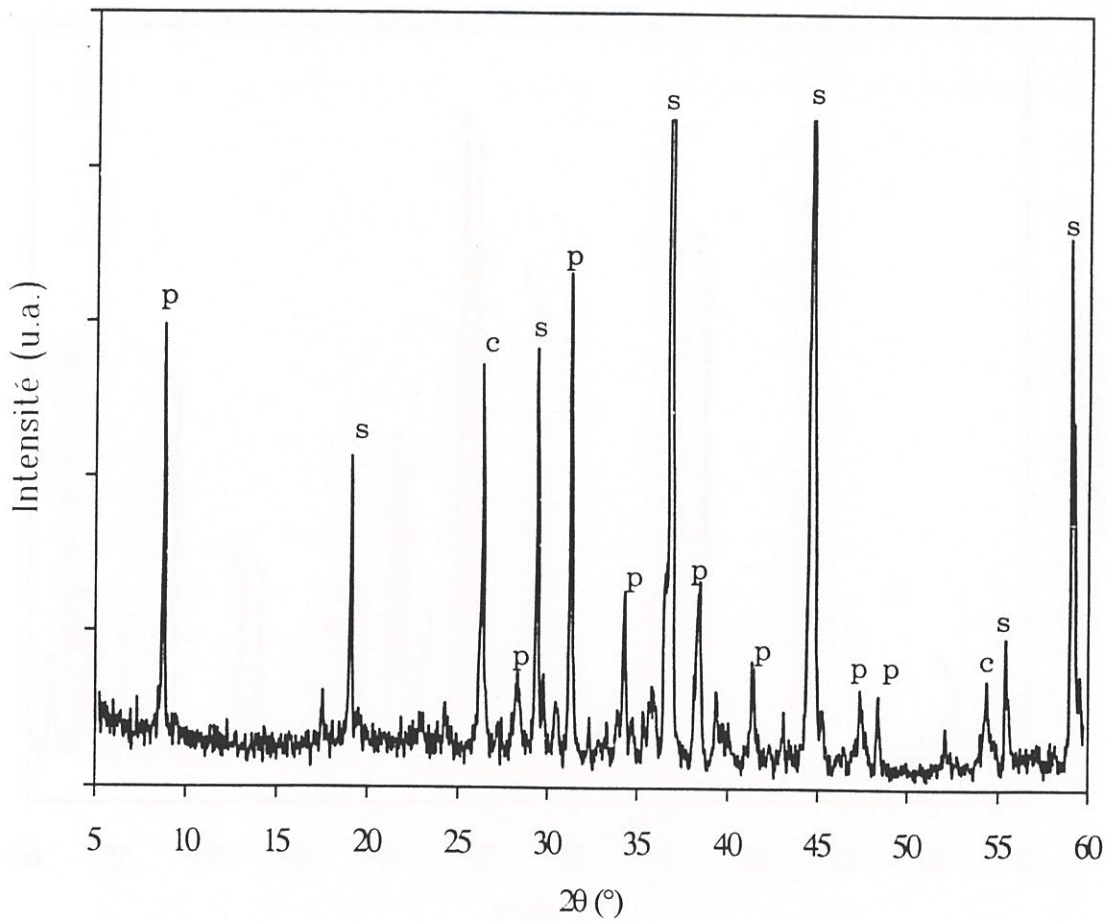


Fig. 56 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon constitué de poudres de phyllosiloxyde et de spinelle ($0,1 < d < 1 \mu\text{m}$) soumis à une pression de 2 GPa, une température de 1200°C pendant 2h.

p : phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$)

s : spinelle (MgAl_2O_4)

c : cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)

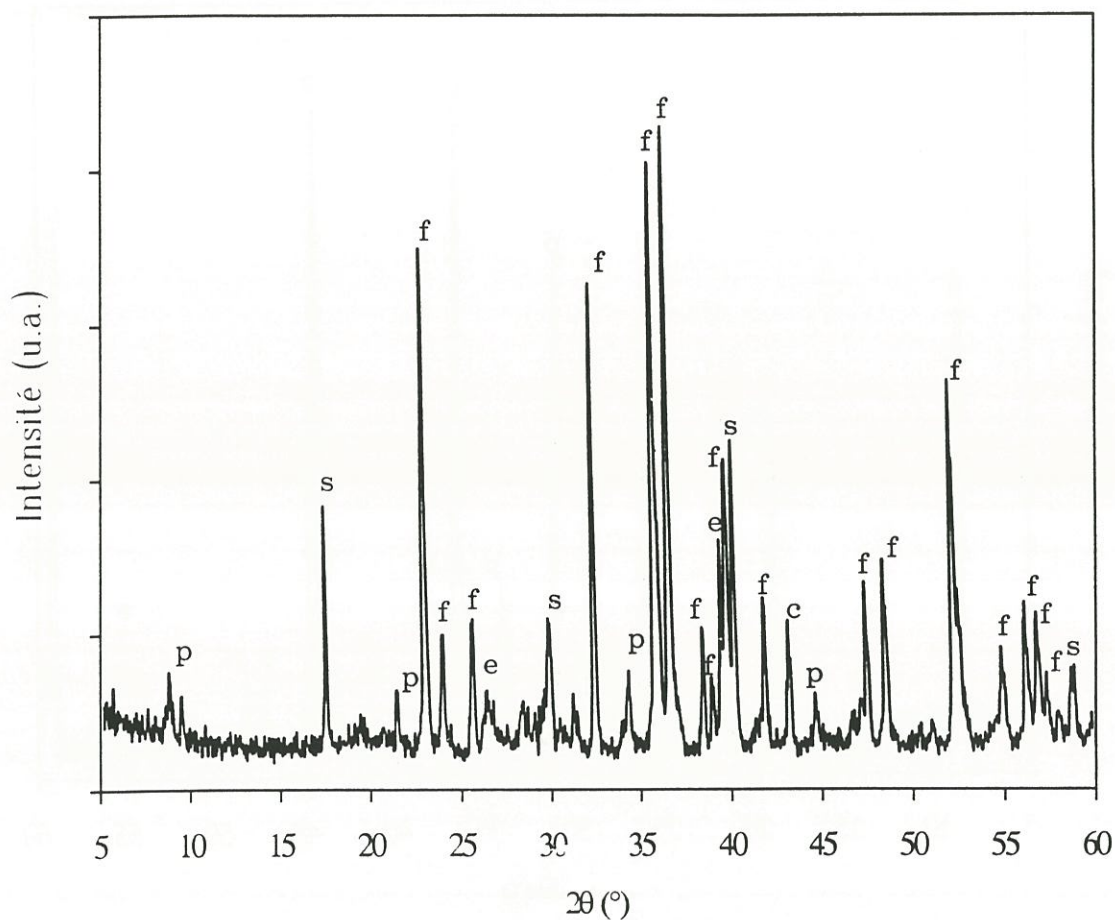


Fig. 57 : Spectre de diffraction des rayons X réalisé sur un échantillon constitué de poudres de phyllosiloxyde et de forstérite ($0,1 < d < 1 \mu\text{m}$) soumis à une pression de 2 GPa, une température de 1200°C pendant 2h.

p : phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$)
s : spinelle (MgAl_2O_4)
c : cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)
f : forstérite (Mg_2SiO_4)
e : enstatite (MgSiO_3)

Mélanges de poudres	Produits de réactions	Spectres
Phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) + Alumine (Al_2O_3)	Phyllosiloxyde, Alumine + Spinelle	Fig. 55
Phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) + Spinelle (MgAl_2O_4)	Phyllosiloxyde, Spinelle + Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)	Fig. 56
Phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) + Forstérite (Mg_2SiO_4)	Phyllosiloxyde, Forstérite + Spinelle, Cordierite, Enstatite (MgSiO_3)	Fig. 57

Tableau XI : Phases obtenues après réaction à l'état divisé du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ sur des poudres d'alumine, de spinelle ou de forstérite ($P = 2 \text{ GPa}$, $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$).

Le potassium ne semble intervenir dans la composition d'aucune des phases résultantes obtenues. Du fait de sa grande aptitude à diffuser entre les feuillets (et bien que ce phénomène soit minimisé par la pression), il est probable qu'il se recombine sous la forme de composés très instables. Une partie du potassium semble rester cependant au sein du phyllosiloxyde (les pics de diffraction des rayons X correspondant au phyllosiloxyde sont toujours détectables).

Une étude antérieure réalisée sur le mica fluorophlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$ a mis en évidence le rôle principal de la diffusion des atomes de potassium K^+ dans le processus d'endommagement des substrats [58]. Des hypothèses analogues peuvent être formulées pour les couples phyllosiloxyde/alumine, spinelle, forstérite.

I-3-3-2) Les multicouches.

Le premier assemblage (spinelle/phyllosiloxyde/spinelle) par pressage à 900°C , 100 MPa et pendant 2h, n'a pas pu être analysé par microsonde du fait du manque d'adhérence entre les constituants. Après 8h de chauffage (les valeurs de la température et de la pression étant maintenues constantes), l'adhésion se trouve améliorée. L'analyse par microsonde a permis dans ce cas de mettre en évidence une zone d'interdiffusion de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$ (Fig. 58).

Le manque d'adhérence observé entre les constituants pour une manipulation d'une durée de 2h peut être attribué, d'une part, à une valeur trop faible de la pression (100 MPa, pression limite d'utilisation de l'appareillage), d'autre part, au fait qu'il s'agit d'une réaction entre un matériau divisé (donc réactif) et un substrat densifié. Il apparaît que l'accroissement de la durée du traitement (8h), améliore la cinétique de réaction probablement en favorisant la diffusion chimique à l'interface.

Afin d'accroître ce phénomène (responsable d'une certaine adhérence), un deuxième type d'assemblage a été préparé à partir de couches indépendantes de poudres de phyllosiloxyde et de spinelle. Dans ce cas, le profil de composition à l'interface met en évidence une zone d'inter-diffusion plus importante que précédemment (de l'ordre de $6\ \mu\text{m}$). Ce résultat montre une augmentation de la réactivité à l'interface phyllosiloxyde/spinelle (MgAl_2O_4) probablement due à la surface de contact entre grains. Cependant, une température de l'ordre de 900°C semble ne pas être suffisamment élevée pour fritter la phase spinelle (des pastilles de ce matériau sont densifiées à 1400°C).

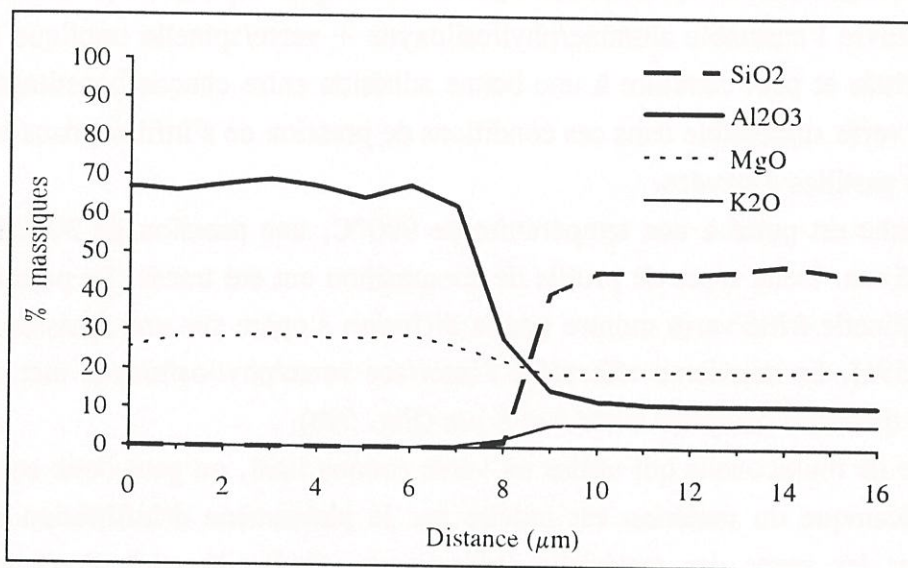


Fig. 58 : Profil de composition réalisé par microsonde X sur un multicouche Spinelle/Phyllosiloxyde/Spinelle (P = MPa, T = 900°C, t = 8h).

Afin de promouvoir l'adhésion tout en utilisant des céramiques frittées, un troisième type de multicouche a été élaboré. Il est constitué d'un mélange de verre borosilicaté* et de poudre de phyllosiloxyde disposé entre deux pastilles de céramiques frittées (l'une de spinelle, l'autre d'alumine). Le verre borosilicaté est pris sous forme de poudre. Plusieurs critères ont conduit au choix d'un tel matériau :

(i) une température de ramollissement ($\approx 820^\circ\text{C}$) devant être inférieure à la température de décomposition du phyllosiloxyde ($\approx 950^\circ\text{C}$),

(ii) une mise en forme aisée, comparée à celles d'autres verres qui font appel au procédé sol-gel suivi d'une compression à chaud [113],

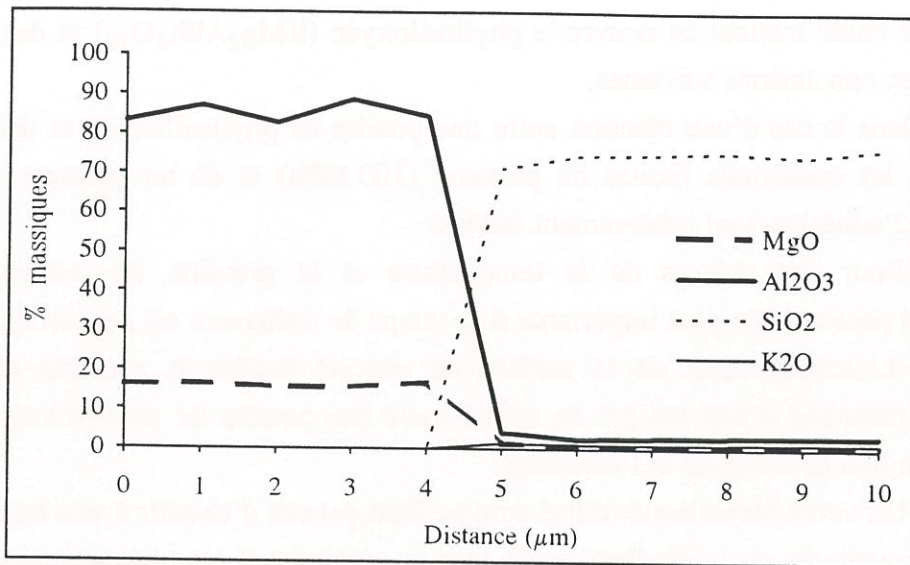
(iii) une pression de densification de ce matériau pas trop élevée ($\approx 30\text{ MPa}$).

Mettre en oeuvre l'ensemble alumine/phyllosiloxyde + verre/spinelle implique l'emploi de matériaux frittés et peut conduire à une bonne adhésion entre chaque constituant de par la présence du verre susceptible dans ces conditions de pression de s'infiltrer dans les porosités ouvertes des pastilles d'oxydes.

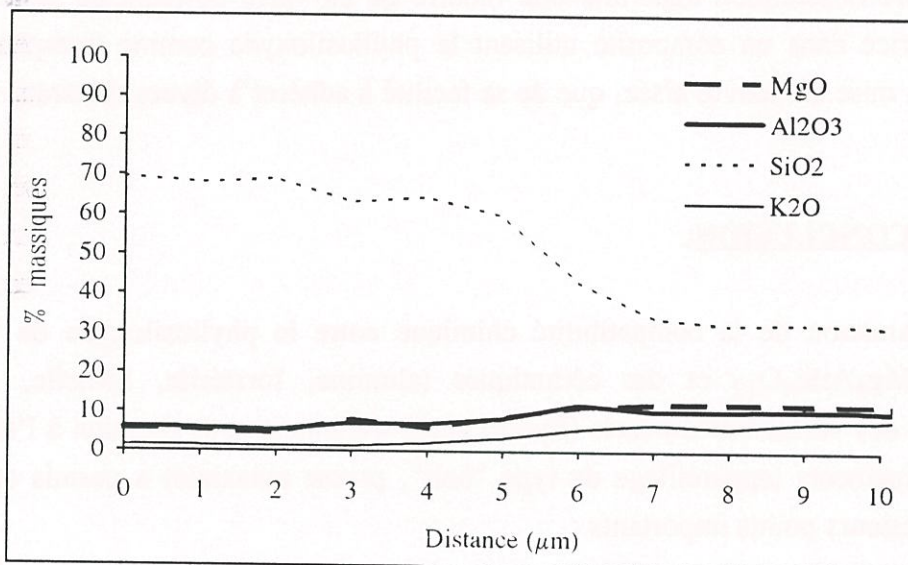
Le multicouche est porté à une température de 900°C , une pression de 30 MPa , pendant seulement 15 mn . Deux types de profils de composition ont été tracés. Le premier réalisé à l'interface spinelle fritté/verre montre que la diffusion s'opère sur une épaisseur proche de $6\ \mu\text{m}$ (Fig. 59a). Le deuxième effectué à l'interface verre/phyllosiloxyde met en évidence une zone de diffusion comprise entre 4 et $8\ \mu\text{m}$ (Fig. 59b).

Pour ce type de multicouche qui utilise un verre comme liant, on peut donc considérer que la tenue mécanique du matériau est induite par le phénomène d'infiltration de la phase vitreuse dans les pores des matériaux (céramiques, phyllosiloxyde) plutôt que par des diffusions chimiques menant à la création de phases intermédiaires (phénomène observé dans le cas des composites particuliers). Il faut cependant tenir compte des nombreux paramètres gouvernant tant la viscosité de la phase vitreuse (pression, température, composition...) que l'infiltration de celle-ci dans la céramique (pression, température, porosité...). Ce type de procédé pourrait cependant être retenu pour élaborer des matériaux composites à matrice vitreuse.

* Verre de Pyrex de composition: SiO_2 (80%), B_2O_3 (13,1%), Na_2O (3,5%), traces de Al_2O_3 , Fe_2O_3 et K_2O .



(a)



(b)

Fig. 59 : Profil de composition réalisé sur un multicouche Spinelles/Verre + Phyllosiloxyle/Alumine ($T = 900^{\circ}\text{C}$, $P = 30 \text{ MPa}$, $t = 15 \text{ min}$),
 (a) interface verre/spinelle,
 (b) interface verre/phyllsiloxyle.

Cette étude mettant en oeuvre le phyllosiloxyde ($\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) et des céramiques a conduit aux conclusions suivantes.

(i) Dans le cas d'une réaction entre une poudre de phyllosiloxyde et une céramique frittée dans les conditions limites de pression (100 MPa) et de température (900°C), la diffusion et l'adhésion sont relativement faibles.

(ii) Pour des valeurs de la température et la pression du même ordre, ces phénomènes peuvent être plus importants si le temps de traitement est augmenté.

(iii) L'accroissement de la surface de contact facilite la réaction entre chaque constituant (réaction d'une poudre de spinelle sur une poudre de phyllosiloxyde) et donc favorise à la fois la diffusion et l'adhésion.

(iv) Un verre borosilicaté utilisé comme liant permet d'aboutir à une bonne adhésion entre les céramiques ou le phyllosiloxyde tout en minimisant les phénomènes de diffusion des espèces chimiques à l'interface lors de la mise en oeuvre de conditions expérimentales moins sévères ($P = 30 \text{ MPa}$, $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ mm}$).

Cette dernière observation expérimentale montre qu'un verre borosilicaté peut être utilisé comme matrice dans un composite utilisant le phyllosiloxyde comme interphase, tant au niveau de sa mise en oeuvre aisée, que de sa facilité à adhérer à divers substrats.

I-4) CONCLUSION.

L'évaluation de la compatibilité chimique entre le phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ et des céramiques (alumine, forstérite, spinelle, carbure de silicium) ou des verres borosilicatés (Pyrex) après traitement sous pression à l'aide de deux types d'équipements (appareillage de type "belt", presse uniaxiale) a permis de mettre en évidence plusieurs points importants :

- en se limitant aux conditions maximales d'utilisation du phyllosiloxyde (950°C), toutes les céramiques sont relativement stables (faibles profondeurs de diffusion),
- l'utilisation du verre borosilicaté facilite l'adhésion entre chaque matériau,
- la mise en oeuvre d'un pressage uniaxial, semble particulièrement adapté à la densification d'un composite à matrice verre borosilicaté.

Ainsi, les matériaux céramiques existant sous forme de fibres (alumine, carbure de silicium) pourront être sélectionnés pour être revêtus d'une couche de phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ et noyés dans une matrice de Pyrex, l'ensemble étant densifié par pressage uniaxial afin de conduire à la réalisation d'un composite.

II) MISE AU POINT DE PROCÉDES DE REVÊTEMENT DE FIBRES PAR UN PHYLLOSILOXYDE.

Pour être utilisé en tant qu'interphase, il est nécessaire que le phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ soit déposé sur des filaments en respectant trois conditions essentielles.

(i) Le matériau doit être cristallisé (et non amorphe) afin de se présenter sous forme de petites plaquettes.

(ii) Ces dernières doivent être parallèles à la surface de la fibre.

(iii) L'épaisseur d'interphase doit être assez faible (de l'ordre du micromètre).

Deux types de procédés de revêtement ont été envisagés.

Le premier fait appel à la technique du "Dip-Coating" qui consiste à déposer une fine couche de gel (amorphe) sur des fibres. La cristallisation de ce revêtement doit ensuite s'opérer par synthèse solvothermale.

Le deuxième met en oeuvre une barbotine de phyllosiloxyde déjà cristallisé pour revêtir des fibres de plus gros diamètre.

II-1) La technique de revêtement : le "Dip-Coating".

II-1-1) Méthodologie.

L'objectif est de déposer sur des fibres Si-C-O ex-PCS* désensimées à l'air à 400°C, le matériau sélectionné (phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$) en tant qu'interphase .

La méthodologie développée pour mener à bien cette étude peut être décomposée en quatre phases successives.

(i) Un sol de composition correspondant à celle du phyllosiloxyde choisi est élaboré en respectant la procédure décrite au chapitre I.

(ii) En vue de réaliser des micro-composites, des monofilaments extraits de mèches sont ensuite revêtus du sol précédemment réalisé en appliquant une méthode appropriée aux dépôts de couches minces de liquides sur des substrats : le "Dip-Coating" [104, 105].

Afin d'obtenir un dépôt homogène, de nombreux paramètres caractérisant le sol et le procédé expérimental sont alors à maîtriser (concentration du sol, du liant, viscosité du sol, température de conversion sol-gel, vitesse de dépôt...).

* Nicalon de Nippon Carbon

(iii) Le sol ainsi déposé sur des monofilaments est converti en gel par élévation de la température.

(iv) Le gel amorphe enrobant les monofilaments doit ensuite être transformé en un phyllosiloxyde cristallisé par traitement en milieu solvothormal.

A chacune de ces étapes, les paramètres physico-chimiques jouant un rôle sont contrôlés et optimisés.

II-1-2) Mode opératoire.

II-1-2-1) Etape 1 : Elaboration du sol.

Pour la synthèse du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, le précurseur est élaboré par le procédé sol-gel. Les alcoolates de départ (KOCH_3 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) sont mis en solution dans du 2-méthoxy éthanol. Le mode opératoire concernant la préparation du phyllosiloxyde demeure le même que celui décrit au Chapitre I. Dans le cas du revêtement de fibres, on s'arrête à l'étape du sol, ce dernier étant ensuite mis en forme autour de fibres (dépôt contrôlé), puis converti par le traitement solvothormal.

II-1-2-2) Etape 2 : Le "Dip-Coating".

Au travers de cette méthode, une fine couche de sol peut être déposée sur des fibres ou des mèches extraits de fibres (monofilaments) Si-C-O ex-PCS. Le procédé "Dip-Coating" consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer à vitesse lente et constante afin qu'une fine couche de liquide reste à son contact [114] (Fig. 60).

La technique du "Dip-Coating" recouvre cinq phases successives [115] : (i) l'immersion du substrat, (ii) le début de son retrait, (iii) le dépôt de la couche, (iv) l'écoulement et (v) l'évaporation des solvants (Fig. 61). A ce dernier stade, débute la conversion sol-gel (étape 3).

L'appareillage mis au point(*) pour réaliser le "Dip-Coating" est constitué d'un moteur entraînant une bobine à vitesse constante afin de retirer le substrat choisi (fibres) du sol. Il est représenté schématiquement à la figure 62.

