



**HAL**  
open science

# Mésophases massives de nitrure de bore hexagonal

Patrick Pujol

► **To cite this version:**

Patrick Pujol. Mésophases massives de nitrure de bore hexagonal. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2000. Français. NNT: . tel-03621757

**HAL Id: tel-03621757**

**<https://hal.science/tel-03621757v1>**

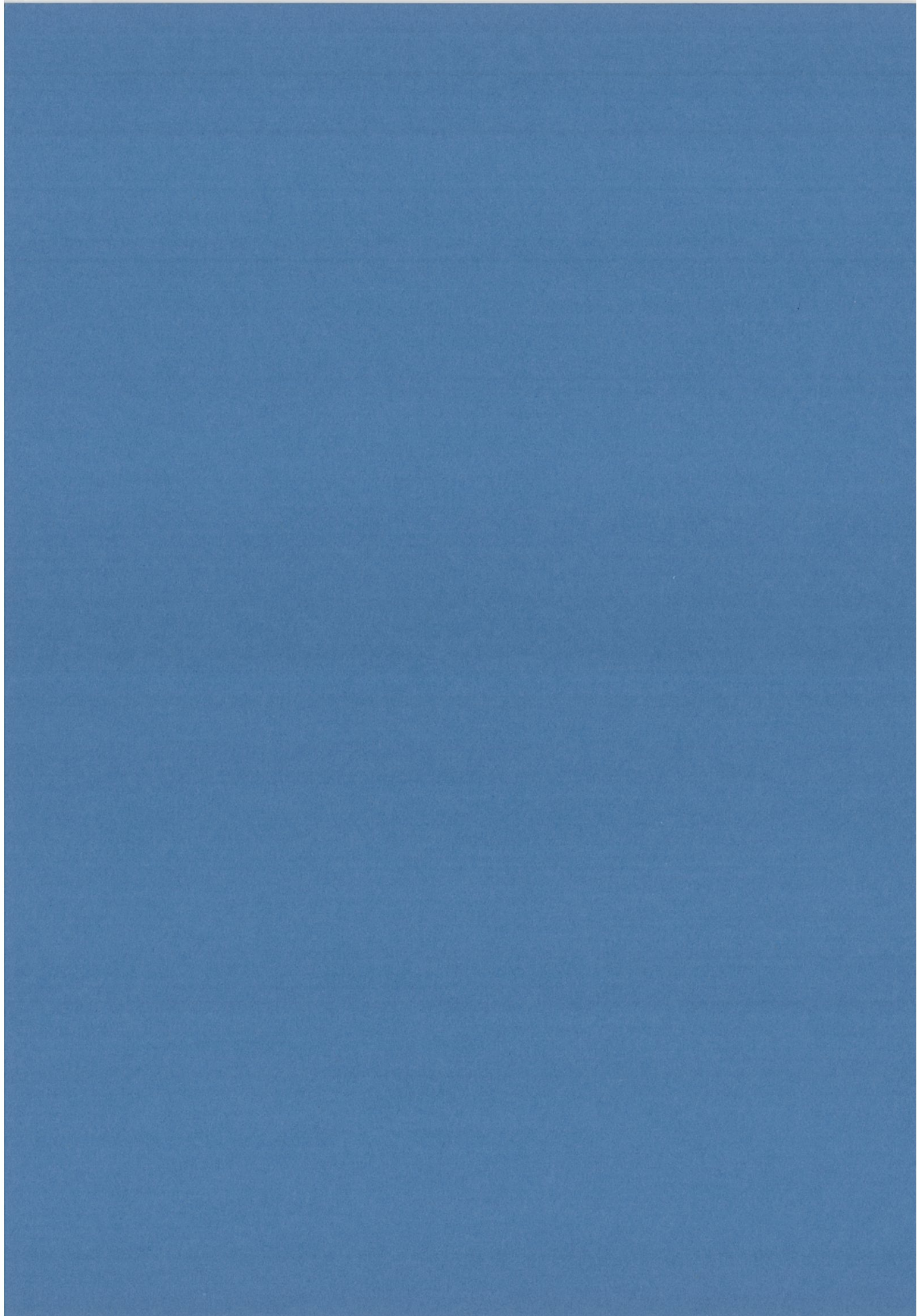
Submitted on 28 Mar 2022

**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.







A Sylvie,  
Mon épouse, ma bien aimée.