(*) par SEP, Le Haillan

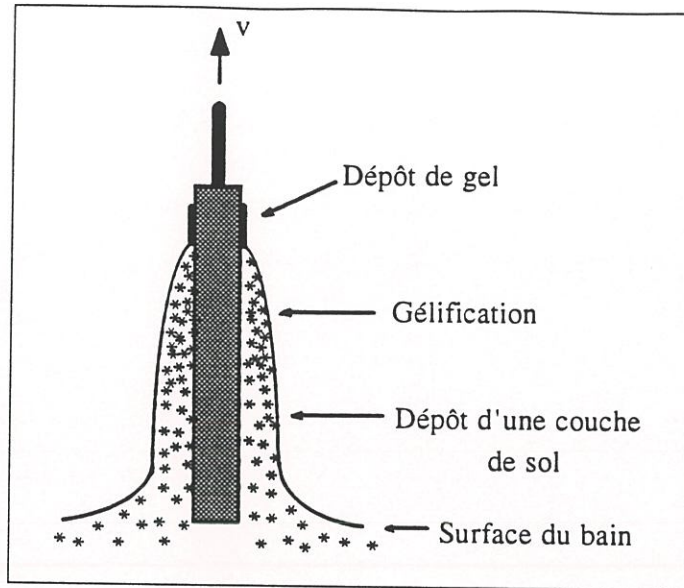


Fig. 60 : Schéma du dépôt de gel sur une fibre par "Dip-Coating" (d'après [114]).

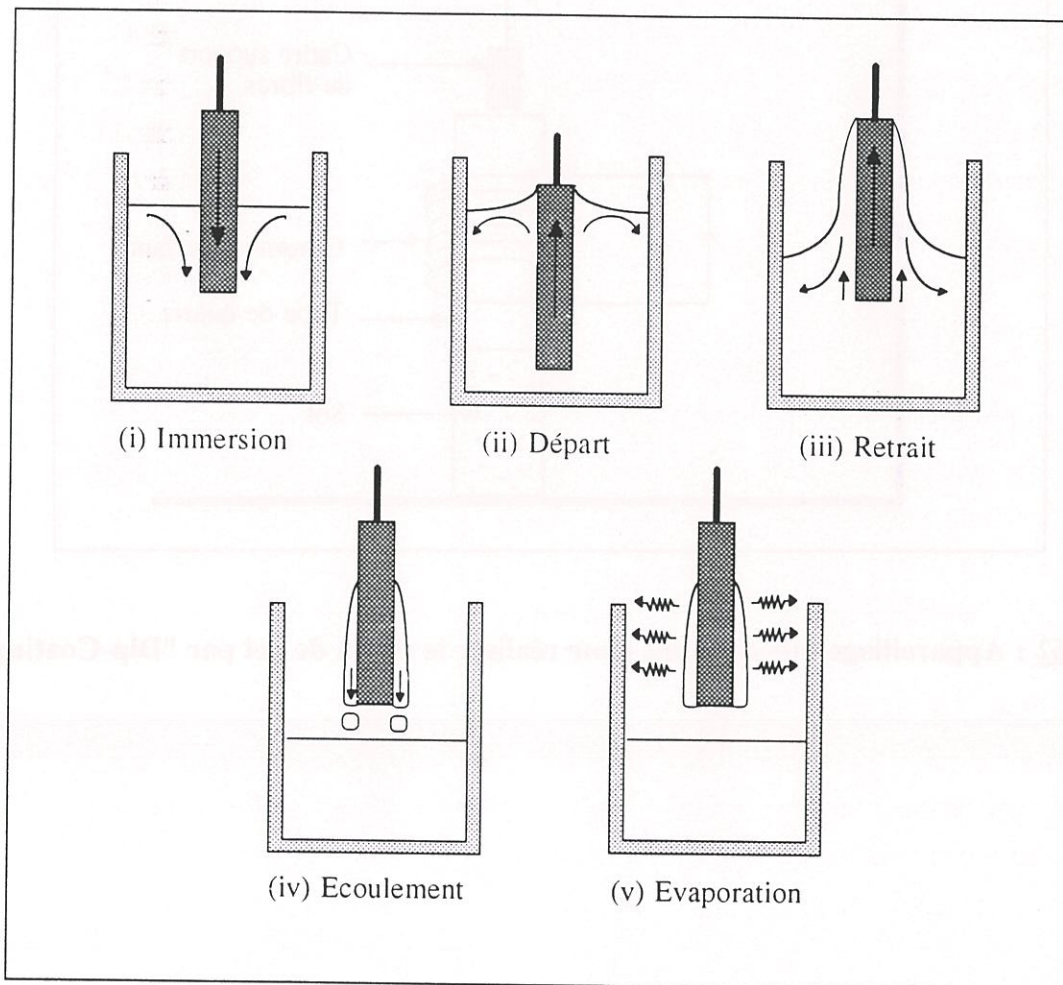


Fig. 61 : Phases se succédant lors du procédé "Dip-Coating" (d'après [115]).

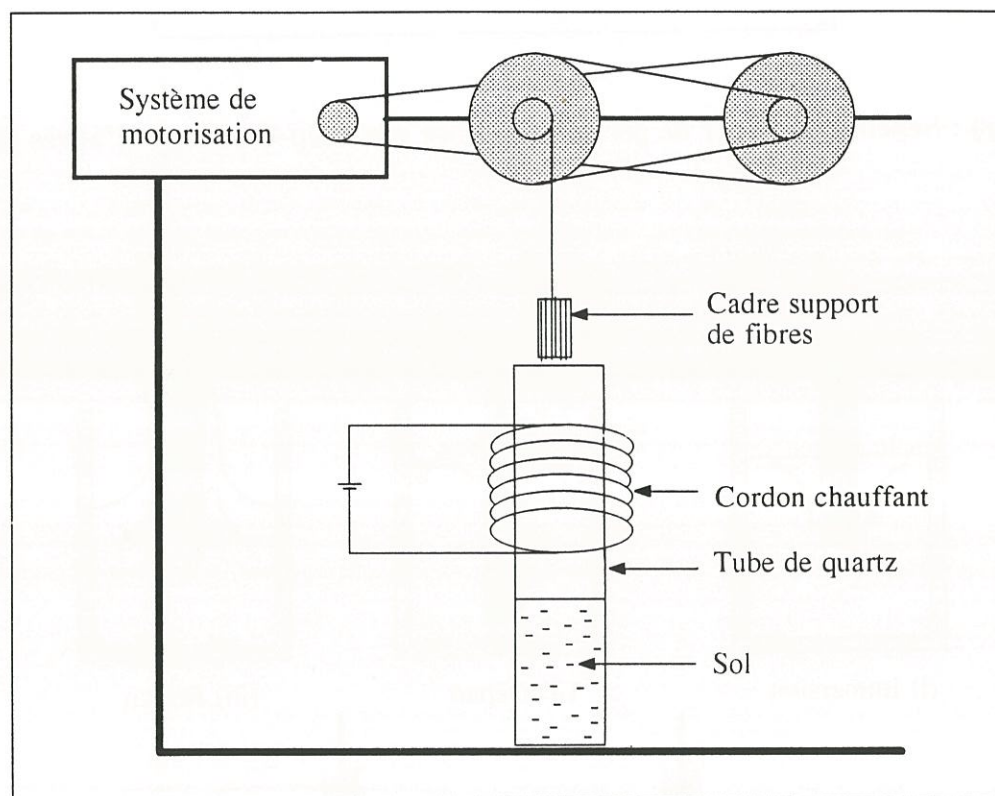


Fig. 62 : Appareillage mis au point pour réaliser le dépôt de gel par "Dip-Coating".

Durant le procédé d'imprégnation plusieurs types de phénomènes se produisent. Ils sont à prendre en compte afin d'aboutir à un dépôt.

Par mouvement du substrat (phase de retrait), le liquide entraîné se sépare en deux : une partie adhérant au substrat, l'autre qui s'écoule à la surface [114] (Fig. 63).

Les facteurs hydrodynamiques jouant un rôle lors de la mise en oeuvre du procédé "Dip-Coating", dans le cas d'un liquide pur et en minimisant l'évaporation, ont été étudiés par Landau et Levich [116] et plus récemment par Wilson [117].

Afin de déterminer l'épaisseur e du dépôt de film liquide, plusieurs paramètres sont à prendre en compte :

- (i) la viscosité du liquide η ,
- (ii) la force gravitationnelle g ,
- (iii) la tension superficielle γ au niveau du ménisque,
- (iv) la vitesse de retrait du substrat v ,
- (v) la masse volumique du liquide ρ .

L'épaisseur e du dépôt de film liquide est alors donnée par l'expression :

$$e = cste(\eta v / \gamma)^{1/6}(\eta v / \rho g)^{1/2} \quad [116]$$

L'épaisseur du dépôt du sol doit être comprise entre 1 et 2 μm pour obtenir après conversion sol-gel par évaporation du solvant et cristallisation par traitement solvothermal, une interphase de phyllosiloxyde de 0,5 à 1 μm .

Expérimentalement, les paramètres variables gouvernant le dépôt sont : la vitesse de déplacement du substrat (comprise entre 25 et 100 mm/min), la viscosité du sol (comprise entre 1,5 et 5 cp) ainsi que le nombre de cycles d'imprégnations (immersion, début du retrait, dépôt, écoulement, évaporation).

La viscosité peut être mesurée par un viscosimètre capillaire (tube Ubbelohde).

Celle du sol de concentration $c = 1,3\text{g}$ de phyllosiloxyde final pour 100 ml de sol peut être ajustée soit par évaporation d'une certaine quantité de solvant, soit par ajout d'un liant (polyvinyle acétate) de concentration c' (comprise entre 0,25 g et 2 g pour 100 ml de sol).

La quantité de liant permet, d'une part d'augmenter la viscosité selon une loi linéaire (Fig. 64), d'autre part de faciliter l'adhésion entre les fibres et le sol précurseur de phyllosiloxyde [57]. De plus, lors de l'élaboration du sol, elle augmente au fur et à mesure que le solvant s'évapore. En revanche, la viscosité diminue linéairement avec la température (Fig. 65). Ainsi le "Dip-Coating" a été réalisé à température constante ($T = 25^\circ\text{C}$).

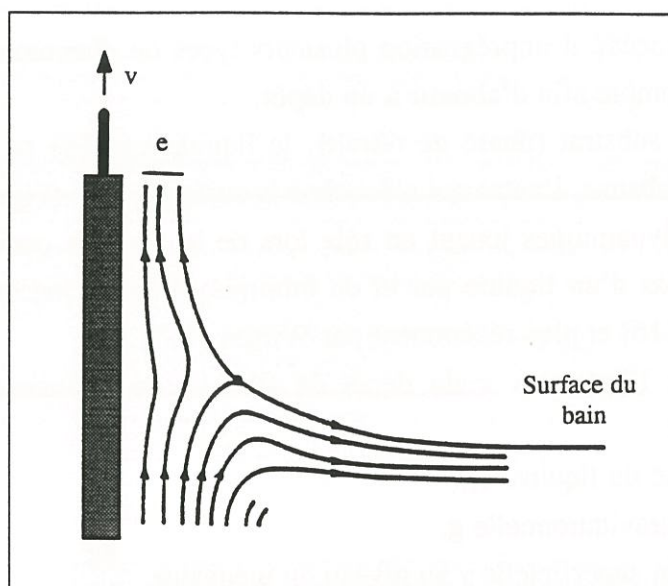


Fig. 63 : Profil des mouvements de fluide induits par le retrait d'un substrat du sol durant du procédé "Dip-Coating" (d'après [114]).

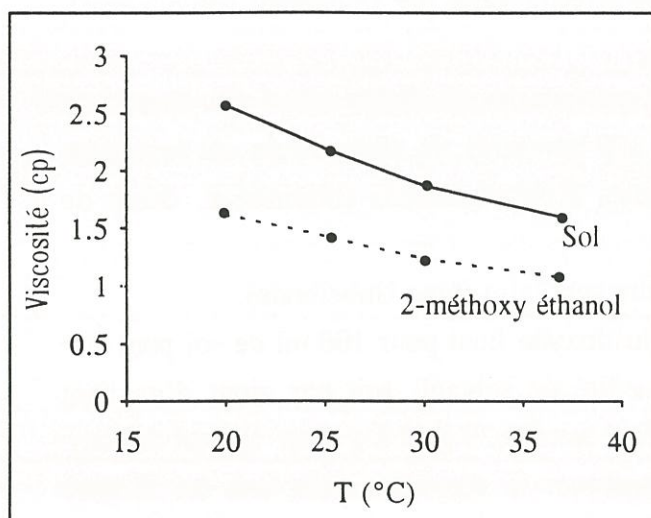


Fig. 64 : Evolution de la viscosité en fonction de la température.

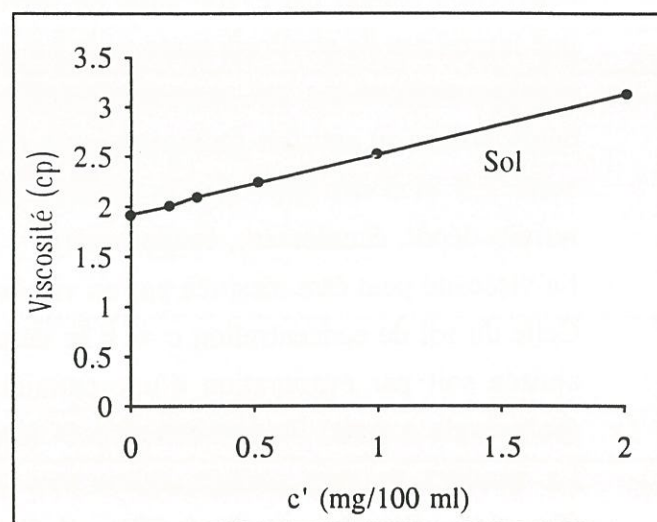


Fig. 65 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration de liant (c').

Tous les paramètres gouvernant le dépôt (viscosité, proportion de liant, vitesse de retrait des fibres, nombres de passages) pourront être optimisés après évaluation de la qualité et de l'épaisseur du dépôt de gel sec obtenu après l'étape 3.

II-1-2-3) Etape 3 : Conversion sol-gel.

Après être extraites du bain, les fibres ainsi revêtues de sol sont traitées thermiquement afin d'induire la conversion du sol en gel. La valeur de la température est fixée à 150°C comme dans le cas de la synthèse du phyllosiloxyde à l'état massif (Chapitre I).

A ce niveau du procédé, la qualité du dépôt de gel (homogénéité de répartition sur la fibre, rugosité de surface...) peut être contrôlée par microscopie électronique à balayage, son épaisseur par interférométrie laser.

Si le dépôt est inexistant ou d'épaisseur trop faible, le procédé est repris à la phase 2 ("Dip-Coating") en modifiant les paramètres (η , c , c' , V , n).

II-1-2-4) Etape 4 : Cristallisation du gel en phyllosiloxyde.

La cristallisation du phyllosiloxyde s'opère par synthèse solvothermale comme dans le cas de la synthèse à l'état massif, le gel amorphe étant déposé en couche mince sur une fibre. Un nouveau dispositif expérimental a été alors mis au point dans le but d'accroître le volume réactionnel. Il remplace ainsi le tube d'or précédemment utilisé dans le but également de traiter une plus grande quantité de fibres. Il est constitué d'un tube en graphite de plus grandes dimensions (longueur comprise entre 100 et 150 mm pour un diamètre intérieur de 12 mm) placé dans l'enceinte réactionnelle. Un bouchon mobile également en graphite, peut servir de piston afin d'équilibrer la pression du fluide à l'intérieur de ce tube en graphite et celle à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle. La valeur de la pression est de ce fait contrôlée (Annexe 1).

Les conditions expérimentales ont été déduites de celles optimisées lors de la synthèse à l'état massif du phyllosiloxyde de formulation générale $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$:

$$P = 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 750^\circ\text{C,}$$

$$t = 48\text{h.}$$

Afin de générer lors de la synthèse un fluide à l'état supercritique, bien que ce solvant soit contenu dans de grandes proportions au sein du gel (de l'ordre de 60 % -valeur déterminée par ATG au Chapitre I-), quelques gouttes de solvant utilisé lors de l'élaboration du sol (2-méthoxy éthanol) sont cependant ajoutées dans le tube réactionnel afin de palier toute hétérogénéité au sein du milieu initial.

II-1-3) Résultats expérimentaux.

II-1-3-1) Résultats issus du "Dip-Coating".

Afin de réaliser un dépôt d'épaisseur comprise entre 1 et 2 μm , plusieurs cycles d'imprégnation ont du être réalisés.

A l'issue d'un seul passage, une trop faible quantité de sol est déposée. Le dépôt n'est pas décelable en surface du monofilament. En revanche, après dix cycles successifs d'imprégnation, on observe après séchage à 150°C la présence d'un dépôt notable mais craquelé en surface (Fig. 66). Ce résultat est lié à un nombre de cycles d'imprégnation trop important. En accord avec la littérature [118], seules les couches de gel inférieures à 1 μm d'épaisseur ne conduisent pas à l'apparition de fissures lors de l'évaporation des solvants. Il s'agit donc de trouver un compromis concernant le nombre de cycles d'imprégnation afin d'aboutir à un dépôt discernable en MEB mais non fissuré en surface. Ainsi, une série de cinq passages successifs semble mener à un revêtement homogène et d'épaisseur voisine de 1 μm , les fissures se trouvant en outre minimisées (Fig. 67). Une diminution notable de la vitesse de retrait des monofilaments, renforce la formation d'un dépôt de bonne qualité. Elle est après optimisation fixée à 25 mm/min.

Les faibles proportions de liant (acétate polyvinyle) acétate de concentration $c' < 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$) ne semblent pas modifier l'état du film de gel. En revanche, en son absence, le sol précurseur de phyllosiloxyde n'adhère pas au substrat (Fig. 68). Son utilisation semble donc indispensable pour l'enrobage des fibres (la concentration optimisée est de l'ordre de 0,25 g pour 100 ml de sol de départ).

Enfin, la valeur optimale de la viscosité retenue après plusieurs séries d'essai est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ poises. Pour des valeurs supérieures (ajustées par le contrôle de l'évaporation du solvant lors de l'étape de préparation du sol), un dépôt inhomogène est observé par MEB sur les monofilaments (Fig. 69).

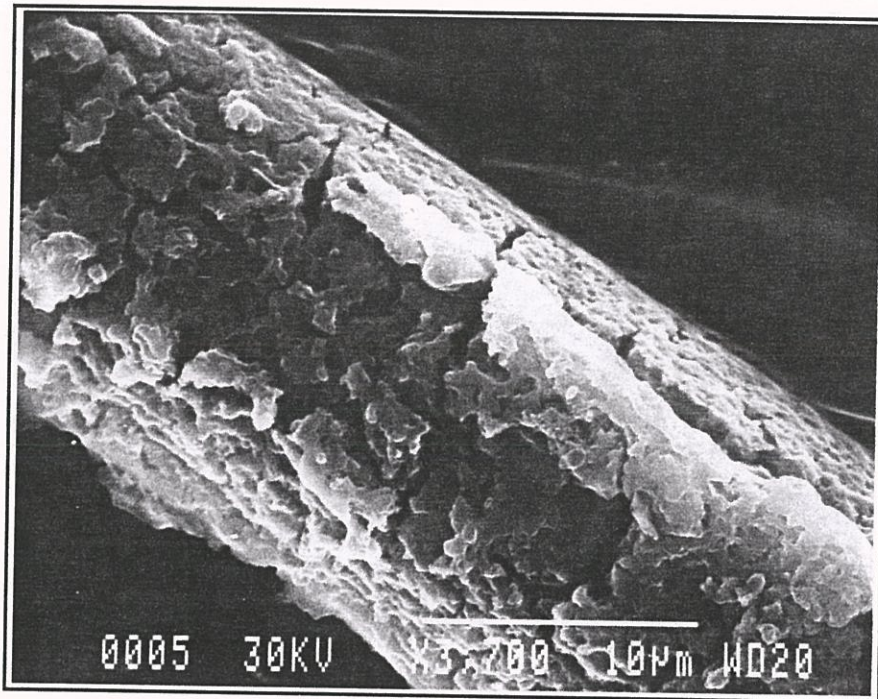


Fig. 66 : Dépôt de gel sur une fibre "Nicalon" après 10 cycles d'imprégnation.

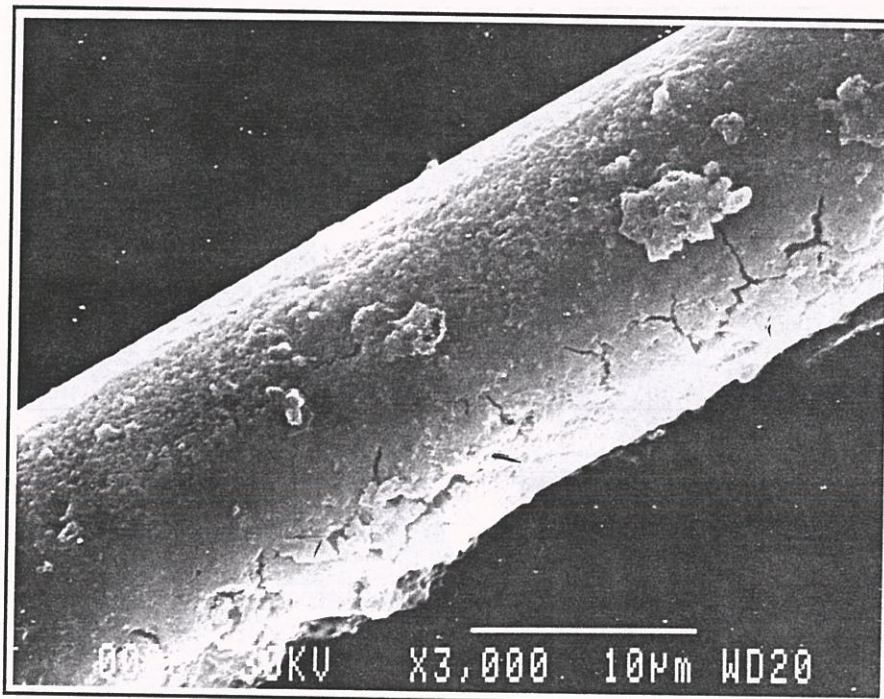


Fig. 67 : Dépôt de gel sur une fibre "Nicalon" après 5 cycles d'imprégnation.

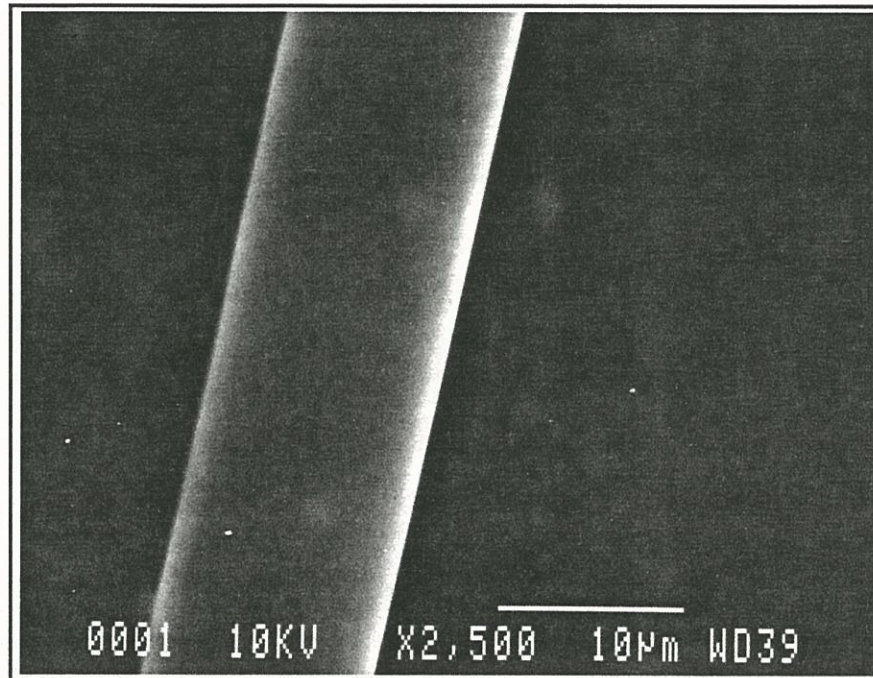


Fig. 68 : Fibre "Nicalon" non revêtue.

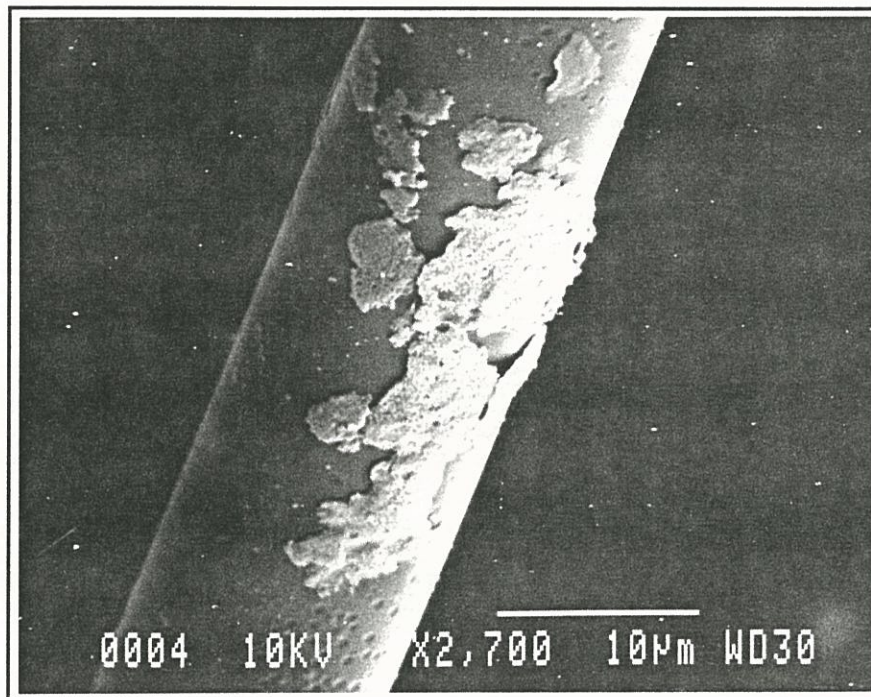


Fig. 69 : Dépôt de gel très inhomogène sur une fibre "Nicalon".

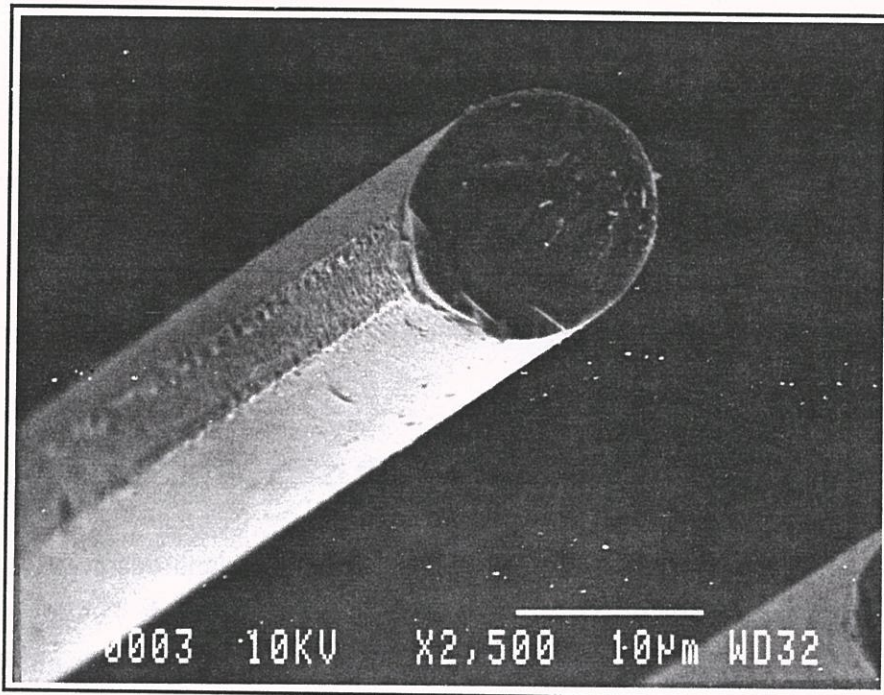


Fig. 70 : Dépôt de gel sur une fibre "Nicalon" après optimisation des paramètres du procédé "Dip-Coating".

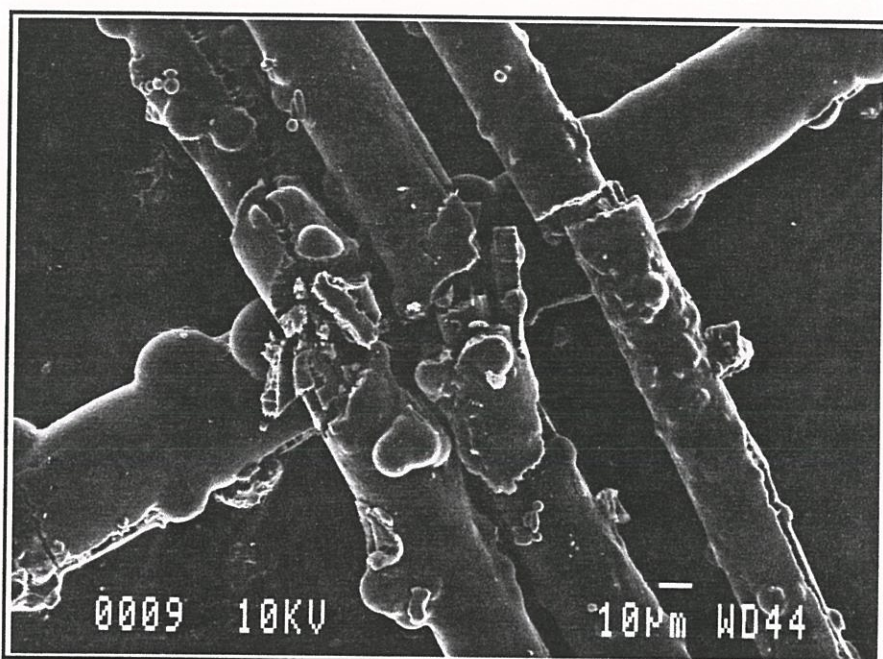
Ainsi, après optimisation les valeurs des différents paramètres favorisant le dépôt du précurseur du phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned}c &= 1,3 \text{ g/100ml,} \\c' &= 0,25 \text{ g/100ml,} \\n &= 5 \text{ passages,} \\\eta &= 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ poises,} \\v &= 25 \text{ mm/min.}\end{aligned}$$

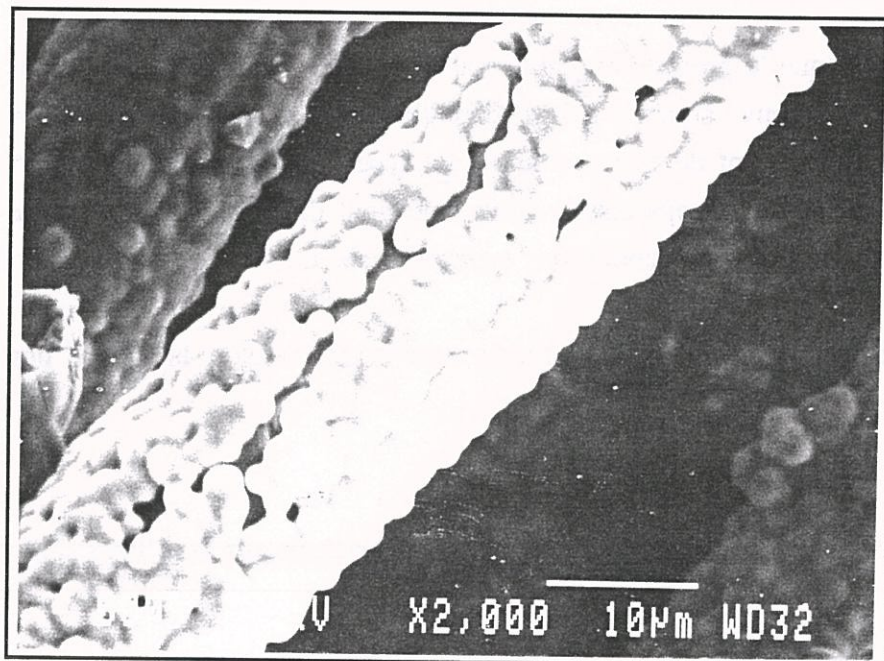
En utilisant ces conditions, la caractérisation par microscopie électronique à balayage confirme l'aspect uniforme du revêtement de gel précurseur de phyllosiloxyde sur un monofilament (Fig. 70). Pour évaluer exactement son épaisseur, des mesures de diamètre des monofilaments avant et après l'opération de "Dip-Coating", ont été menées par interférométrie laser. Le diamètre d'un monofilament non revêtu extrait d'une fibre de type "Nicalon" est de $13 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Après dépôt de gel, le diamètre passe à une valeur de $15 \pm 0,5 \mu\text{m}$, ce qui confirme une épaisseur de gel d'environ $1 \mu\text{m}$. L'ordre de grandeur de ce dépôt justifie de passer à l'étape suivante du procédé expérimental consistant à cristalliser le gel enrobant les fibres par un traitement solvothérmal (Etape 4).

II-1-3-2) Traitement solvothérmal du dépôt réalisé par "Dip-Coating".

Les monofilaments enrobés de gel ont pu être traités dans des conditions de hautes pressions et hautes températures (voisines de celles précisées lors de la synthèse décrite au chapitre I), afin de convertir le matériau amorphe en phyllosiloxyde cristallisé. Après une durée de traitement de l'ordre de 48h à 100 MPa et 750°C , il s'est avéré impossible de récupérer les monofilaments introduits initialement dans le tube réactionnel. Seuls subsistaient des amas de fibres très courtes. Leur observation par microscopie électronique à balayage (Fig. 71) souligne l'action corrosive du fluide supercritique sur les monofilaments. Ces derniers sont cassés en plusieurs points et sur toute leur longueur. De plus, des nuclei apparaissent nettement à leur surface suggérant ainsi l'existence d'un mécanisme de dissolution-recristallisation durant le traitement.



(a)



(b)

Fig. 71 : Fibres de type "Nicalon" après traitement dans les conditions supercritiques du solvant précurseur de phyllosiloxyde.

(a) Aspect général des fibres

(b) Nucléi en surface (SiO_2)

Diminuer les valeurs de la pression et la température ($P = 100 \rightarrow 50$ MPa ; $T = 750 \rightarrow 700^\circ\text{C}$) n'a pas permis de préserver intacts les monofilaments. Afin de vérifier s'il s'agissait d'un phénomène d'oxydation des fibres par le fluide réactionnel, un milieu plus réducteur a été testé en ajoutant quelques gouttes d'éthanol dans le tube réactionnel. Les résultats observés sont cependant comparables, soit une destruction des monofilaments. Une analyse par spectroscopie d'électrons Auger a permis de montrer deux points importants : les nuclei en surface sont principalement constitués de silice (SiO_2) et les fibres sont "creuses" à l'intérieur.

Les observations menées après ces tests suggèrent que la synthèse solvothermale induit deux phénomènes :

(i) une redissolution des dépôts de gel et des fibres Si-C-O au contact avec le fluide à l'état supercritique,

(ii) une recristallisation des éléments constituant la fibre au travers de la présence de SiO_2 .

Ces phénomènes sont souvent associés au procédé solvothermal [119] et parfois exploités industriellement pour l'élaboration de monocristaux tels que ceux de quartz- α [120].

Il semble que le procédé expérimental envisagé : 1) préparation du sol, 2) dépôt par "Dip-Coating", 3) conversion sol-gel, 4) cristallisation, ne peut être mis en oeuvre pour la réalisation de revêtement de fibres données de type "Nicalon" par un phyllosiloxyde sans endommager celles-ci. Il apparaissait donc important de sélectionner un type de fibre qui puisse être préservé dans les conditions supercritiques du solvant utilisé pour la réalisation du gel.

Ainsi, une étude de l'influence du fluide supercritique selon la nature des fibres a été entreprise.

II-2) Etude de l'influence du fluide supercritique sur les fibres selon leur nature

II-2-1) Choix des matériaux.

Trois classes de fibres ont pu être envisagées selon leur nature chimique :

- celles à base de carbure de silicium,
- celles élaborées à partir d'alumine,
- celles réalisés à partir carbone.

Les fibres en carbure de silicium choisies pour cette étude sont :

- "Hi-Nicalon"^(*) qui se présente sous la forme de 500 filaments de SiC polycristallin d'un diamètre de 10 μm ,

- "Sigma"^(**) d'un diamètre de 100 μm (âme de tungstène recouverte de SiC).

En outre, deux catégories de fibres d'alumine ont été envisagées :

- "Sapphire"^(***) constituée de corindon ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) monocristallin d'un diamètre de 150 μm ,

- "Almax"^(****) également constituée de corindon ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) se présentant sous la forme de 1000 filaments d'un diamètre inférieur à 10 μm .

Enfin, des fibres de carbone "T300"⁽⁺⁾, sous la forme d'un fil de 3000 filaments de diamètre voisin de 7 μm , ont été également retenues.

Toutes ces fibres ont été soumises (dans des conditions de hautes pressions ($50 < P < 100 \text{ MPa}$) et hautes températures ($500 < T < 750^\circ\text{C}$) correspondant à celles utilisées pour la synthèse du phyllosiloxyde) au contact du fluide à l'état supercritique afin d'évaluer l'importance du phénomène de corrosion chimique.

Dans ce but, plusieurs types de milieux ont été utilisés : le 2-méthoxyéthanol, le sol précurseur de phyllosiloxyde ou l'éthanol. Des essais ont également été réalisés en utilisant du gel précurseur de phyllosiloxyde (qui contient 60 % de solvant).

II-2-2) Techniques expérimentales.

Des morceaux de fibres (de 3 à 4 cm de long) sont disposés dans un tube d'or scellé en présence de quelques gouttes du liquide choisi. L'ensemble est placé dans l'enceinte réactionnelle dans des conditions expérimentales voisines de celles utilisées lors de la synthèse du phyllosiloxyde.

L'état de surface des fibres est, après traitement, observé par microscopie électronique à balayage. Le diamètre des fibres est mesuré avant et après traitement (du moins pour les plus grosses d'entre-elles) à l'aide d'un microscope optique à transmission muni d'un objectif avec un micromètre afin d'évaluer leur altération.

Dans le cas où aucune diminution de diamètre ou altération de la surface n'est décelée, des mesures de contrainte à la rupture sont réalisées à température ambiante, avant et après manipulation à l'aide d'une machine de micro-traction[121].

(*) de Nippon Carbon

(**) de BP

(***) de Saphikon

(****) de Mitsui Mining

(+) de Toray Carbon

II-2-3) Résultats de l'étude de l'influence du fluide supercritique selon la nature des fibres.

II-2-3-1) Les fibres en carbure de silicium.

II-2-3-1a) Les fibres "Sigma" (106 μm).

Une photographie réalisée en microscopie électronique à balayage permet de montrer l'aspect lisse de ce type de fibre avant le traitement solvothérmal (Fig. 72).

Les conditions expérimentales de traitement sont les suivantes :

$$P = 50 \text{ à } 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 700^\circ\text{C,}$$

la durée de manipulation s'échelonnant entre 12 et 72h.

Quelles que soient la nature du fluide supercritique et la durée de synthèse, la surface de la fibre est toujours altérée (Fig. 73). En outre, si pour une durée de 24h la fibre a un diamètre final de 50 à 70 μm , après 72h seule l'âme de tungstène subsiste ($d = 10 \mu\text{m}$). Cette évolution conforte l'hypothèse que le phénomène de dissolution est fonction de la durée.

II-2-3-1b) Les fibres "Hi-Nicalon" (10 μm).

Les valeurs sélectionnées pour les paramètres expérimentaux sont dans ce cas :

$$P = 50 \text{ à } 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 500 \text{ à } 700^\circ\text{C,}$$

$$t = 12 \text{ à } 72\text{h.}$$

Une analyse en microscopie électronique à balayage (Fig. 74) montre que la surface des fibres reste intacte. Dans ce cas, une mesure de la contrainte à rupture a été entreprise afin de tester si un endommagement des fibres non détectable par observation au MEB pouvait avoir modifié leurs propriétés mécaniques.

Pour un monofilament "Hi-Nicalon" vierge la contrainte à rupture (σ_R) est de ≈ 3000 MPa. Après traitement, elle n'est plus que de 500 MPa. La réduction notable observée pourrait être liée à la présence de zones préférentielles d'attaque au sein de la fibre par diffusion du fluide à l'état supercritique et non visibles sur les clichés de MEB.

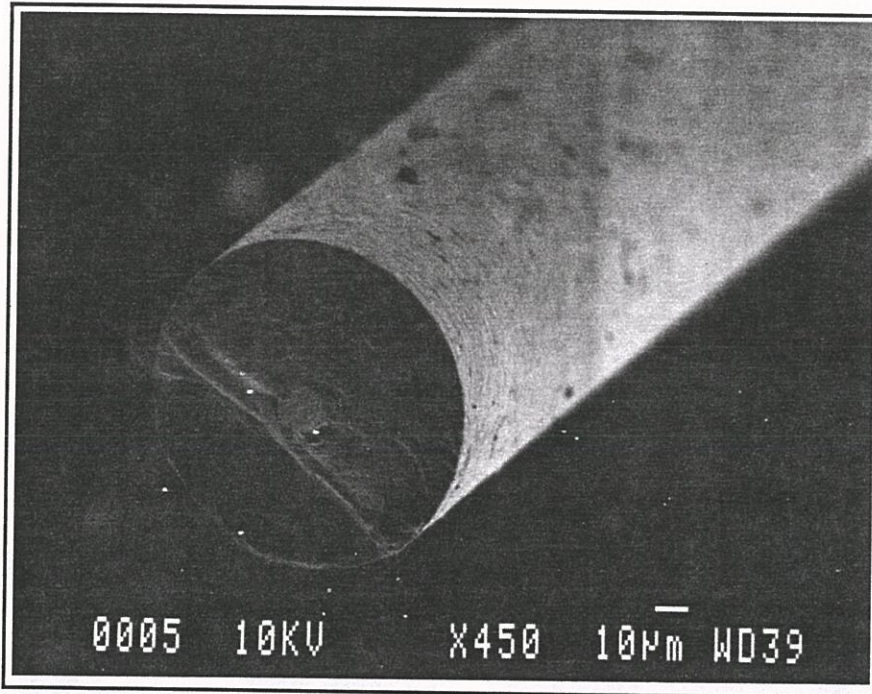


Fig. 72 : Fibre Sigma (SiC).

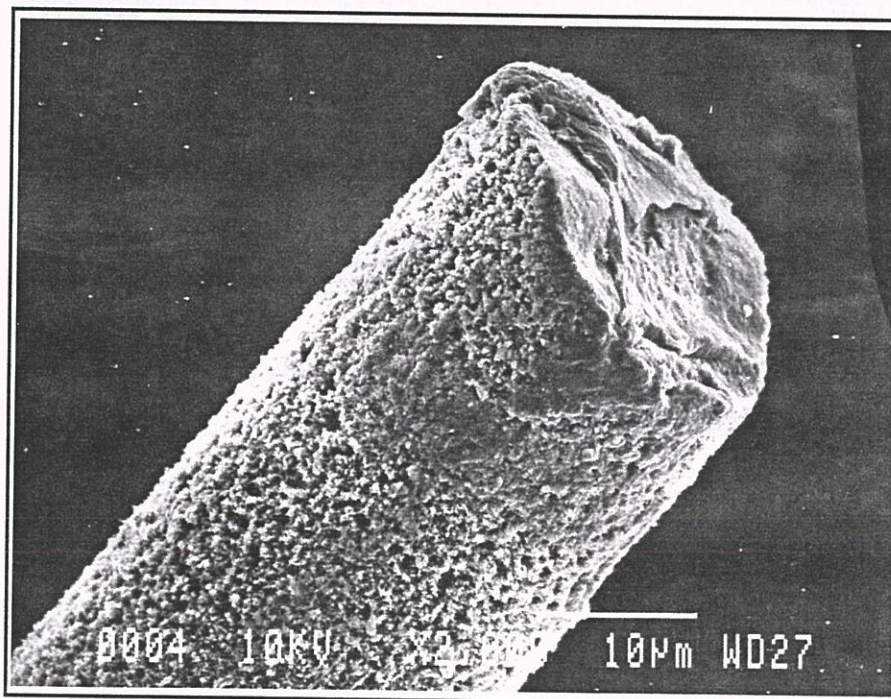


Fig. 73 : Fibre Sigma après traitement dans les conditions supercritiques du sol précurseur de phyllosiloxyde (contient du 2-méthoxy éthanol).

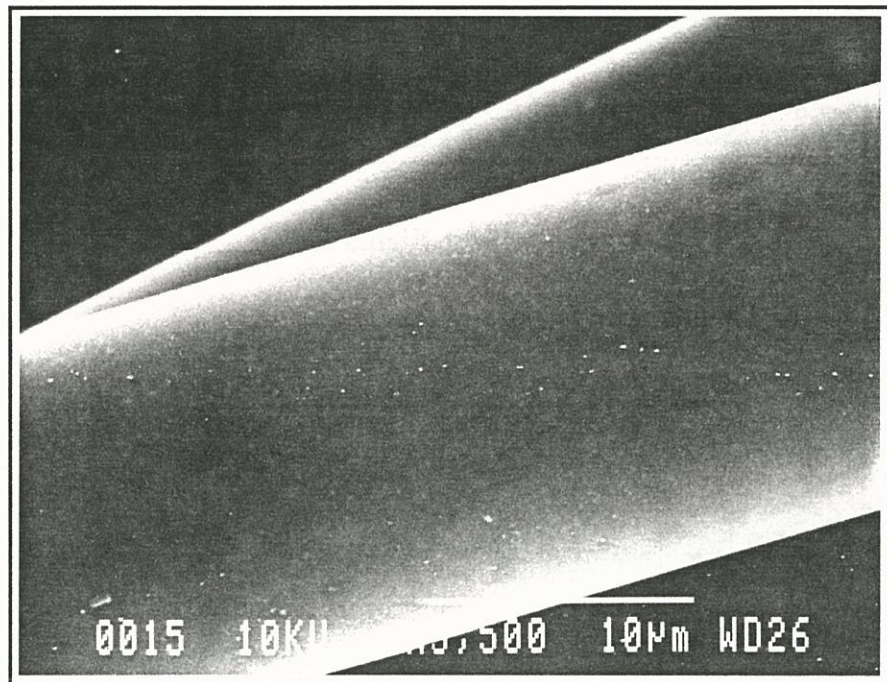


Fig. 74 : Fibre "Hi-Nicalon" (SiC) après traitement dans les conditions supercritiques du sol précurseur de phyllosiloxyde.

II-2-3-2) Les fibres d'alumine.

II-2-3-2a) Les fibres "Sapphire" (d = 150 μm).

Pour de telles fibres monocristallines, la surface est parfaitement lisse (Fig. 75). En présence de 2-méthoxy éthanol comme solvant pour une pression de l'ordre de 100 MPa, à 600°C et une durée de 18h, la fibre reste intacte, alors que si un tel traitement est prolongé jusqu'à 48h, on observe que son diamètre diminue de 5 μm . Son aspect extérieur reste identique à celui d'une fibre non traitée.

A 700°C, pendant 18h (100 MPa et en présence de 2-méthoxy éthanol), le diamètre est de 145 μm , alors que pour 48h de traitement il n'est plus que de 135 μm .

En présence de sol ou de gel précurseur de phyllosiloxyde (qui contient les éléments Si, Al, Mg, K) à 700°C pendant 48h, le diamètre n'est plus que de 115 μm . De plus certains plans du monocristal apparaissent sur la fibre attestant d'une attaque sélective (Fig. 76). Il apparaît donc que pour de telles fibres, la température, le temps ainsi que la nature du fluide supercritique ont une influence sur leur attaque chimique.

II-2-3-2b) Les fibres "Almax" (d=10 μm).

Ces monofilaments sont constitués de micro-cristallites sphériques (Fig. 77).

Dans les conditions suivantes :

$$P = 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 600 \text{ à } 700^\circ\text{C,}$$

$$t = 24\text{h,}$$

et en présence de sol ou de gel précurseurs du phyllosiloxyde, une recristallisation semble s'opérer en surface des monofilaments (micro-cristallites sous forme de plaquettes et non plus sous forme de sphères) (Fig. 78). De plus, des nuclei de taille plus importante apparaissent de manière aléatoire en surface des monofilaments. Il s'agit probablement de la cristallisation d'aluminosilicates formés à partir des éléments constituant le sol et la fibre.