Savoir que l'on sait ce que l'on sait, et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas :  
voilà la véritable science.

Confucius





Je tiens à remercier Jacques Dunoguès, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO) pour la première partie de cette thèse, ainsi que le Professeur Roger Naslain pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) pour la deuxième partie de cette étude, et pour avoir dirigé conjointement l'intégralité de ces travaux.

Je pense aussi à Marc Birot, chargé de recherche, et Jean Paul Pillot, ingénieur de recherche, du LCOO pour avoir su m'aider à choisir les bonnes orientations durant les premières étapes de ces travaux. Grâce aussi doit être rendue à mesdames Odile Babot, Jacqueline Gerval et Paulette Lapouyade pour leur aide durant la synthèse et les caractérisations des précurseurs. J'associe aussi à ces remerciements les doctorants Edouard Bonnefon, Frédéric Fortis et Stéphane Rigaut pour leur soutien moral et logistique.

Je remercie aussi messieurs Xavier Bourrat, chargé de recherche, René Pailler, ingénieur de recherche et Gérard Vignoles, maître de conférence, du LCTS pour avoir collaboré de manière très étroite durant toute cette thèse. Il faut y associer l'aide de Georges Chollon, chargé de recherche, Francis Rebillat, maître de conférence, pour leurs participations ponctuelles, Muriel Alrivie, pour ses conseils techniques et Michel Saux, responsable du système d'information du LCTS, grâce à qui la sécurisation des informations recueillies a été mise en oeuvre. J'associe aussi à ces remerciements Gil Hostein, administrateur du LCTS, les doctorants Cédric Descamps, Arnaud Fillion, Fabrice Fioro, Fabrice Tardif et toutes les personnes qui se reconnaîtront pour avoir gravité autour de ce projet.

Je remercie enfin pour leurs conseils et leur aide les différentes personnes qui ont collaboré de manière active à ces recherches telles que Laurent Ducasse, chargé de recherche, du LPCM, Gilles Sigaud, chargé de recherche, et Marie France Achard du CRPP, Jean-Pierre Chaminade, ingénieur de recherche, Pierre Gravereau, ingénieur de recherche, Antoine Villesuzanne, maître de conférence, de l'ICMB, Oudomsa Viraphong d'EADS, et François Doux de Snecma-Moteur.





---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>1.1. LES MATERIAUX COMPOSITES</b>	<b>5</b>
1.1.1. PRINCIPE	5
1.1.2. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	7
1.1.3. ROLES DE L'INTERPHASE	7
<b>1.2. GENERALITES A PROPOS DES CRISTAUX LIQUIDES</b>	<b>11</b>
1.2.1. CONCEPTS	11
1.2.2. LA MESOPHASE DE CARBONE	14
<b>1.3. LE NITRURE DE BORE</b>	<b>16</b>
1.3.1. PRINCIPALES VOIES DE SYNTHESE	16
1.3.2. APPLICATIONS	19
<b>1.4. OBJECTIFS</b>	<b>21</b>
<b>2. COMPARAISON ENTRE LE GRAPHITE ET BN-HEXAGONAL PAR UNE APPROCHE DE TYPE CLUSTER</b>	<b>31</b>
<b>2.1. POSITION DE L'ETUDE - INTRODUCTION</b>	<b>31</b>
<b>2.2. METHODOLOGIE</b>	<b>32</b>
2.2.1. APPROCHE DE TYPE CLUSTER	32
2.2.2. CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL QUANTIQUE	33
2.2.3. LES MOLECULES MODELES	33
2.2.4. DEFINITIONS	34
<b>2.3. RESULTATS</b>	<b>39</b>
2.3.1. STRUCTURE DES MONOMERES	39
2.3.1.1. Le benzène et la borazine : n=1	39
2.3.1.2. Monomères de carbone et de BN avec n = 2	42
2.3.1.3. Monomères de carbone et de BN avec n = 3	44
2.3.1.4. Les ovalènes de carbone et de nitrure de bore.	46
2.3.2. OPTIMISATION DES INTERACTIONS ENTRE MONOMERES	48
2.3.2.1. Clusters à 2 couches (dimères)	48
2.3.2.2. Clusters à 4 couches (tétramères)	52
2.3.3. EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DE LA DISTANCE INTERPLANAIRE	54
2.3.3.1. Dimères	54
2.3.3.2. Tétramères	54
2.3.3.3. Extrapolation du potentiel	57
2.3.4. COMPARAISON DES INTERACTIONS INTERPLANAIRES ENTRE C ET BN	59
<b>2.4. CONCLUSIONS</b>	<b>64</b>