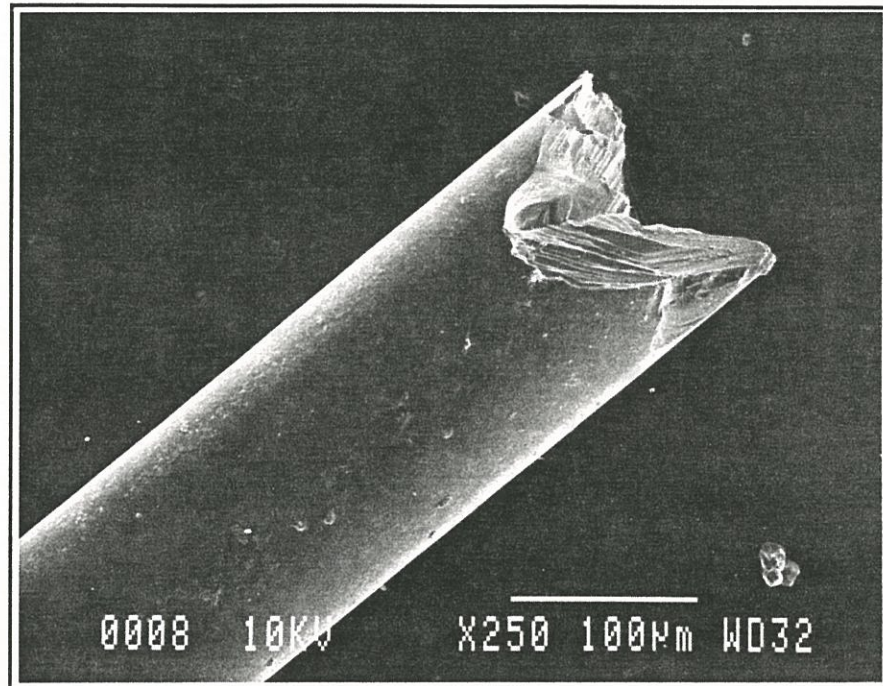


Fig. 75 : Fibre de "Sapphire" ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) vierge.

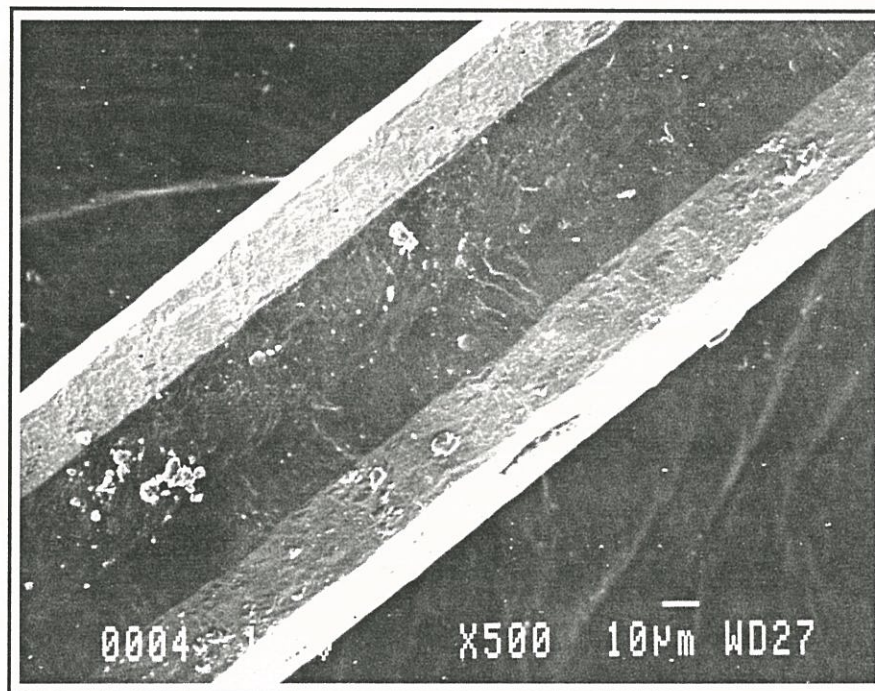


Fig. 76 : Fibre de "Sapphire" de Saphikon après traitement prolongé dans les conditions supercritiques du sol précurseur de phyllosiloxyde.

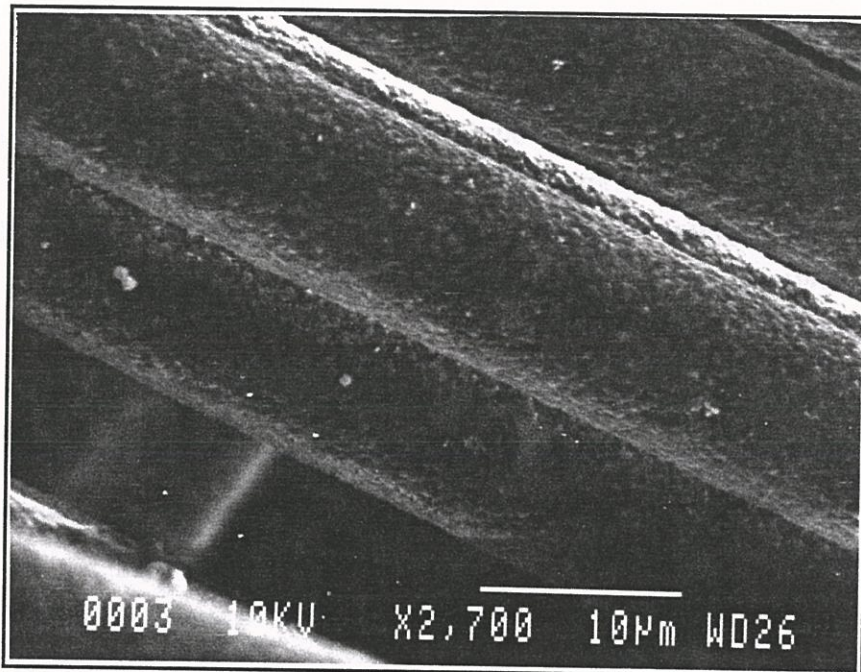


Fig. 77 : Fibre d'alumine "Almax" sans traitement.

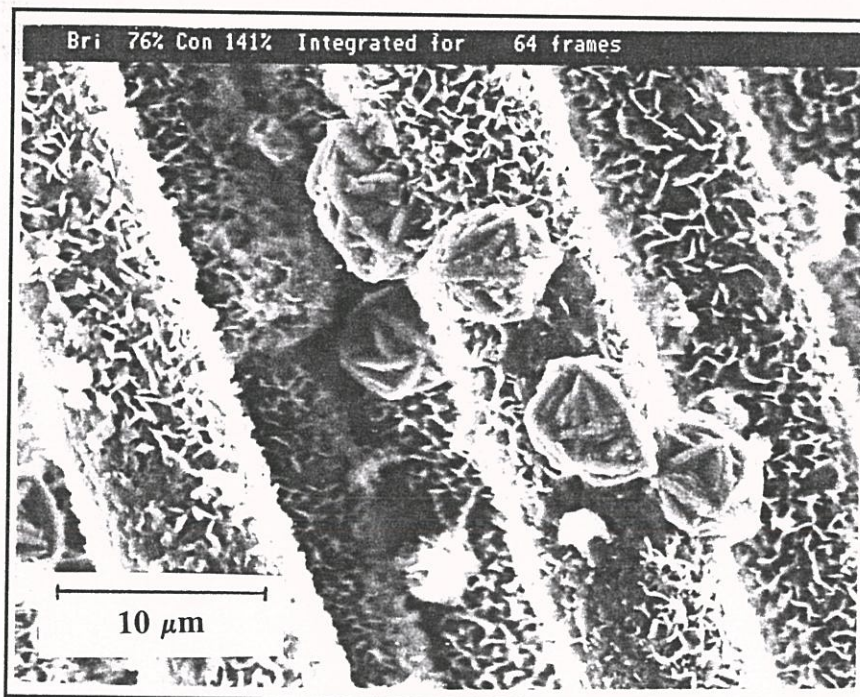


Fig. 78 : Fibre "Almax" après traitement dans les conditions supercritiques du sol précurseur de phyllosiloxyde.

II-2-3-3) Les fibre de carbone de type "T300" ($d=7 \mu\text{m}$).

Ce type de fibre contient des monofilaments fissurés sur leur longueur (Fig. 79). Au contact d'un fluide supercritique généré soit par les résidus organiques contenus dans le gel précurseur du phyllosiloxyde, ou soit par le sol de départ et dans les conditions expérimentales suivantes :

$$P = 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 500 \text{ à } 700^\circ\text{C,}$$

$$t = 48\text{h,}$$

l'aspect extérieur des monofilaments après observation en MEB, semble rester identique. Comme dans le cas des fibres "Hi-Nicalon", des tests mécaniques ont permis de déceler une nette diminution de la contrainte à rupture ($\sigma_R = 3400 \text{ MPa}$ et $\sigma_R = 1000 \text{ MPa}$ respectivement avant et après traitement). Ce comportement des monofilaments (comme dans le cas de ceux de type "Hi-Nicalon"), peut être attribué soit à une altération par attaque chimique au coeur de la fibre par diffusion du fluide corrosif, soit à une diminution homogène de leur diamètre.

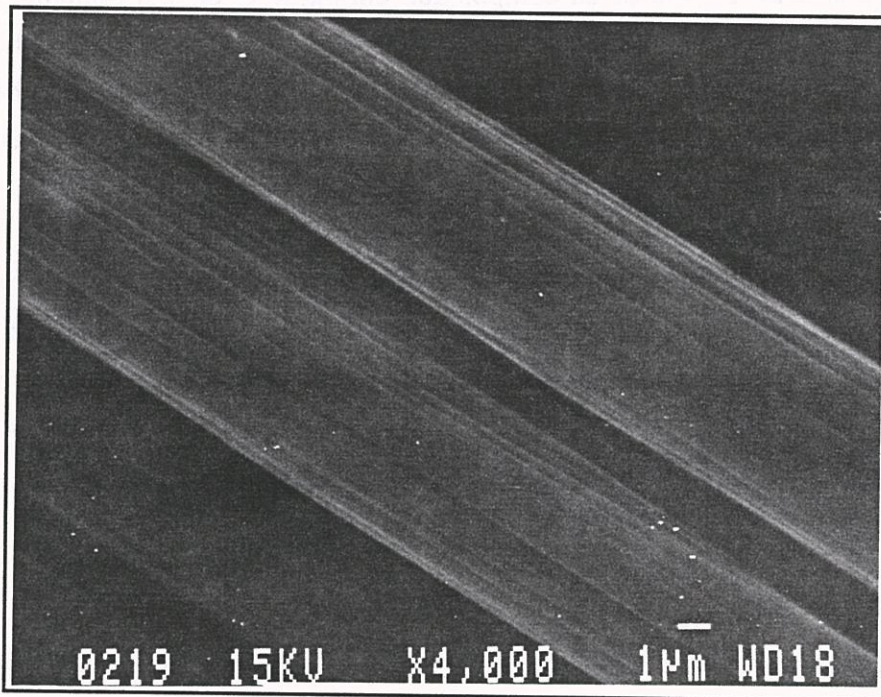


Fig. 79 : Fibre de carbone "T300" (avant ou après traitement).

II-2-4) Discussion.

Tous les résultats obtenus lors de cette étude montrent des comportements complexes et sont assez délicats à interpréter. Deux phénomènes essentiels interviennent à chaque traitement. Tout d'abord, la dissolution des phases solides (fibres) dans les conditions supercritiques, ensuite la recristallisation des espèces en solution (constituants des fibres et du sol).

Dans certains cas, la dissolution est prépondérante (fibres "Sigma", "Sapphire"), dans d'autres une recristallisation s'effectue en surface des monofilaments ("Almax", "Nicalon"). La nature du fluide au travers de sa composition chimique et de son domaine supercritique (P_c , T_c), la température et le temps semblent intervenir sur l'un ou l'autre phénomène. En outre, il est possible que le gradient de température au sein même du tube réactionnel gouvernant l'hydrodynamique du micro-système joue un rôle prépondérant sur les phénomènes de transports de matière.

Afin d'évaluer notamment le rôle du gradient de température, une fibre SiC de gros diamètre (Sigma), d'une longueur plus importante (8 cm), a été placée dans un tube scellé au sein d'une enceinte réactionnelle en position verticale facilitant les phénomènes de convection et placée dans le four de telle manière que la zone la plus chaude soit située en bas.

Après un traitement de la fibre SiC dans les conditions suivantes :

$$P = 100 \text{ MPa,}$$

$$T = 700^\circ\text{C,}$$

$$t = 48\text{h,}$$

en présence du solvant 2-méthoxyéthanol, l'altération chimique est plus accentuée dans la zone la plus chaude.

Les mouvements de convection induits par le gradient de température semblent donc jouer un rôle important sur ce transport de matière : dissolution-recristallisation de la fibre en fonction de la valeur du gradient ΔT , ces deux phénomènes se produisant simultanément.

Ce mécanisme est d'ailleurs utilisé industriellement en milieu fluide pour l'élaboration de monocristaux d'une variété cristalline stable uniquement à température moyenne ($T < 600^\circ\text{C}$), notamment dans le cas de quartz- α [120].

Parmi toutes les fibres utilisées, aucune ne reste inerte vis-à-vis de fluides à l'état supercritique. Si l'aspect extérieur de la fibre semble parfois intact, les caractéristiques mécaniques sont considérablement altérées ("Hi-Nicalon", "T300").

Afin de valider le procédé d'imprégnation en quatre étapes sur d'autres substrats que les fibres, des essais ont été effectués sur des matériaux plans et massifs (alumine, graphite). Les clichés de MEB effectués après l'étape 3 (conversion sol-gel après dépôt) confirment bien la présence d'une fine couche homogène de gel (Fig. 80).

Par contre, après le traitement solvothérmal (étape 4), aucun dépôt de phyllosiloxyde n'est observé en MEB ce qui suggère une redissolution du gel avant initiation de sa recristallisation sur le substrat.

Il apparaît que le procédé d'enrobage de monofilaments par un phyllosiloxyde, ne pourrait être appliqué que dans les cas où le paramètre pression n'est pas nécessaire à la cristallisation. L'élaboration de celui-ci faisant appel à la synthèse solvothérmale, une nouvelle voie d'imprégnation a été envisagée : le dépôt à l'aide d'une barbotine de phyllosiloxyde déjà cristallisé.

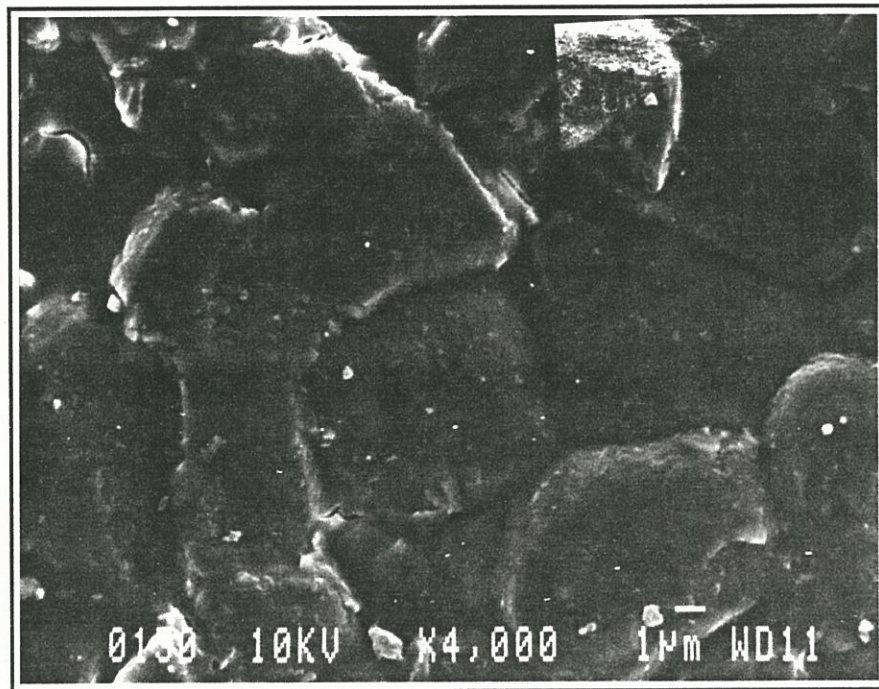


Fig. 80 : Dépôt de gel sur un substrat plan d'alumine.

II-3) Le dépôt par barbotine.

II-3-1) Préparation de la barbotine.

Une fine poudre de phyllosiloxyde (submicronique) de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ est mise en suspension dans un liquide.

Généralement, le processus de dispersion d'un solide dans un liquide se décompose en 3 phases [122].

(i) La première est le mouillage de la poudre par le solvant utilisé.

(ii) La deuxième consiste à séparer toutes les particules les unes des autres afin d'éviter la formation d'agglomérats.

(iii) La dernière a pour objectif leur dispersion de manière homogène au sein du solvant.

Les forces de Van der Waals entre les éléments de la phase solide et les molécules de solvants jouent un rôle sur chacune de ces phases et conduisent dans la plupart des cas à une agglomération des grains suivie d'une floculation.

Afin de moduler les forces de Van der Waals, trois types d'ajouts peuvent être utilisés :

- des agents surfactants,
- des molécules de polymère,
- des sels.

Ainsi, ces adjuvants favorisent la dispersion des grains au sein du liquide au travers d'interactions de type électrostatique et/ou stérique. Pour la préparation d'une barbotine de phyllosiloxyde, deux types de mélange ont été mis en oeuvre.

Le premier est constitué de 2-méthoxy-éthanol additionné d'acétate de polyvinyle. Les concentrations de phyllosiloxyde sont comprises entre 1 et 1,5 g/100 ml de solution.

Le deuxième a été réalisé à partir d'eau, d'acétone et d'alcool polyvinylique, les concentrations de matériaux lamellaires restant dans les mêmes proportions que celles utilisées pour la première suspension. Une agitation par ultrasons favorise la dispersion des grains de phyllosiloxyde au sein de la phase liquide.

Les barbotines obtenues sont stables pendant plusieurs jours (absence de décantation).

II-3-2) Imprégnations de monofilaments.

Notre choix s'est porté sur le revêtement de monofilaments de gros diamètre ($\phi \approx 100 \mu\text{m}$), le processus d'imprégnation par barbotine étant plus difficile à contrôler dans le cas de fibres de faible diamètre ($10 \mu\text{m}$).

Ainsi, deux types de fibres ont été sélectionnés :

- "Sigma" (diamètre de $106 \mu\text{m}$) pouvant être décrite comme une âme de tungstène ($\phi \approx 10 \mu\text{m}$) recouverte de SiC polycristallin,

- "Sapphire" (diamètre de $150 \mu\text{m}$) constituée d'alumine monocristalline.

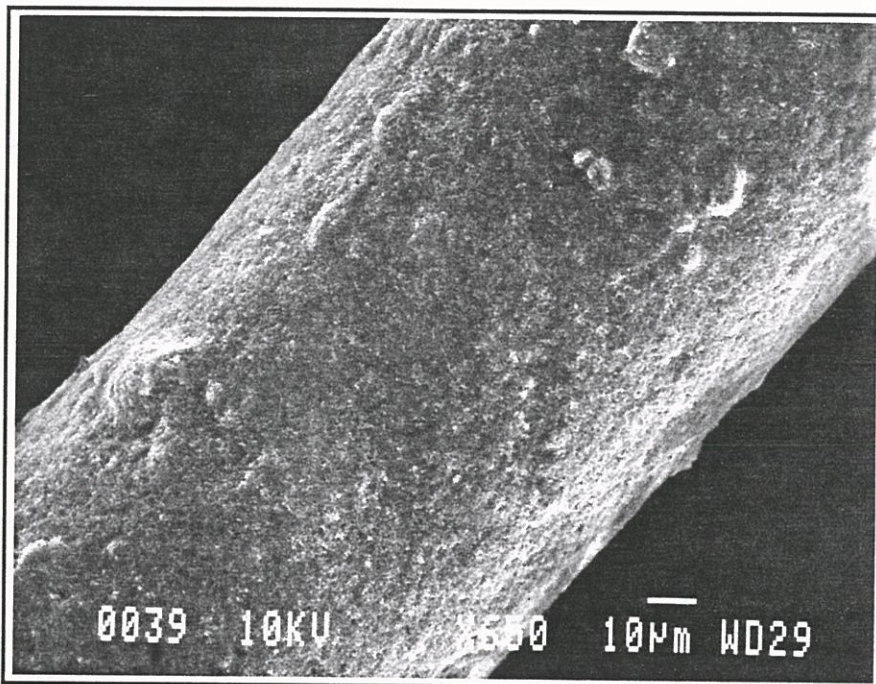
Compte tenu des diamètres de ces fibres, l'épaisseur de l'interphase a été fixée approximativement à $5 \mu\text{m}$.

Deux méthodes de dépôts ont été ensuite utilisées :

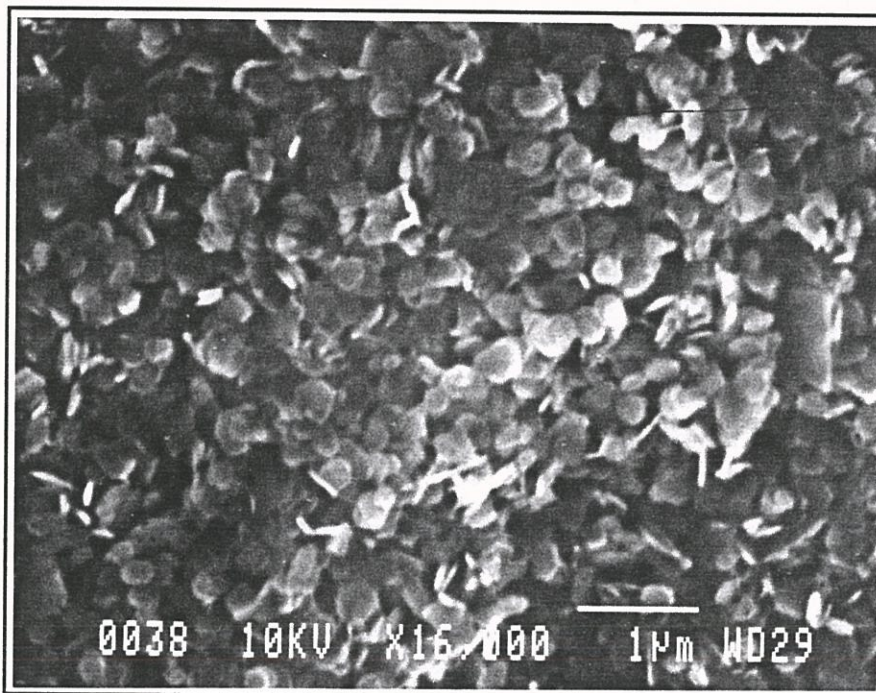
- celle de type "Dip-Coating" (immersion, début du retrait, dépôt, écoulement, évaporation) qui s'applique plus particulièrement à la barbotine élaborée à partir du 2-méthoxy-éthanol, d'acétate de polyvinyle et de phyllosiloxyde,

- l'évaporation lente du solvant dans des conditions thermiques douces ($T \approx 80^\circ\text{C}$) de manière à favoriser le dépôt des plaquettes de phyllosiloxyde parallèlement en surface des fibres, cette dernière méthode s'appliquant plus particulièrement à une barbotine réalisée à partir d'un mélange d'eau, d'acétone, d'alcool polyvinylique et de phyllosiloxyde. Les résultats les plus probants au niveau de la qualité du dépôt ont été obtenus en appliquant la seconde méthode. En effet les photographies effectuées en microscopie électronique à balayage (MEB) montrent une bonne homogénéité du dépôt de phyllosiloxyde sur des fibres "Sigma" (SiC) ou "Sapphire" ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) (Fig. 81a). Des clichés réalisés à des grossissements plus importants confirment qu'une plus grande quantité de plaquettes de phyllosiloxyde se placent parallèlement à la surface de la fibre (Fig. 81b). Ce phénomène pourrait s'expliquer par la forte anisotropie de morphologie du phyllosiloxyde.

Des mesures de diamètre réalisées par interférométrie laser montrent que l'épaisseur du dépôt est comprise entre 3 et $5 \mu\text{m}$.



(a) Vue de la fibre



(b) Vue rapprochée du dépôt

Fig. 81 : Fibres "Sigma" ou "Sapphire" revêtues d'une fine couche de phyllosiloxide (composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$).

Dans le but de confirmer l'orientation privilégiée du dépôt de phyllosiloxyde, des essais sur des substrats plans ont été menés.

Le substrat choisi est une pastille d'alumine d'un diamètre de 15 mm sur laquelle est déposée une goutte de barbotine (composition : eau, acétone, alcool polyvinylique, phyllosiloxyde). Après évaporation lente, des solvants, deux méthodes d'analyse sont entreprises :

- une observation par MEB,
- une analyse par diffraction des rayons X (figures de pôles).

Le cliché de MEB représenté à la figure 82 montre assez clairement l'orientation préférentielle des plaquettes parallèlement au plan de la pastille d'alumine.

L'analyse par diffraction des rayons X en figures de pôles consiste à fixer l'orientation de la plaquette (angle θ) de manière à respecter la loi de Bragg ($2d\sin\theta = k\lambda$) pour une seule famille de plans. Par la suite, la plaquette tourne autour d'un axe perpendiculaire à un plan référence (ici la surface de l'échantillon). Si l'orientation des cristaux est aléatoire, l'intensité du pic de diffraction des rayons X correspondant à la famille de plans sélectionnés sera la même en tous points. En revanche, s'il existe une orientation privilégiée des cristallites, l'intensité des pics de diffraction n'est maximale qu'en certains points (pour lesquels la loi de Bragg est respectée).

Pour le phyllosiloxyde, le plan (006) caractérisé par une distance réticulaire $d = 3,376 \text{ \AA}$ a été retenu. Le spectre donné à la figure 83 se présente sous la forme d'un seul pic. L'orientation privilégiée des particules de phyllosiloxyde parallèlement à la surface de la plaquette (texture de fibre) est ainsi confirmée sur les substrats plans. On peut penser qu'il en est de même pour le dépôt sur les fibres (Fig. 81).

Afin d'évaluer le comportement du phyllosiloxyde comme interphase, tant pour les fibres de type "Sigma" et "Sapphire" que pour les substrats plans d'alumine, il était nécessaire de réaliser un micro-composite. Dans cet objectif, le choix de la matrice la plus appropriée s'avérait important.

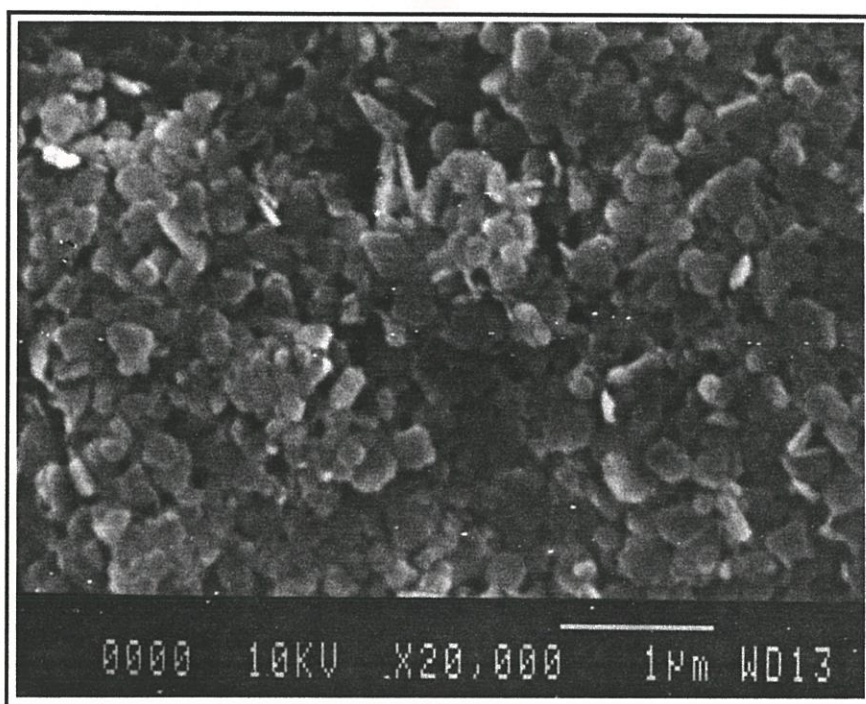


Fig. 82 : Dépôt de phyllosiloxyde par barbotine sur une pastille d'alumine (Al₂O₃).

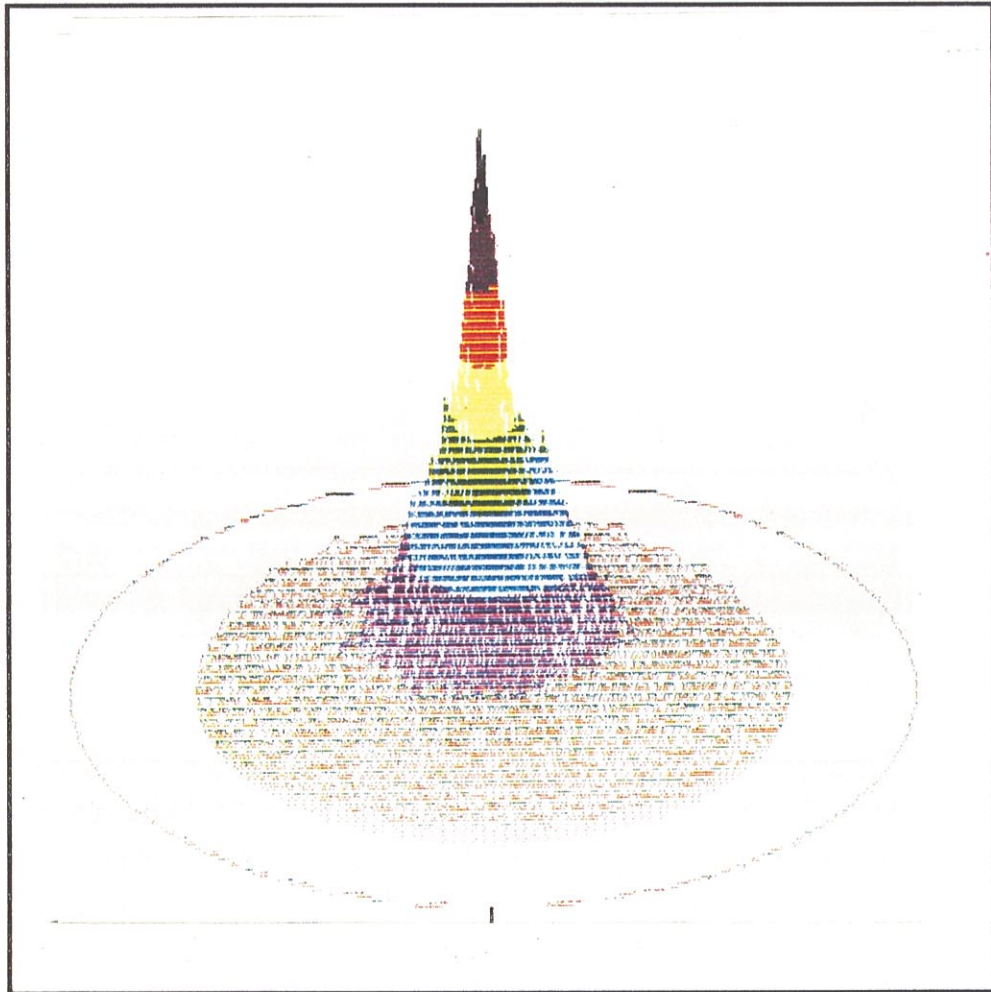


Fig. 83 : Spectre de diffraction des rayons X en figures de pôle du dépôt de phyllosiloxyde sur substrat plan (famille de plans (006)).

III) MATERIAU COMPOSITE MODELE A MATRICE VITREUSE.

III-1) Introduction.

Les fibres d'alumine ou de carbure de silicium ainsi que les substrats plans sont recouverts d'une fine couche de phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$. Le revêtement se présente sous la forme de fines plaquettes ($\phi < 0,1 \mu\text{m}$) qui sont disposées parallèlement à la surface des substrats.

Afin de choisir un type de matrice pour le matériau composite à fibres SiC ou Al_2O_3 et interphase de phyllosiloxyde, il faut prendre en compte les caractéristiques du phyllosiloxyde. C'est un matériau stable jusqu'à 950°C . Ainsi, les procédés de mise en oeuvre des matrices ne doivent pas dépasser cette température. De plus, la méthode de revêtement développée (barbotine) étant restée au niveau expérimental, une faible quantité de fibres recouvertes de silicate est disponible. L'objectif essentiel de cette réalisation est d'évaluer, d'une part, la faisabilité du procédé d'élaboration et d'autre part, si le phyllosiloxyde est apte à délier les fibres de la matrice.

III-2) Choix de la matrice.

Les techniques d'élaboration des composites à matrice verre sont de mise en oeuvre relativement aisée. Grâce aux propriétés de fluage des verres au-dessus de la température de ramollissement, de nombreuses méthodes bien maîtrisées dérivant de la plasturgie sont adaptables aux matériaux composites à matrice verre. De telles matrices peuvent être réalisées selon trois procédés :

- (i) à l'aide d'une barbotine constituée d'une poudre de verre en suspension dans un liquide,
- (ii) par voie sol-gel à partir d'alcoolates,
- (iii) par l'emploi d'une poudre de verre.

La pression de consolidation du composite n'est appliquée qu'au delà de la température de ramollissement, lorsque la viscosité du verre est suffisamment faible pour permettre la densification par écoulement visqueux. On exploite donc le comportement visqueux du verre à l'état surfondu pour mettre en forme aisément le composite sans endommager les fibres. La porosité résiduelle est de surcroît très faible ($< 5\%$).

Afin d'augmenter les propriétés des verres et notamment leur caractère réfractaire, ceux-ci sont éventuellement convertis en vitro-céramique par un traitement thermique de

cristallisation contrôlée. Cette opération donne naissance à des matériaux composites à matrices vitrocéramiques offrant un double avantage :

(i) être densifiés sous forme vitreuse par écoulement visqueux,

(ii) être convertis en céramiques par un traitement ultérieur conduisant ainsi à des matrices plus réfractaires par rapport aux verres. Ce dernier procédé s'effectuant à des températures de l'ordre de 1300-1400°C pour des compositions à haute teneur en silice (seulement 1000°C pour un verre borosilicaté) ne semble pas être compatible avec la stabilité thermique du phyllosiloxyde.

Pour montrer la faisabilité du procédé d'élaboration d'un composite à interphase phyllosiloxyde tout en conservant un mode opératoire simple, notre choix s'est porté sur une matrice vitreuse, le précurseur étant pris sous forme de poudre.

Un verre a été sélectionné du fait que sa température de ramollissement ($\approx 820^\circ\text{C}$), ne dépasse pas la température de décomposition du phyllosiloxyde $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ ($T_{\text{décomposition}} \approx 950^\circ\text{C}$). La composition de ce verre (en pourcentage d'oxyde) est donné au Tableau XII.

Oxydes	Pourcentages massiques
SiO_2	80
B_2O_3	13,1
Na_2O	3,5
Al_2O_3	} Traces
Fe_2O_3	
K_2O	

Tableau XII : Composition du verre borosilicaté utilisé comme matrice.

Du fait de la faible quantité de fibres revêtues, un petit moule ($\phi = 15 \text{ mm}$) a été réalisé afin d'être disposé dans une presse, la température étant générée par un courant induit (Annexe 3).

III-3) Elaboration de matériaux composites Al_2O_3 ou SiC/phyllsiloxyle/verre.

Le procédé de fabrication de composites à fibres de gros diamètre est le même que celui des multicouches.

Dans le premier cas, les fibres revêtues de l'interphase sont orientées dans une seule direction et placées avec la poudre de verre au sein du moule ($\phi = 15 \text{ mm}$). Ce dernier est lui même disposé dans la presse uniaxiale.

Dans le deuxième cas, les pastilles d'alumine ($\phi = 15 \text{ mm}$) elles aussi recouvertes d'une fine couche de phyllsiloxyle, sont disposées dans le moule avec la poudre de verre.

Quel que soit le type de composite à élaborer, le processus de synthèse consiste à augmenter progressivement et lentement la température ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 900°C . Dès 600°C (température correspondant sensiblement à la transition vitreuse du verre borosilicaté), une pression de 30 MPa est appliquée au matériau dans le but de faire diffuser le verre entre les fibres (ou en surface des substrats plans) afin de limiter la porosité. Après un palier de 10 minutes à 900°C , l'échantillon est refroidi lentement dans le but de minimiser les microfissurations générées par les chocs thermiques.

Le produit final se présente sous la forme d'un échantillon cylindrique de matériau composite 1 D (fibres orientées dans une seule direction) d'un diamètre de 15 mm et d'une épaisseur de 3 mm.

Le multicouche a les mêmes dimensions et est constitué d'une pastille d'alumine et d'une pastille de verre de borosilicaté, séparées par une interphase de phyllsiloxyle.

III-4) Caractérisation des composites.

III-4-1) Composite 1 D à fibres SiC ou Al_2O_3 .

Un profil de composition élémentaire sur une ligne allant de la matrice vers la fibre a été réalisé par microanalyse X (Fig. 84 et 85).

Dans chaque cas, les constituants du phyllsiloxyle (K, Mg, Al, Si) sont présents dans la zone interfaciale entre la fibre et la matrice sur une épaisseur de $5 \mu\text{m}$. Dans les zones interfaciales, la diffusion des espèces chimiques s'opère sur $2 \mu\text{m}$.

Afin d'établir si le phyllsiloxyle engendre bien une déliaison fibre/matrice (i.e. agit comme fusible), une étude après rupture du composite à été menée. Par microscopie électronique à balayage les fibres apparaissent déliées de la matrice (Fig. 86), phénomène de déchaussement des fibres ou pull-out caractéristique d'un couplage fibre-matrice faible. Une analyse par spectroscopie d'électrons Auger effectuée en surface d'une fibre d'alumine

et de son empreinte (Fig. 87a et 87b) montre effectivement la présence des éléments du phyllosiloxyde. Le déchaussement des fibres a donc bien été induit par la présence de l'interphase de phyllosiloxyde entre fibre et matrice.

Une analyse par microscopie électronique à transmission a été par la suite mise en oeuvre. Cependant, il a été impossible de préparer les échantillons par amincissement ionique toutes les fibres "se déchaussant" de la matrice vitreuse. D'autre part, il est possible que la poudre de phyllosiloxyde dans la zone interfaciale ne soit pas frittée du fait de la trop faible température de mise en oeuvre ($\approx 900^{\circ}\text{C}$). Lors du polissage effectué avant l'amincissement ionique, la couche de phyllosiloxyde peut être altérée (par l'action du solvant utilisé lors du polissage ou par abrasion mécanique). Aussi dans le but d'affiner l'analyse de cette "phase" intermédiaire, les zones interfaciales alumine/phyllosiloxyde et verre/phyllosiloxyde au sein du multicouche ont été caractérisées.

III-4-2) Système multicouches.

Une photographie effectuée à l'aide d'un microscope optique à lumière transmise (Fig. 88) montre bien la présence du matériau d'interphase entre le verre et l'alumine. La microscopie électronique à transmission a été une technique de choix pour analyser les zones interfaciales. La difficulté de mener à bien une telle analyse réside dans la préparation des échantillons qui doivent être amincis par bombardement ionique jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres.

En ce qui concerne l'étude de la zone interfaciale phyllosiloxyde/alumine, la microscopie électronique à transmission permet de montrer la présence de phyllosiloxyde (par un cliché de diffraction ou une image en frange de réseau présentée au chapitre I p. 49). En revanche, dans la zone phyllosiloxyde/verre, le phyllosiloxyde n'est plus décelé. Les seuls clichés de diffraction montrent que le matériau est amorphe (verre).

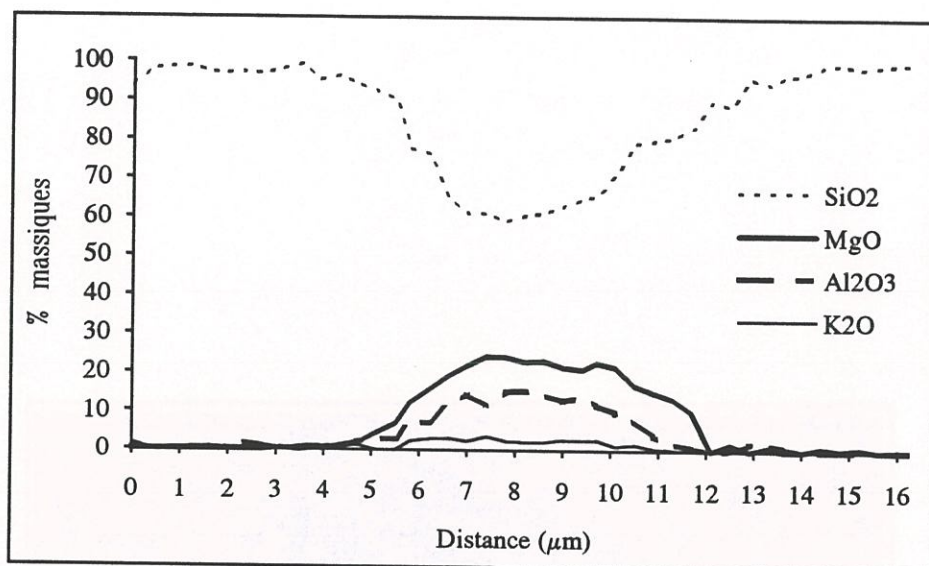


Fig. 84 : Profils de composition réalisés au niveau de l'interphase d'un composite SiC/verre borosilicaté.

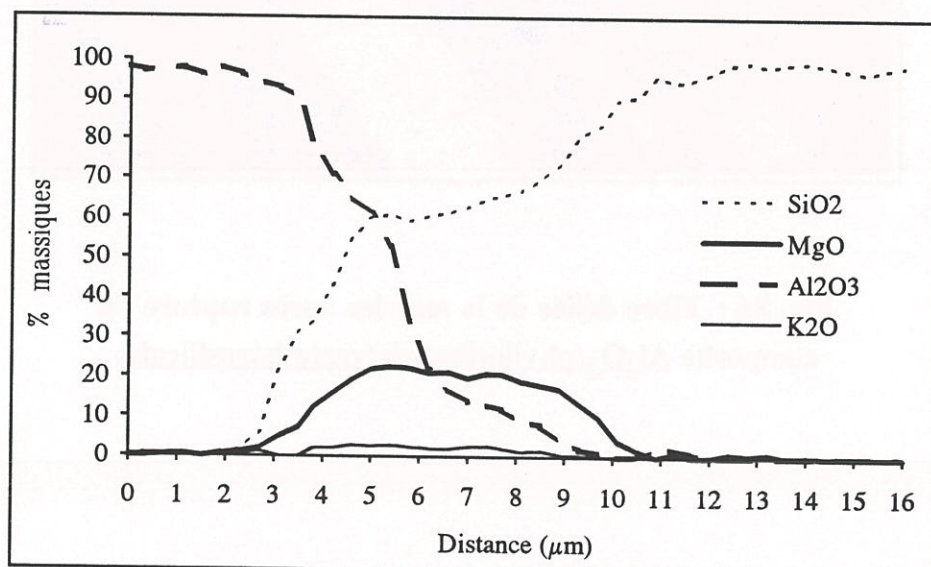


Fig. 85 : Profils de composition réalisés au niveau de l'interphase d'un composite Al₂O₃/verre borosilicaté.

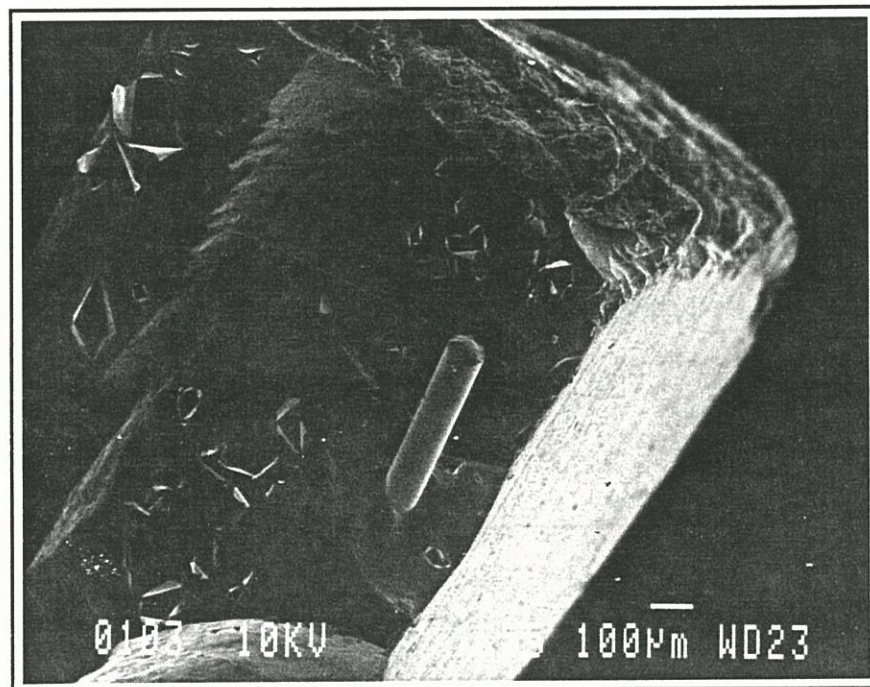


Fig. 86 : Fibre déliée de la matrice après rupture du composite Al_2O_3 /phyllosiloxyde/verre borosilicaté.

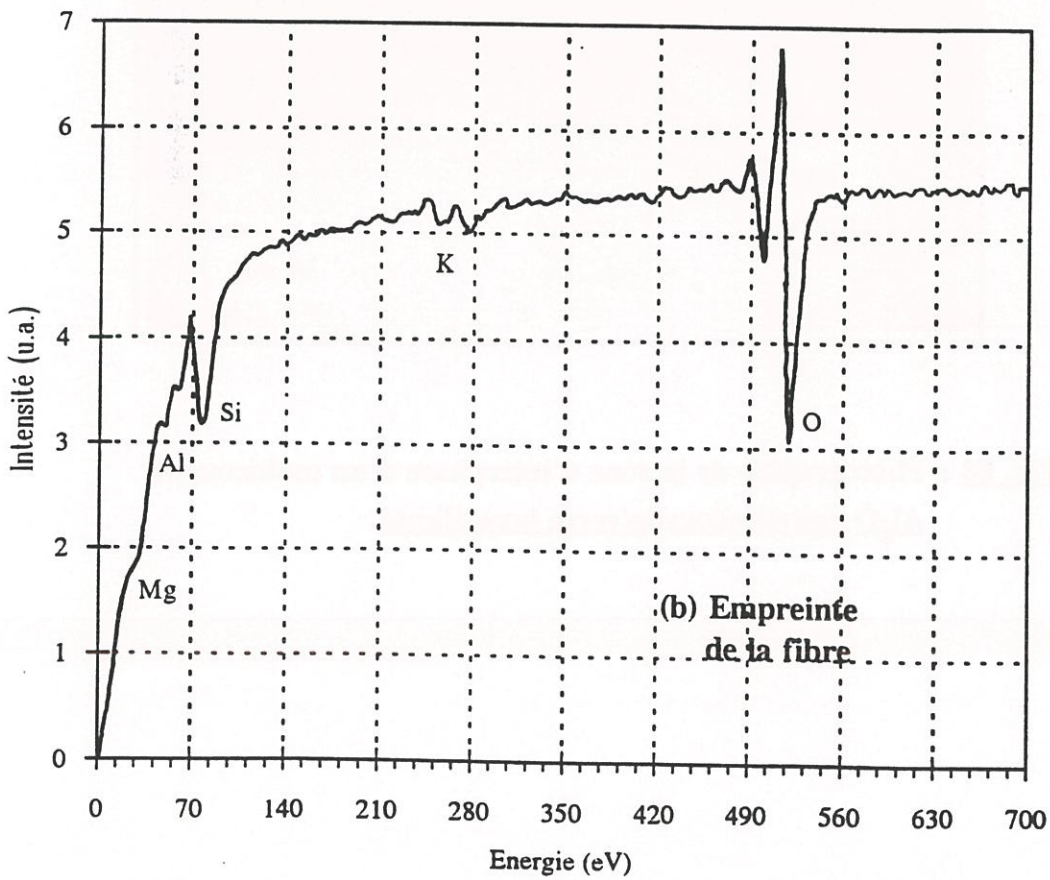
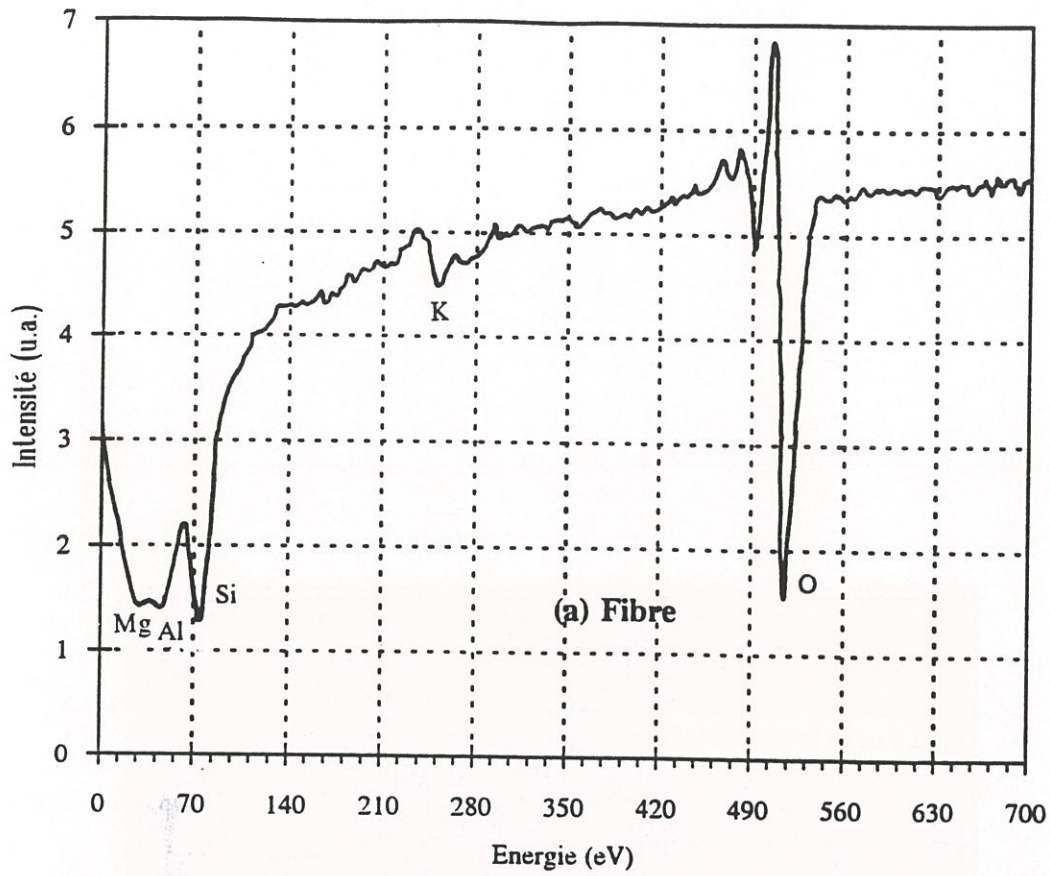


Fig. 87 : Spectres d'électrons Auger réalisés sur une fibre (a) et son empreinte dans la matrice (b) après rupture du composite Al_2O_3 /phyllosiloxyde/verre.

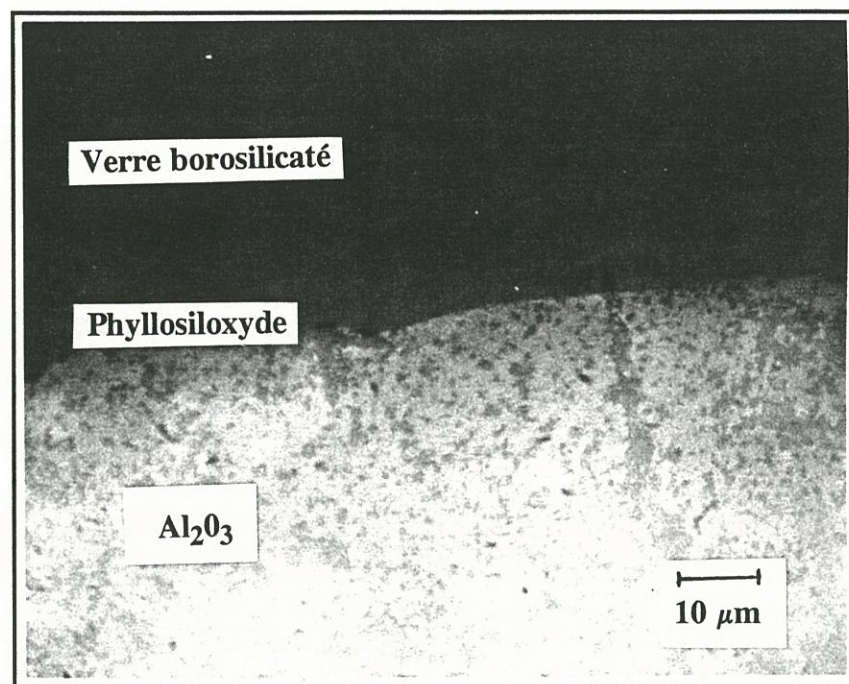


Fig. 88 : Photographie de la zone d'interphase d'un multicouche Al₂O₃/phyllosiloxyde/verre borosilicaté.

III-5) Discussion.

Les techniques d'analyse élémentaire locales (Auger, microsonde X) ont montré la présence entre fibre et matrice la présence des constituants du phyllosiloxyde (K, Mg, Al, Si).

La rupture des composites a mis en évidence par le déchaussement des fibres, la déliaison fibre/matrice.

L'analyse par microscopie électronique à transmission n'a pas permis de mettre en évidence la présence du matériau lamellaire à l'interface verre borosilicaté/phyllosiloxyde sous sa forme structurale initiale.

Ainsi, deux questions restent en suspens :

- comment s'est transformé le phyllosiloxyde (les éléments étant toujours présents)?
- comment a été induite la déliaison fibre/matrice dans la mesure où la structure lamellaire n'est plus décelée à l'interface matrice/interphase?

Les clichés effectués par microscopie électronique à balayage des dépôts de phyllosiloxyde sur les fibres (Fig. 81), avaient mis en évidence la présence de porosités essentiellement induites par le processus de dépôt (barbotine). Il est possible que le verre à l'état liquide lors de l'étape de compression à chaud s'infiltré entre chaque grain de phyllosiloxyde. Ainsi, tous les grains du silicate lamellaire seraient enrobés par une couche de verre. De ce fait, la surface de contact phyllosiloxyde/verre s'en trouverait accrue.

Il a été montré au paragraphe I concernant l'étude de compatibilité chimique, que la zone d'interdiffusion entre un phyllosiloxyde et un verre était comprise entre 4 et 8 μm . Cette interdiffusion est liée, d'une part, à l'infiltration du verre surfondu dans les porosités du dépôt de phyllosiloxyde (fonction elle-même de la température -qui influe sur la viscosité de la phase vitreuse- et de la pression), d'autre part, à la migration de cations tels que le potassium (K^+) du phyllosiloxyde ou le bore (B^{3+}) du verre. Il est envisageable que ces mêmes phénomènes soient à l'origine de la perte de structure du matériau d'interphase et notamment dans la zone phyllosiloxyde/verre.

Cependant, les fibres sont quand même déliées de la matrice. Il est alors envisageable que la déliaison fibre/matrice se soit opérée à l'interface fibre/interphase, le phyllosiloxyde étant probablement décomposé à l'interface matrice/interphase. Une autre hypothèse consisterait à considérer que le caractère amorphe de cette zone soit uniquement induit par l'enrobage des plaquettes submicroniques de phyllosiloxyde par la phase vitreuse, enrobage d'épaisseur suffisante pour ne plus déceler la phase lamellaire par microscopie électronique à transmission.

III-6) CONCLUSION.

L'élaboration d'un composite à matrice verre a pu être réalisée par compression uniaxiale à chaud en prenant des fibres de carbure de silicium ou d'alumine revêtues d'une couche de phyllosiloxyde puis noyées dans une matrice de verre borosilicaté.

Les premières caractérisations physico-chimiques conduites sur un matériau composite modèle ont mis en évidence, d'une part, la présence des divers éléments entrant dans la composition du phyllosiloxyde (K, Mg, Si, Al) à l'interphase, d'autre part, une déliaison fibre/matrice après rupture du composite.

En revanche, après une analyse par microscopie électronique en transmission, il n'a pas été possible de détecter la présence d'une phase cristallisée de type phyllosiloxyde sur la totalité de la zone d'interphase. En effet, l'image en franges de réseau attestant du caractère bidimensionnel du phyllosiloxyde n'est détectable par analyse en microscopie électronique à transmission que dans la zone phyllosiloxyde/céramique. Au niveau de l'interface phyllosiloxyde/verre borosilicaté, les clichés de diffraction attestent de la présence d'une phase amorphe.

Au travers de ce dernier résultat, deux hypothèses peuvent être émises.

Une décomposition du phyllosiloxyde a pu être induite d'une part, par l'infiltration du verre dans les porosités du dépôt, d'autre part, par la diffusion combinée du bore (au sein du verre) et du potassium (à l'interfeuillet du matériau lamellaire).

Il est envisageable que la déliaison fibre/matrice ait été induite à l'interface fibre/phyllosiloxyde, le verre ne diffusant pas dans la totalité de l'interphase d'épaisseur comprise entre 3 et 5 μm . Dans le cas d'épaisseurs plus faibles, avec une matrice de même nature, la fonction de fusible mécanique pourrait ne plus être prise en compte par l'interphase. A l'évidence, pour asseoir de façon plus solide ces conclusions, une étude plus approfondie aurait été nécessaire, ce que n'a pas permis le temps qui nous était imparti.

**CONCLUSIONS
GENERALES**

Ce travail s'inscrivait dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) (ex-L.C.S.-CNRS) et le Laboratoire des Composites Thermostructuraux (L.C.T.S.). Il avait pour objet de concevoir, d'élaborer, puis de caractériser un nouveau matériau lamellaire tout oxyde ayant des propriétés physico-chimiques compatibles avec son utilisation en tant qu'interphase au sein d'un matériau composite (structure lamellaire, résistance à l'oxydation, stabilité thermique).

Dans une première partie, nous avons tout d'abord montré la possibilité d'existence d'une **nouvelle classe de matériaux** au travers de substitutions couplées anioniques ($\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) et cationiques ($\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$) au sein d'une structure de type mica. Ce type de démarche a conduit à élaborer des matériaux lamellaires appelés PHYLLOSILOXYDES isotypes des phyllosilicates 2:1 (ou T-O-T) et totalement exempts de groupements hydroxyles (OH^-). La température de décomposition de ces nouveaux matériaux s'en trouve nettement améliorée ($T \approx 950^\circ\text{C}$ pour le phyllosiloxyde de formule $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$, contre $T \approx 700^\circ\text{C}$ pour le mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$).

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques (diffraction des rayons X à température ambiante et à haute température, spectroscopie d'absorption Infra-Rouge, microscopie électronique à balayage et à transmission, résonance magnétique nucléaire du silicium) ont montré sans ambiguïté l'existence d'une nouvelle famille de matériaux.

La seconde étape de cette première partie a été consacrée à la recherche d'un accroissement de la stabilité thermique en réalisant des substitutions au sein d'autres réseaux de type mica (muscovite, paragonite) ou en partant de phyllosiloxydes déjà conçus, soit en position intrafeuillet et/ou soit dans les feuillets.

Au travers de cette étude, certains points essentiels ont été mis en évidence.

- La température de décomposition, quelles que soient les phases synthétisées demeure voisine de 950°C sous pression atmosphérique.
- Les atomes de potassium situés entre les couches T-O-T jouent un rôle prépondérant dans la stabilisation du réseau et semblent être à l'origine de la décomposition thermique du matériau. Le remplacement de cet élément par du sodium ou des ions alcalino-terreux n'a pas permis d'accroître la température de décomposition.
- Les conditions d'élaboration des phyllosiloxydes semblent dépendantes des paramètres pression et température ainsi que de la quantité de solvant contenu au sein du gel. Une optimisation de ces trois paramètres permettra dans le futur d'ouvrir la voie à la synthèse d'autres compositions de phyllosiloxydes.

Dans une deuxième partie, le phyllosiloxyde de formule $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ a été sélectionné pour être mis en oeuvre au sein d'un **matériau composite** en tant que **matériau d'interphase**.

Une étude de compatibilité chimique entre ce composé et diverses céramiques sélectionnées comme modèles de fibres ou de matrices à été entreprise en utilisant un équipement de pressage uniaxial ($P \approx 100$ MPa, $T \approx 1400^\circ\text{C}$) et un équipement de type "belt" ($P \approx 2-8$ GPa, $T \approx 2000^\circ\text{C}$).

Nous avons pu montrer, d'une part, que la stabilité thermique du phyllosiloxyde était considérablement accrue sous l'effet du paramètre pression ($T > 1450^\circ\text{C}$ pour $P = 2$ GPa), la diffusion du potassium situé à l'interfeuillet étant alors minimisée sous l'effet de la pression. D'autre part, sur la base des conditions thermiques limitant l'utilisation de phyllosiloxyde ($T \approx 950^\circ\text{C}$ à pression ordinaire) nous avons sélectionné des fibres de type Al_2O_3 ou SiC et une matrice de verre borosilicaté de type Pyrex (dont le point de ramollissement i.e. $\approx 820^\circ\text{C}$ est inférieur à la température de décomposition du phyllosiloxyde).

Afin de mettre en oeuvre ce matériau en tant qu'interphase, deux méthodes de revêtement de fibre ont été mises en oeuvre. La première fait appel au procédé de "Dip-Coating" qui consiste à déposer une couche de sol précurseur de phyllosiloxyde en surface des fibres, à la gélifier, puis à la convertir en matériau cristallisé par traitement solvothermal (dans le domaine supercritique du solvant). S'il a été possible d'optimiser le revêtement de gel, en revanche sa transformation en phyllosiloxyde a conduit à une altération chimique des fibres sélectionnées au travers de phénomènes de type redissolution-recristallisation en milieu supercritique. De ce fait, un deuxième procédé de revêtement basé sur le dépôt d'un phyllosiloxyde déjà cristallisé à l'aide d'une barbotine a été optimisé. Les plaquettes de matériau ont pu être ainsi déposées parallèlement à la surface des fibres. Dans une autre étape et sur la base des résultats obtenus précédemment, un composite a pu être élaboré en noyant ces fibres ainsi revêtues dans une matrice de verre borosilicaté (de type Pyrex). Les caractérisations physico-chimiques d'un tel composite modèle ont mis en évidence le phénomène déliaison fibre/matrice, objectif qui nous avait été assigné. L'absence à l'interface verre borosilicaté/interphase des raies de diffraction des rayons X du phyllosiloxyde suggère deux hypothèses.

La décomposition de ce matériau pourrait être induite par diffusion d'espèces provenant de la matrice comme le bore, ou du phyllosiloxyde comme le potassium. D'autre part, la non détection de la phase lamellaire pourrait être due à l'enrobage des plaquettes du matériau lamellaire par le verre. Dans ces deux cas, la déliaison fibre/matrice serait localisée au niveau de l'interface fibre/phyllosiloxyde.

Dans la poursuite de ce travail, la conversion gel \rightarrow phyllosiloxyde pourrait être conduite par l'emploi d'un fluide supercritique moins corrosif chimiquement que celui (ou ceux) ayant servi à l'élaboration du gel tel que le CO_2 , les plaquettes étant formées sur le substrat fibreux.

En résumé, cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle classe de matériaux bidimensionnels isotypes des phyllosilicates : les PHYLLOSILOXYDES. Si nous nous sommes attachés à caractériser plus particulièrement celui de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ de structure type mica phlogopite, l'optimisation des paramètres pression, température et nature du solvant mis en jeu devrait conduire à trouver de nouveaux membres susceptibles d'être développés tant comme interphase dans les CMC que dans d'autres applications (catalyse, pétrochimie).

ANNEXES

ANNEXE 1

La synthèse solvothermale.

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

Si la synthèse solvothermale utilise préférentiellement la variation brutale des propriétés physiques régissant l'équilibre soluté-solvant près du point critique de la solution, la synthèse hydrothermale utilisée notamment pour l'élaboration du quartz ($\text{SiO}_2\text{-}\alpha$) privilégie la croissance cristalline au sein de solvants aqueux par établissement d'un état thermodynamique stationnaire.

Le comportement physique des principaux solvants en tant que corps purs (système thermodynamique unaires) est relativement bien connu. Il se traduit par une équation d'état faisant intervenir trois variables : la **pression**, le **Volume**, la **Température**, $f(P, V, T) = 0$.

L'évolution de ces variables est représentée généralement sous la forme d'un diagramme tridimensionnel. Une projection sur le plan comprenant les variables P et T conduit au diagramme de Clapeyron, proposé ici dans le cas de l'eau (Fig. 89).

Des modifications notables de l'état physique du solvant sont observées autour d'un point particulier appelé **point critique**, défini par sa température, sa pression et son volume pour un solvant pur.

La température critique **T_c** est celle au-dessus de laquelle il est impossible de liquéfier un gaz sous le simple effet de la pression, la pression critique **P_c** correspondant à la pression maximale de coexistence de l'équilibre liquide-gaz (Fig. 89). La température et la pression critiques permettent de définir le volume critique par les relations mathématiques suivantes :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial P^2} = 0$$

Ces expressions traduisent le fait que le point critique constitue un point d'inflexion sur l'isotherme critique ou l'isobare critique.

Les coordonnées du point critique pour l'eau sont les suivantes :

$$\begin{aligned} P_c &= 22,1 \text{ MPa,} \\ T_c &= 647\text{K (} 374^\circ\text{C),} \\ V_c &= 0,315 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

Au delà de ce point, la zone hachurée délimite le domaine thermodynamique concerné par la **synthèse solvothermale** en milieu aqueux (cas le plus général). Ce domaine implique que le solvant utilisé se présente comme un fluide à l'**état supercritique**.

Le principal intérêt présenté par le domaine du fluide supercritique réside dans la très grande diffusion des espèces chimiques et la forte diffusivité thermique du milieu conduisant à réduire les effets cinétiques [119]. Il en découle d'importantes variations des propriétés physico-chimiques du solvant qui sont différentes de celles de l'état liquide ou de l'état gazeux pris séparément (pouvoir de solubilisation, diminution de la viscosité...).

L'appareillage expérimental utilisé est schématisé à la figure 90. Il est constitué d'un compresseur à membrane qui peut comprimer de l'eau dans un circuit étanche. Le fluide sous pression peut être isolé dans une portion du circuit au moyen de vannes "haute pression". Ce montage permet d'atteindre une pression de 500 MPa à la température ambiante [69].

Les réactions chimiques s'effectuant au sein d'enceintes réactionnelles en forme de doigt de gant et en alliage réfractaire à base de nickel, de cobalt et de chrome (Fig. 91). Ces dernières ne seront utilisées que dans un domaine de pression et de température délimité du fait de l'évolution thermique de la résistance mécanique de l'alliage (Fig. 92). Afin d'entraver toute corrosion par le solvant ou la solution, le produit à synthétiser est isolé dans un tube d'or ou de graphite (ce dernier présente un volume réactionnel plus important). La pression interne est mesurée à l'aide d'un manomètre de précision de type Bourdon. L'enceinte réactionnelle est chauffée extérieurement par un four cylindrique.

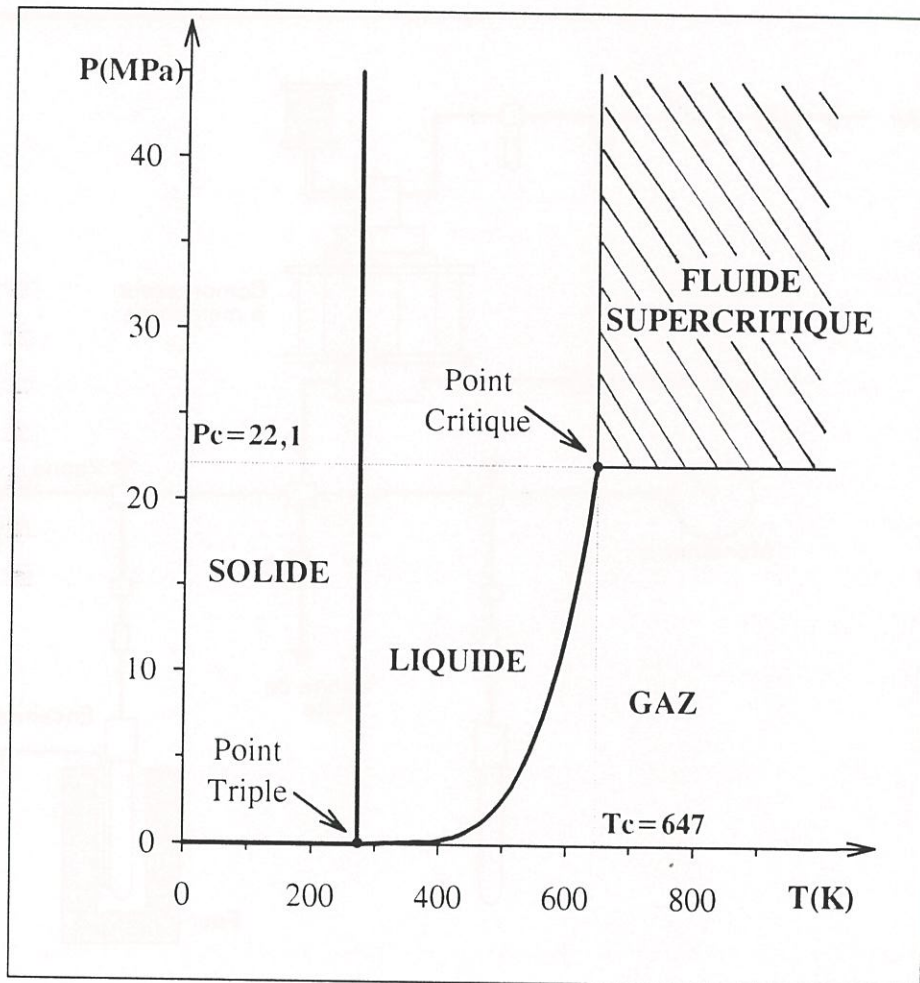


Fig. 89 : Diagramme de Clapeyron dans le cas de l'eau.
La zone hachurée correspond au domaine de synthèse solvothermale

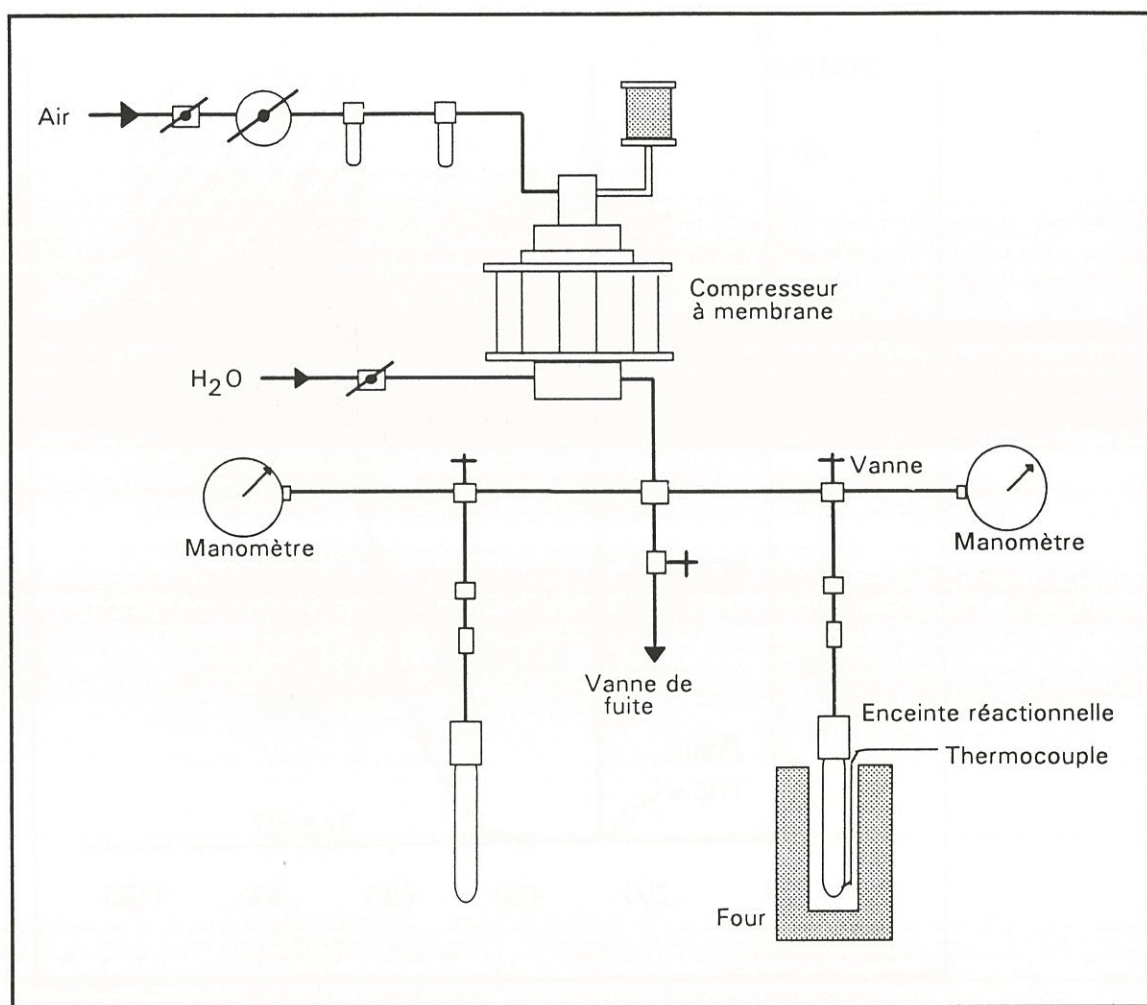


Fig. 90 : Appareil générateur de hautes pressions en milieu liquide.

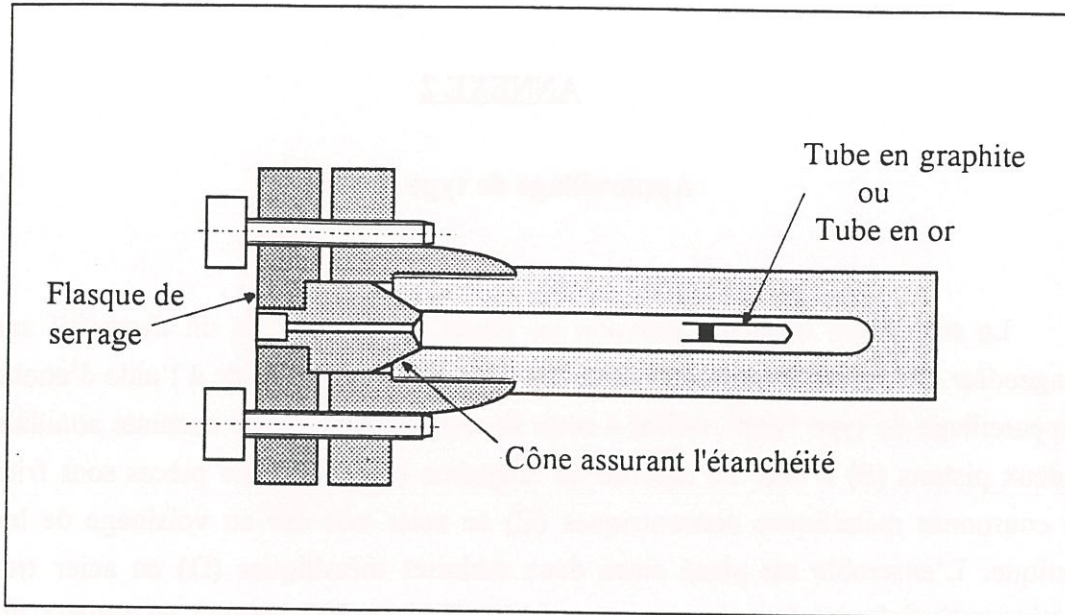


Fig. 91 : Schéma d'ensemble d'une enceinte réactionnelle.

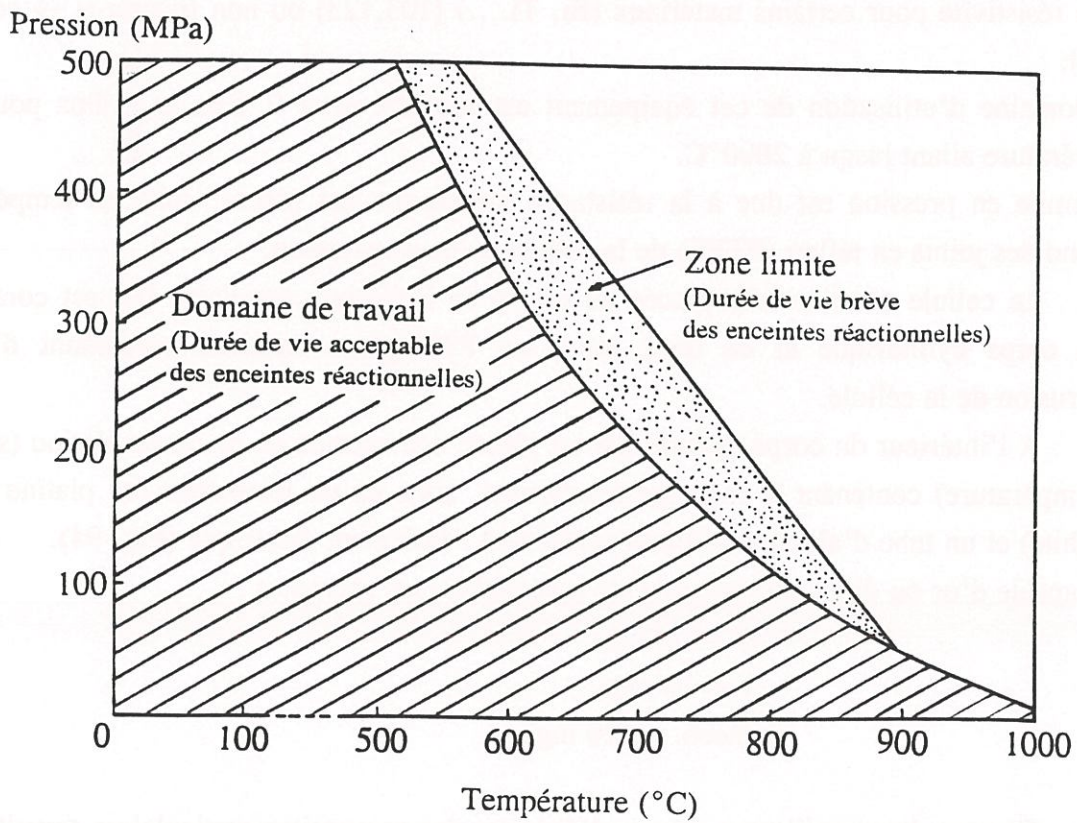


Fig. 92 : Diagramme P,T d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage réfractaire.

ANNEXE 2

Appareillage de type "belt".

La réalisation de haute pression en phase solide suppose un dispositif susceptible d'engendrer des forces importantes et de les concentrer sur le solide à l'aide d'enclumes. L'appareillage de type "belt" utilisé à cette fin est constitué d'une enceinte annulaire (A) et de deux pistons (B) à base de carbure de tungstène (Fig. 93). Les pièces sont frittées dans des couronnes métalliques concentriques (C) en acier très dur au voisinage de leur limite élastique. L'ensemble est placé entre deux embases métalliques (D) en acier trempé. La pression uniaxiale est fournie par une presse ($F_{\max} = 300$ tonnes) au travers du plateau supérieur mobile.

La température atteinte par effet Joule est déterminée par la relation suivante :

$$T(^{\circ}\text{C}) = U(\text{V}) \times I(\text{A}) \times C_{\text{ste}} \quad (C_{\text{ste}} = 1,3)$$

La pression est évaluée à l'aide d'une courbe d'étalonnage définie antérieurement à l'aide d'une étude concernant des transitions structurales s'accompagnant d'une grande variation de la résistivité pour certains matériaux (Bi, Tl....) [103,123] ou non (quartz- $\alpha \rightarrow$ coesite) [124].

Le domaine d'utilisation de cet équipement est compris entre 2 GPa et 8 GPa pour une température allant jusqu'à 2000°C.

La limite en pression est due à la résistance mécanique des pièces, celle en température dépend des joints en téflon (PTFE) de la cellule de haute pression.

La cellule réactionnelle placée au centre de l'enceinte annulaire (A) est constituée d'un corps cylindrique et de deux joints en PTFE, ces derniers permettant d'éviter l'extrusion de la cellule.

A l'intérieur du corps cylindrique est placée une capsule en or ou en platine (suivant la température) contenant le mélange réactionnel, ainsi qu'un microfour (en platine ou en graphite) et un tube d'alumine biscuité permettant l'isolement électrique (Fig. 94).

La capsule d'or ou de platine possède les caractéristiques suivantes :

$$\begin{aligned} \phi &= 3 \text{ mm,} \\ l &= 10 \text{ mm,} \\ \text{méch.} &\approx 120 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Ce type d'appareillage a permis d'élaborer des composites particuliers constitués de blocs de matériaux céramiques (alumine, spinelle...) noyés dans une poudre de phyllosiloxyde.

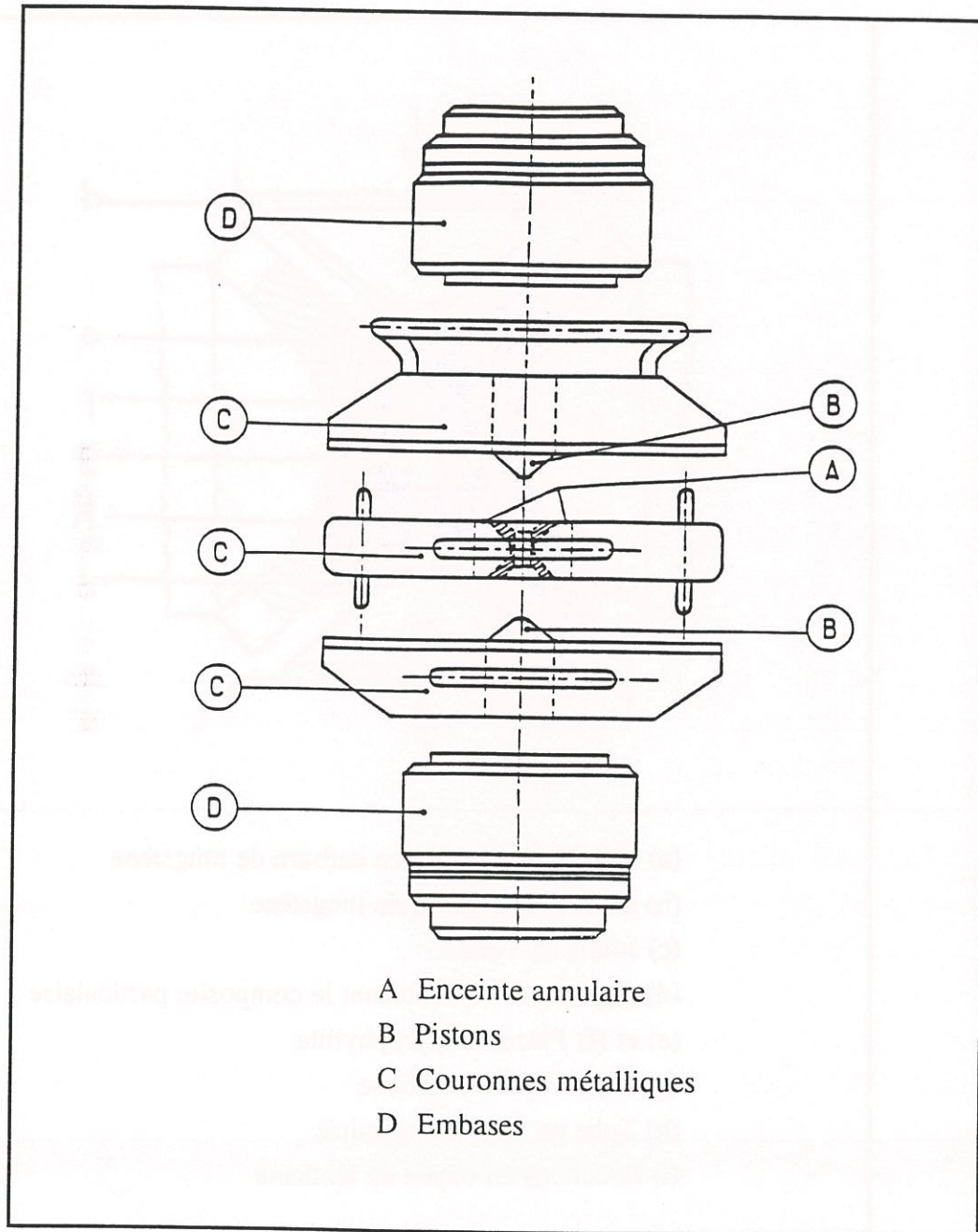


Fig. 93 : Appareillage générateur de hautes pressions en phase solide : le "belt".

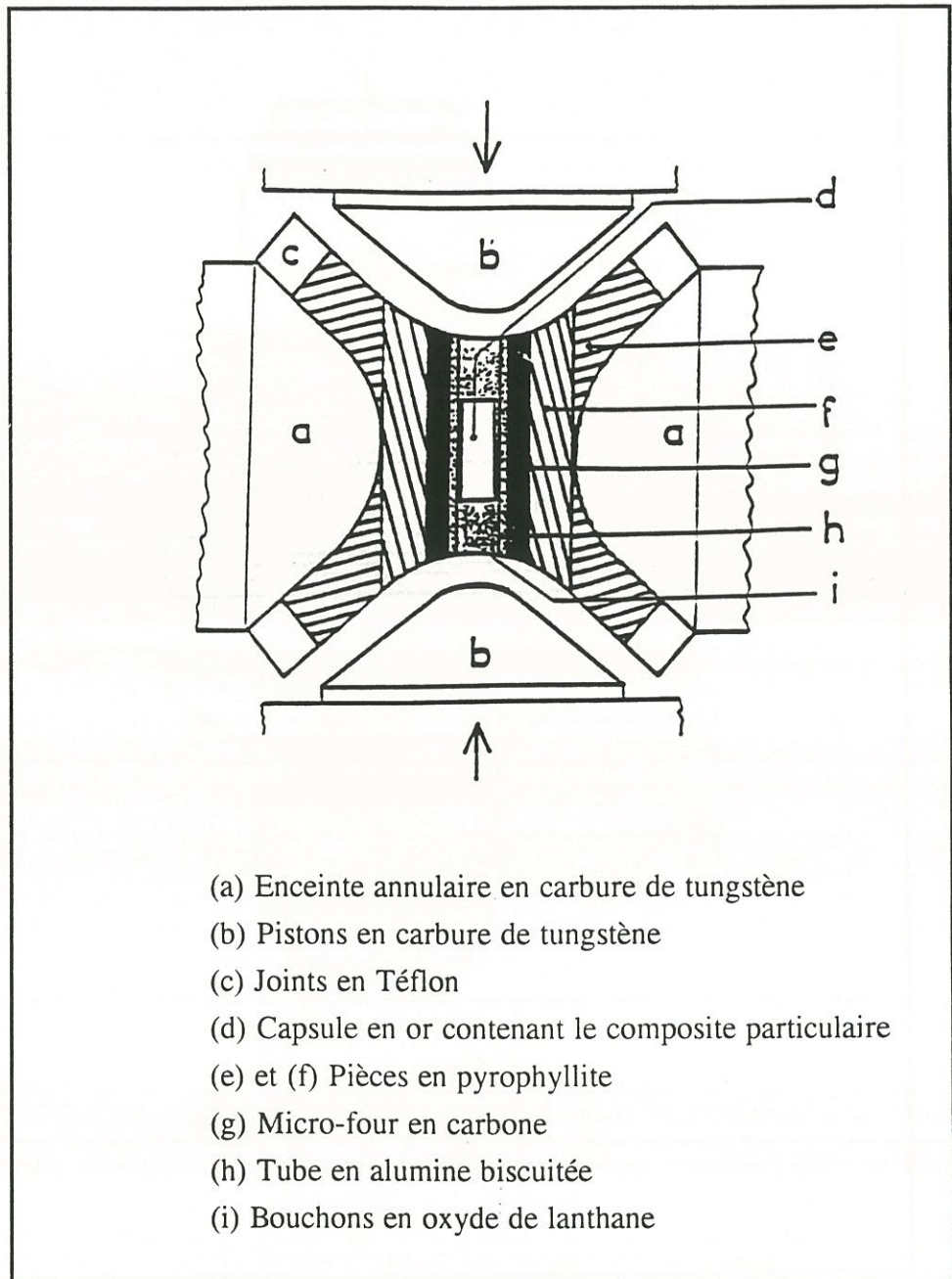


Fig. 94 : Schéma d'une cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "belt".

ANNEXE 3

Appareillage de pressage uniaxial.

Pour réaliser des multicouches, un appareillage de pressage uniaxial à chaud a été utilisé (Fig. 95). Il est constitué d'une enceinte de compression sous vide dans laquelle est disposé un petit moule en graphite qui contient les échantillons (Fig. 96). Les multicouches sont ainsi comprimés à l'aide d'un piston en graphite et chauffés par induction à l'aide d'un générateur de courant de haute fréquence, le vide ayant été établi à l'intérieur de l'enceinte. Le retrait opéré lors du pressage à chaud est contrôlé à l'aide d'un capteur de déplacement linéaire connecté au piston de la presse hydraulique. L'enregistrement du déplacement du piston au cours du temps lors du processus de pressage à chaud permet de connaître l'état de densification des matériaux.

Ce type d'appareillage a également été mis en oeuvre pour préparer les matériaux composites à matrice verre.

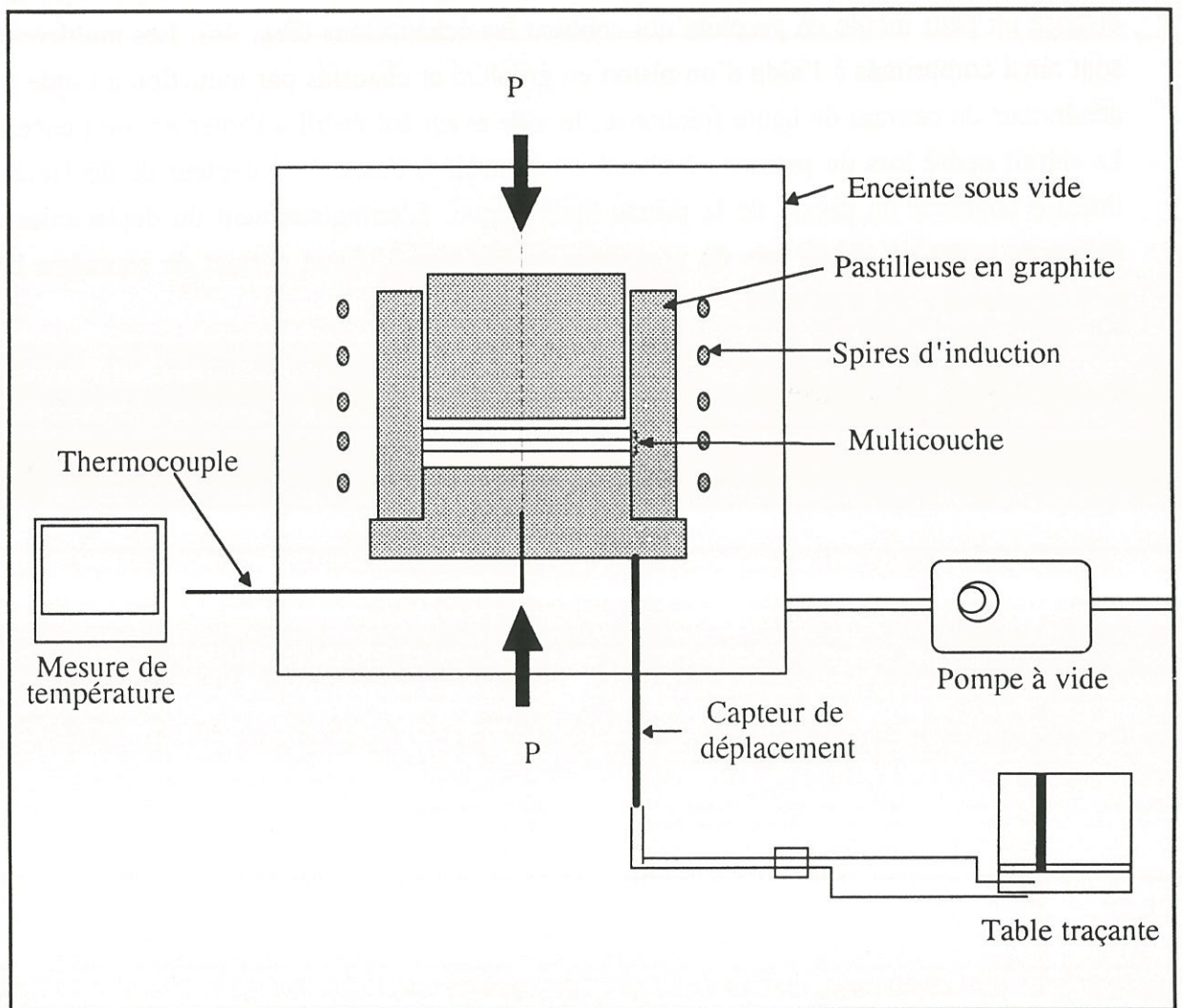


Fig. 95 : Schéma de l'appareillage de pressage uniaxial à chaud.

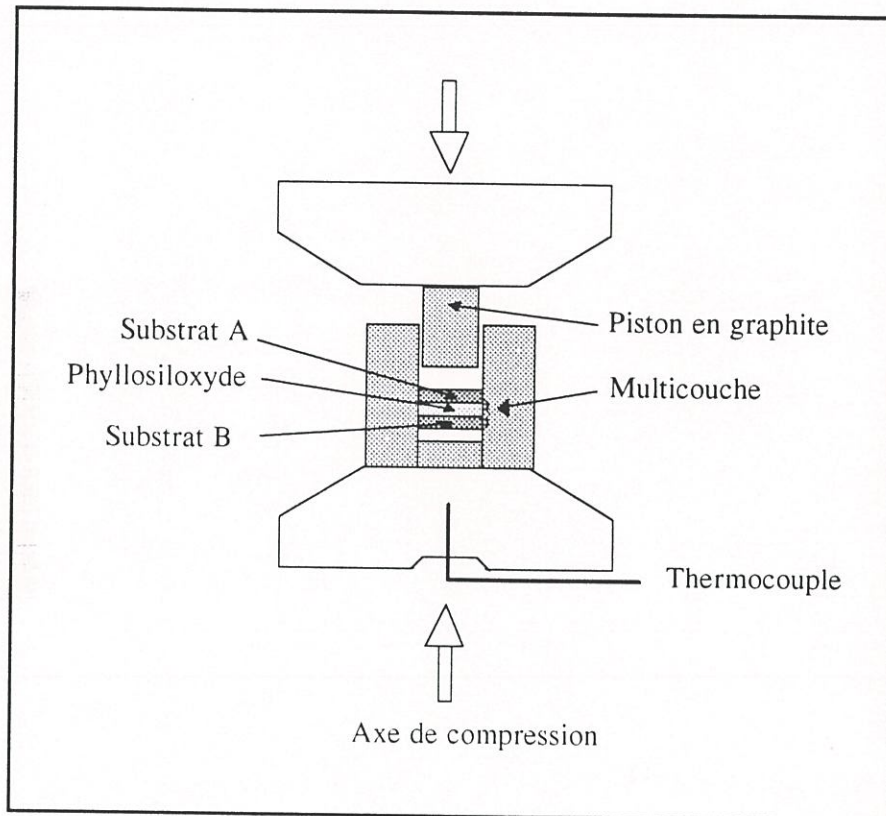


Fig. 96 : Moule en graphite utilisé pour la réalisation de multicouches et de composites à matrice vitreuse ($\phi = 15$ mm).

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] R. NASLAIN
"Introduction aux Matériaux Composites"
Vol. 2 (Ed. R. NASLAIN), C.N.R.S./I.M.C., Bordeaux, France (1985).
- [2] W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R.H. UHLMANN
"Introduction to Ceramics"
Ed. J. Wiley and Sons (1989).
- [3] J.L. CHERMANT
"Les Céramiques Thermomécaniques"
Presses du C.N.R.S. (1989)
- [4] R. LABBENS
"Introduction à la Mécanique de la rupture"
Ed. Pluralis, Paris (1980).
- [5] L.C. SAWYER, R. ARONS, F. HAINBACK, M. JAFFE et K.D. RAPPAPORT
"Characterization of Nicalon : Strength, Structure and Fractography"
Ceram. Eng. Sci. Proc. 7-8, pp. 567-575 (1985).
- [6] B. BROQUERE, B. BUTTAZZONI and J.J. CHOURY
"Les Composites Carbone/Carbone et leur Applications Industrielles"
Introduction aux matériaux composites, Ed. R. Naslain, pp. 405-438, (1985).
- [7] J.X. ZHAO, R.C. BRADT, P.C. WALKER
"Effect of Air Oxidation at 873 K on the Mechanical Properties of Carbon-carbon Composite"
Carbon, 23, pp. 9-13, (1979).
- [8] F. CHRISTIN
"Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température"
Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I, n° 641 (1979).
- [9] J.Y. ROSSIGNOL, F. LANGLAIS and R. NASLAIN
"A Tentative Modeling of Titanium Carbide CVI within the Pore Network of Two - Dimensional Carbon-Carbon Composite Preforms"
Proc. 9th Int. Conf. on C.V.D., Mc D. Robinson and al. Eds., The Electrochem. Soc. Pennington, pp. 596-599 (1984).
- [10] H. HANNACHE
"C.V.D. du nitrure et carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique-céramique"
Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I, n° 813 (1984).

- [11] R. COLMET, R. NASLAIN, P. HAGENMULLER et C. BERNARD
"Thermodynamic and Experimental Analysis of Chemical Vapour Deposition of alumina from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ Gas Phase Mixtures"
Proc. 8th Int. Conf. on C.V.D., Ed. J.M. Blochet et al, The Electrochem. Soc., Pennington, pp. 17-31 (1981).
- [12] J. MINET
"C.V.D. de la Zirconie à partir du système $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$. Application aux matériaux composites céramique-céramique"
Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I, n° 938 (1988).
- [13] R.A.J. SAMBELL, D.H. BOWEN et D.C. PHILLIPS
"Carbon Fibre Composites with Ceramic and Glass Matrice",
Part 1, "Discontinuous Fibres"
J. Mater. Sci., **7**, pp. 663-675 (1972).
- [14] R.A.J. SAMBELL, D.H. BOWEN et D.C. PHILLIPS
"Carbon Fibre Composites with Ceramic and Glass Matrice",
Part 2, "Continuous Fibres"
J. Mater. Sci., **7**, pp. 676-681 (1972).
- [15] D.C. PHILLIPS, R.A.J. SAMBELL et D.H. BOWEN
"The Mechanical Properties of Carbon Fiber-reinforced Pyrex"
J. Mater. Sci., **7**, pp. 1457-1464 (1972).
- [16] D.C. PHILLIPS
"Interfacial Bonding and Toughness of Carbon Fiber-reinforced Glass and Glass-ceramics"
J. Mater. Sci., **17**, pp. 1847-1854 (1974).
- [17] K.M. PREWO
"Carbon Fibre Reinforced Glass Matrix Composite Tension and Flexure Properties"
J. Mater. Sci., **23**, pp. 2745-2752 (1988).
- [18] K.M. PREWO et J.J. BRENNAN
"Silicon Carbide Reinforced Glass Matrix Composites"
J. Mater. Sci., **17**, pp. 1201-1206 (1982).
- [19] J. BACON, K.M. PREWO et R. VELTRI
"Glass-Matrix Composites. Alumina Reinforced Glass"
Comptes-rendus de Conférences Internationales, Conf. on Composites Materials, Toronto, Canada, AIME, pp. 753-769 (1978).
- [20] E. BISHOFF, M. ROHLE, O. SBAIZERO and A.G. EVANS
"Microstructural Studies of the Interfacial Zone of a SiC-Fiber-Reinforced Lithium Aluminium Silicate Glass-Ceramic",
J. Am. Ceram. Soc. **72**, pp. 741-745 (1987).

- [21] N. RICCA
"L'interphase BN dans les matériaux composites à fibres SiCO Nicalon et à matrice vitrocéramique de type MAS"
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 996 (1994)
- [22] C.H. DRUMMOND III and N.P. BANSAL
"Crystallization of a Barium-Aluminosilicate Glass"
Ceram. Eng. Sci. Proc., **10**, pp 1485-1502 (1989).
- [23] C. LABRUGERE
"Influence de l'évolution physico-chimique des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L après vieillissement thermique sous atmosphère contrôlée"
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 998 (1994).
- [24] D.P. PHILLIPS
"Ceramic Composites for High Temperature Engineering Applications"
Commission of the European Communities Pub., pp. 48-56 (1985).
- [25] A.G. EVANS, M.Y. HE, J.W. HUTCHINSON
"Interface Debonding and Fiber Cracking in Brittle Matrix Composites"
J. Am. Ceram. Soc., **72**, pp. 2300-2303 (1989).
- [26] R. NASLAIN
"Fiber-matrix Interphases and Interfaces in Ceramic Matrix Composites processed by CVI"
Composite Interfaces, **1**, pp. 253-286 (1993)
- [27] R.W. RICE
"BN Coating of Ceramic Fibers for Ceramic Fiber-Composites",
U.S. Pat. 4,642,271, Feb. 10, (1987).
- [28] J. MINET, F. LANGLAIS and R. NASLAIN
"On the Chemical Vapor Deposition of Zirconia from Zirconium Chloride-Hydrogene, Carbon Dioxide-Argon Gas Mixture"
J. Less Common Mat., **132**, pp. 273-287 (1987).
- [29] A. SHERMAN
"Chemical Vapor Deposition for Microelectronics"
Noyes Publications (1987).
- [30] J.G. THEBAULT
"Composite Materials Composed of a Matrix in a Coke Carbon of a Resin Reinforced by Coated Refractory Fibers of Pyrolytic Carbon"
Brevet FR n° 2.544.661 (1984).

- [31] G.F.H. WAHL, F. SCHMADERER
"Chemical Vapor Deposition of Superconductors"
J. Mater. Sci., **24**, pp. 1141-1158 (1989)
- [32] F. GIROT
"Elaboration et caractérisations de matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres courtes ou des whiskers"
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 100 (1987)
- [33] P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale. Le Carbone"
Tome VIII, Ed. Masson et Cie (1968).
- [34] P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale. L'azote, le phosphore"
Tome X, Ed. Masson et Cie (1956).
- [35] P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale. Le silicium"
Tome VIII, Ed. Masson et Cie (1965).
- [36] L. PAULING
"Structure of the Micas and Related Minerals"
Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, pp. 123-129 (1930).
- [37] C. KIEFER
"Déshydratation thermique des minéraux phylliteux"
C.R. Acad. Sci., **229**, pp. 1021-1022 (1949).
- [38] R.F. GIESE
"The Effect of F/OH Substitution on some Layer-Silicate Minerals"
Z. Kristallogr., **141**, pp. 138-144 (1975).
- [39] C. MAUGUIN
"Etude des micas au moyen des rayons X"
C.R. Acad. Sci. Fr. **186**, pp. 879-881 (1928).
- [40] W.W. JACKSON et J. WEST
"The Crystal Structure of Muscovite"
Z. Kristallogr., **76**, pp. 211-227 (1930).
- [41] H.E. BUCKLEY
"Crystal Growth"
Ed. J. Wiley and Sons, New-York, pp. 77-78 (1951).
- [42] D.P. GRIGORIEV
"The Preparation of Artificial Magnesium Mica"
Doklady. Akad. Nauk, S.S.S.R., **43**, pp. 63-65 (1944).

- [43] K.V. KAPRALOV, Y.V. KORITSKY, N.W. SHEFTAL
"First Experiment on Growing Large Mica Crystal"
Growth of Crystals, **1**, pp. 215-218 (1956).
- [44] A. VAN VALKENBURG, R.G. PIKE
"Synthesis of Mica"
J. Research Natl. Bur. Standards, **48**, pp. 360-369 (1952).
- [45] W. EITEL, R.A. HATCH, M.V. DENNY
"Synthetic Mica Investigations. Role of Fluorides in Mica Batch Reactions"
J. Am. Ceram. Soc, **36**, pp. 341-348 (1953).
- [46] T. NODA, S. SUGIYAMA
"Temperature of Crystallization of Synthetic Mica from Silicates Melts"
J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, pp. 921-923 (1943).
- [47] T. NODA
"Synthetic Mica : its Nature and Applications"
J. Electrochem. Soc. Japan, **23**, pp. 618-627 (1955)
- [48] I.I. YAMZIN, M.S. PEIZERZON
"The Properties and Uses of Synthetic Mica"
Growth of Crystal, **1**, pp. 219-226 (1956).
- [49] S.N. SALAMA
"Catalytic Effect of Fluoride ions on Crystallisation and Phase Transformation of some Silicate Systems"
Silic. Ind., **55**, pp. 171-176 (1990).
- [50] L. RADONJIC, L. NIKOLIC
"The Effect of Fluorine Source and Concentration on the Crystallization of Machinable Glass-Ceramics"
J. Europ. Ceram. Soc., **7**, pp. 11-16 (1991).
- [51] H.S. YODER, H.P. EUGSTER
"Synthetic and Natural Muscovites"
Geochim. et Cosmochim. Acta, **8**, pp. 225-280 (1955).
- [52] J.W. GRUNER
"Formation and Stability of Muscovite in Acid Solutions at Elevated Temperature"
Am. Mineral., **24**, pp. 624-628 (1939).
- [53] J.W. GRUNER
"The hydrothermal Alteration of Feldspars in Acid Solution between 300 and 400°C"
Econ. Geol., **39**, pp. 578-589 (1944).

- [54] A. MICHEL-LEVY, J.W. YART, M. MICHEL-LEVY
"Synthesis under High Pressure of Biotite and Hercynite"
C.R. Acad. Sci., **225**, pp. 85-87 (1947).
- [55] G.I. VERES, T.B. MERENKOWA, I.A. OSTROWSKI
"Synthetic Pure Iron Mica"
Doklady. Akad. Nauk., **101**, pp. 147-150 (1955).
- [56] J.F. JOLY, L. HUVE, R. LE DRED, D. SAEHR, J. BARON
"Nouveaux phyllosilicates 2:1 dioctaédriques et leur procédé de préparation"
Brevet FR n° 2.673.930 (1991).
- [57] G.H. BEALL, S.B. DAWES and K. CHYUNG
"Fiber-reinforced Composite Comprising Mica Matrix or Interlayer"
Brevet US n° 366.234 (1990).
- [58] R.E. COOPER and P.C. HALL
"Reactions Between Synthetic Mica and Simple Oxide Compounds with Application
to Oxidation-Resistant Ceramic Composite"
J. Am. Ceram. Soc, **76**, pp. 1265-1273 (1993).
- [59] L. HUVE, R. LE DRED, D. SAEHR and J. BARON
"Synthesis of Dioctahedral 2:1 Layer Silicates in an Acid and Fluoride Medium"
Synthesis of Microporous Materials, Ed. M.L. Occelli and H.E. Robson,
New York, pp. 207-228 (1992).
- [60] P.C. HALL and R.F. COOPER
"Phyllosilicate-Oxide Reactions : an Approach to Oxidation Resistant Ceramic
Composite"
Ceramic Transactions, Advanced Composite Materials, vol. 19, Ed. par M.D. Sacks,
Floride, pp. 237-243 (1990).
- [61] K. CHYUNG and S.B. DAWES
"Fluormica Coated Nicalon Fiber Reinforced Glass-Ceramic Composites"
Mater. Sci. Eng., **A162**, pp. 27-33 (1993).
- [62] B.E. YOLDAS
"Preparation of Glasses and Ceramics from Metal Organic Compounds"
J. Mater. Sci., **12**, pp. 1203-1208 (1977).
- [63] S.P. MUKHERJEE
"Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology"
J. Non-Cryst. Solids, **49**, pp. 477-488 (1980).
- [64] D.W. JOHNSON Jr.
"Sol-Gel Processing of Ceramic and Glass"
Ceram. Bull., **64**, pp. 1597-1602 (1985).

- [65] B.I. LEE and L.L. HENCH
"Silicon Carbide/Silica Gel Matrix Composite"
in Science of Ceramic Chemical Processing, Eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, New-York, pp. 231-236 (1985).
- [66] Y. GARRABOS, B. LE NEINDRE, P. SUPRA, F. CANSELL and C. POMMIER
"Fluides Supercritiques et Gravité, Fluides Supercritiques et Matériaux"
Ann. Chim. Fr., **17** pp. 55-90 (1992).
- [67] T. DUBOIS
"Elaboration et caractérisation de particules de magnétite de taille et de morphologie contrôlées. Application à la catalyse de déshydrogénation de l'éthylbenzène"
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 385 (1989).
- [68] L.L. HENCH and J.K. WEST
"The Sol-Gel Process"
Chem. Rev., **90**, pp. 33-72 (1990).
- [69] G. DEMAZEAU
"Réalisation d'une unité de hautes pressions en milieu fluide. Application à la synthèse de nouveaux composés oxyfluorés et hydroxyfluorés"
Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux I, n° 719 (1969).
- [70] R.C. REID and J.M. PRAUSNITZ and T.K. SHERWOOD
"Properties of gases and liquids" (Translated from Eng.)
Eds. McGraw-Hill Tokyo pp. 11-28 (1985)
- [71] D. AMBROSE
"Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties.
I. Critical Temperatures of organic Compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. **92** (1978).
- [72] D. AMBROSE
"Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties.
II. Critical Pressures and Volumes of Organic Compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. **98** (1979).
- [73] K. G. JOBACK
S.M. thesis in chemical engineering, Massachusetts Institute of technology, Cambridge, Mass., (1984).
- [74] R.F. FEDORS
"A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature"
Chem. Eng. Commun., **16**, pp. 149-151 (1982).

- [75] C. MAUGUIN
"The unit cell of chlorite"
Bull. Soc. Fr. Min., **53**, pp. 279-300 (1930).
- [76] J.V. SMITH and H.S. YODER
"Experimental and Theoretical Studies of the Mica Polymorphs"
Miner. Mag., **31**, pp. 209-225 (1956).
- [77] V.C. FARMER, J.D. RUSSEL, J.L. AHLRICHS and B. VELDE
"Vibrations of the Hydroxyl Group in Layer Silicates"
Bull. Gp. Fr. Argiles, **19**, pp. 5-10 (1967).
- [78] J.M. SERRATOSA and A. HIDALGO
"The IR Spectra of Miccas in the 1000-650 cm^{-1} Region"
Appl. Opt., **3**, pp. 315-316 (1964).
- [79] V.C. FARMER
"The Infrared Spectra of Minerals"
Ed. Minerological Society, London, Chap. **15**, pp. 331-363 (1974).
- [80] V. LAPERCHE and R. PROST
"Assignment of the Fax-Infrared Absorption Bands of K in Miccas"
Clays and Clay Miner., **39**, pp. 281-289 (1991).
- [81] V.C. FARMER and J.D. RUSSEL
"The Infrared Spectra of Layer Silicates"
Spectrochim. Acta, **20**, pp. 1149-1173 (1964).
- [82] M. FERNANDEZ, J.M. SERRATOSA and W.P. JOHNS
"Perturbations of the Stretching Vibration of OH groups in Phyllosilicates by the Interlayer Cations"
Proc. Reunion Hispano-Belga de Minerales de la Axilla, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, pp. 164-167 (1970).
- [83] J. CHAUSSIDON
"Stretching Frequencies of Structural Hydroxyls of Hectorite and K-depleted Phlogopite as Influenced by Interlayer Cation and Hydration"
Clays Clay Miner., **18**, pp. 139-149 (1970).
- [84] J.D. RUSSEL, V.C. FARMER and B. VELDE
"Replacement of OH by OD in Layer Silicates and Identification of the Vibrations of these Groups in Infrared Spectra"
Miner. Mag. **37**, pp. 869-879 (1970).
- [85] R.W.T. WILKINS, J. ITO
"The Infrared Spectra of some Synthetic Talcs"
Am. Miner., **52**, pp. 1649-1661 (1967).

- [86] E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT and A.R. GRIMMER
"Structural Studies of Silicates by Solide State High Resolution Si-29 NMR"
J. Am. Chem. Soc., **102**, pp. 4889-4893 (1980).
- [87] E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, M. TARMAK and G. ENGELHARDT
"Investigation of the Structure of Zeolithes by Solid State High Resolution Si-29 NMR Spectroscopy"
J. Am. Chem. Soc., **103**, pp. 4992-4996 (1981).
- [88] P.F. BARRON, R.L. FROST, J.O. SKJEMSTAD and A.J. KOPPI
"Detection of too Silicon Environments in Kaolins by Solid State ^{29}Si NMR"
Nature (London), **302**, pp. 49-50 (1983).
- [89] J. SANZ and J.M. SERRATOSA
" ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates"
J. Am. Chem. Soc., **106**, pp. 4790-4793 (1984).
- [90] P.A. DIDDAMS, J.M THOMAS, W.J. JONES, A. JAMES, J.H. PURNELL
"Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Beidellite-Montmorillonite Layered Silicates and their Pillared analogues"
J. Chem. Soc. (A), Chemical Communication, **20**, pp. 1340-1342 (1984).
- [91] C.A. WEISS, J. STEPHEN, P. ATANER, R.J. KIRKPATRICK
"High-Resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy of 2:1 Layer Silicates : Correlations among Chemical Shift, Structural Distortions and Chemical Variations"
Am. Miner., **72**, pp. 935-942 (1987).
- [92] R.A. KINSEY, R.J. KIRKPATRICK, J. HOWER, K.A. SMITH and E. OLDFIELD
"High-Resolution Aluminium-27 and Silicon-29 NMR Spectroscopy Study of Layer Silicates, Including Clay Minerals"
Am. Miner., **70**, pp. 537-548 (1985).
- [93] S. KOMARNENI, C.A. FYFE, G.J. KENNEDY and H. STROBL
"Characterization of Synthetic and Naturally Occuring Clay by ^{27}Al and ^{29}Si Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy"
J. Am. Ceram. Soc., **69**, C45-C47 (1986).
- [94] K.J.D. Mac KENZIE, J.W.M. BROWN, R.H. MEINHOLD and M.E. BOWDEN
"Thermal Reactions of Pyrophyllite Studied by High-Resolution Solid-State ^{27}Al and ^{29}Si NMR Spectroscopy"
J. Am. Ceram. Soc., **68**, pp. 266-272 (1985).
- [95] D.R. LIDE
Handbook Chemistry and Physics, Editor in Chief, 73RD Ed., 1992-1993, C.R.C. Press.

- [96] D. QI and C.G. PANTANO
"Sol-Gel Processing of Carbon Fiber-Reinforced Glass Matrix Composites"
dans *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. J.D. Mackenzie,
D.R. Ulrich, pp. 635-649 (1988).
- [97] V. GUNAY, P.F. JAMES, F.R. JONES and J.E. BAILEY
"Carbon Fiber Reinforced Glass Matrix Composites by Sol-Gel Processig"
Br. Ceram. Proc., **45**, pp. 229-240 (1989).
- [98] R. VELTRI, D. SCOLA, J. VONTELL and F. GALASSO
"Sol-Gel Derived Matrix Composites"
Powder Metallurgy International, **21**, pp. 18-22 (1989).
- [99] J. THOMAS
"Les catalyseurs acides en phase solide"
Pour la science, **176**, pp 88-94 (1992)
- [100] D. MANSUY and P. BATTIONI
"Catalytically active metalloporphyrin models for cytochrome P-450"
Front. Biotransform., **1**, pp. 66-100 (1989)
- [101] P.J. BRAY, S.J. GRAVINA, D.H. HINTENCANG and R.V. MULKERN
"Nuclear Magnetic Resonance of Glasses"
Mag. Res. Rev., **13**, pp. 263-353 (1988).
- [102] P.J. BRAY
"Structural Models for Borate Glass"
J. Non-Cryst. Solids, **75**, pp. 29-36 (1985).
- [103] M. CONTRE
"Les Hautes Pressions Statiques. Génération, Etalonnage et Applications à l'étude
des Matériaux"
Thèse de doctorat ès-sciences, Université de Bordeaux I, n°842 (1985).
- [104] R.S. HAY and E.E. HERMES
"Sol-gel Coating on Continuous Ceramic Filers",
Ceram. Eng. Sci. Proc., **11**, pp. 1526-1538 (1990).
- [105] R.S. HAY
"Sol-gel Coating of Filer Tows",
Ceram. Eng. Sci. Proc., **12**, pp. 1064-1074 (1991).
- [106] A. V. KORYUKIN, E. Y. BEIDER
"Hydroabrasive wear of polymer coatings and linings used in slurry pipelines"
Lakokras. Mater. Ikh Primen. pp. 53-55 (1987).

- [107] M. ISHIDOYA, H. OGAVA, T. NOGAMI and M. WAKE
"Aqueous slurry coatings"
Jpn. Kokai. Tokkyo Koho 7pp (1985).
- [108] S. NEMEH and R.A. SLEPETYS
"Stable slurries of bulking kaolin clay pigments and their preparation"
Eur. Pat. Appl. 28pp (1988)
- [109] S. MASUDA, H. KATO, H. HAMANO and K. HASEGAWA
"Scratch-resistant biaxially stretched polyester films for magnetic tapes"
Jpn. Kokai, Tokkyo Koho 10 pp (1988)
- [110] J.B. GOODENOUGH, J.A. KAFALAS and J.M. HONIG
"High-Pressure Synthesis" in "Preparative Methods in Solid State Chemistry"
Ed. P. Hagemuller, Academic Press, New-York, pp 1-69 (1972).
- [111] P. SHEWMON
"Diffusion in Solids"
Minerals, Metal and Materials Society, Warrendale (PA) (1989).
- [112] J.C. CAVALIER, A. LACOMBE, and J.M. ROUGE
Proceeding of third conference on composite materials.
Ed. A.R. Bunsell, P. Lamicq, A. Massiah, Bordeaux pp. 99-110 (1989).
- [113] V. GUNAY, P.F. JADES, F.R. JONES and J.E. BAILEY
"Carbon Fiber Reinforced Glass Matrix Composites by Sol-Gel Processing"
Br. Ceram. Proc., **45**, pp. 229-240, (1989)
- [114] C.J. BRINKER, A.J. HORD, G.C. FRYE, P.R. SCHUK and C.S. ASHLEY
"Sol-Gel Thin Film Formation" The Centennial Memorial Issue of the Ceramic
Society of Japan, **99**, pp. 862-877 (1991).
- [115] L.E. SCRIVEN
"Physics and Applications of Dip-Coating and Spin Coating"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburg, **121**, pp. 717-729, (1988).
- [116] L.D. LANDAU and V.G. LEVICH
"Dragging of a Liquid by a Moving Plate"
Acta Physicochim., USSR, **17**, pp. 42-54, (1942).
- [117] S.D.R. WILSON
"The Drag-Out Problem in Film Coating Theory"
J. Eng. Math., **16**, pp. 209-221, (1982).

- [118] G.W. SCHERER
"Sintering with Rigid Inclusions"
J. Am. Ceram. Soc., **70**, pp. 719-725, (1987).
- [119] G. DEMAZEAU
"Solvothelmal reactions : a new opening in materials sciences either for basic research or industrial applications"
Proceedings of the first international conference on solvothelmal reactions,
Takamatsu (Japon) **52**, pp 1-5, Ed: High Pressure Technology Research committee of Shikoku (1994).
- [120] R.A. LAUDISE
"Kinetics of Hydrothermal Quartz Crystallization"
J. Am. Ceram. Soc., **81**, pp. 562-566, (1959).
- [121] J.F. VILLENEUVE
"Etude de la dilatation thermique et du comportement thermo-mécanique en traction et en torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires"
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 661 (1991)
- [122] G.D. PARFITT
"Dispersion of Powders in Liquids"
Ed. G.D. Parfitt, Applied Science Publishers, LTD, London, (1973).
- [123] G.N. PEGGS
"High Pressure Measurement Techniques"
Ed. by G.N. Peggs, Applied Science Publishers, London and New York, (1983)
- [124] S.R. BOHLEN and A.L. BOETTCHER
"The Quartz - Coesite Transformation : A Precise Determination and the Effects of other Components"
J. Geophys. Res., **87**, pp 7073-7078 (1982).

Résumé :

Les phyllosiloxydes représentent une nouvelle famille d'oxydes lamellaires dérivés des phyllosilicates naturels. Ils ont été conçus pour être utilisés en tant qu'interphase entre fibres et matrice dans un matériau composite.

Les phyllosilicates, bien que de structure à couches et inoxydables, présentent des températures de décomposition relativement peu élevées (e.g. $\approx 500-700^\circ\text{C}$) du fait de l'existence au sein du réseau de groupements hydroxyles (OH^-).

Au travers de substitutions cationiques ($\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}'^{3+}$ ou $\text{N}^{3+} \rightarrow \text{N}'^{4+}$), il a été possible de remplacer totalement les groupements OH^- par des atomes d'oxygène O^{2-} et donc d'aboutir à de nouveaux matériaux tout-oxyde.

Leur synthèse a été réalisée en mettant en oeuvre un procédé sol-gel suivi d'un traitement solvothérmal.

Un phyllosiloxyde de composition $\text{KMg}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{12}$ isotype du mica phlogopite $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ stable jusqu'à $950-1000^\circ\text{C}$ a ensuite été mis en oeuvre en tant qu'interphase dans un matériau composite. La présence de l'interphase phyllosiloxyde a permis après rupture du composite de conduire à la déliaison des fibres de la matrice.

Mots clés :

- Oxydes lamellaires,
- Phyllosilicates,
- Hautes pressions,
- Synthèse solvothermale,
- Fluides supercritiques,
- Dip-Coating,
- Barbotine,
- Matériaux composites.