**3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE BORAZINES POLYCONDENSÉES 73**

<b>3.1. MATIÈRES PREMIÈRES</b>	<b>73</b>
3.1.1. SYNTHÈSE ET ÉTUDE PAR RMN	73
3.1.1.1. Méthodes plus anciennes	73
3.1.1.2. La réduction de la trichloroborazine	74
3.1.1.3. La polycondensation du complexe ammoniac-borane	74
3.1.1.4. L'action du borohydrure de sodium sur le sulfate neutre d'ammonium	75
3.1.1.5. Caractéristiques RMN de la borazine	75
3.1.2. COMPLEXE AMMONIAC - BORANE <u>2</u>	77
<b>3.2. BORAZINES POLYCONDENSÉES (BPC)</b>	<b>78</b>
3.2.1. BPC ELABORÉES EN SOLUTION	78
3.2.1.1. A partir de $H_3B \leftarrow NH_3$ <u>2</u>	78
3.2.1.2. A partir de la borazine <u>1</u>	80
3.2.1.3. A partir d'un mélange de <u>1</u> et <u>2</u>	81
3.2.2. POLY(BORAZYLENE) ELABORÉ EN MASSE SOUS PRESSION	81
3.2.2.1. État de l'art	82
3.2.2.2. Synthèse des borazines polycondensées (BPC)	83
3.2.3. CONCLUSIONS	87

**4. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES BORAZINES POLYCONDENSÉES 97**

<b>4.1. ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES OLIGOMÈRES</b>	<b>98</b>
4.1.1. ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE IR	98
4.1.2. ÉTUDE PAR RMN $^{11}B$	98
4.1.3. ÉTUDES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE	100
4.1.4. ANALYSE THERMIQUE (DSC, ATG)	104
<b>4.2. ÉTUDES EN MICROSCOPIE OPTIQUE EN LUMIÈRE POLARISÉE</b>	<b>106</b>
4.2.1. POLY(BORAZYLENE) SANS SOLVANT	106
4.2.2. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE BORAZINE <u>1</u>	108
4.2.3. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE BENZÈNE B	110
4.2.4. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE TOLUÈNE T	111
4.2.5. ÉTUDE EN TEMPÉRATURE	112
<b>4.3. ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	<b>114</b>
4.3.1. INTRODUCTION – MONTAGE	114
4.3.2. DIFFRACTION À TEMPÉRATURE AMBIANTE	114
4.3.3. EFFET DE SOLVANT	116
<b>4.4. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN TEMPÉRATURE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE</b>	<b>118</b>
4.4.1. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT SOLIDE ( $T < -110^\circ C$ )	118
4.4.2. ÉTUDE DE LA FUSION – CRISTALLISATION	118
4.4.3. ÉTUDE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	119
4.4.4. ÉTUDES EN EELS	121
4.4.5. COMPORTEMENT DU POLY(BORAZYLENE) SOUS LE FAISCEAU D'ÉLECTRON	124
4.4.5.1. Fusion à basse température ( $T < -110^\circ C$ )	124
4.4.5.2. Réticulation à température ambiante	125
<b>4.5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS</b>	<b>125</b>

---

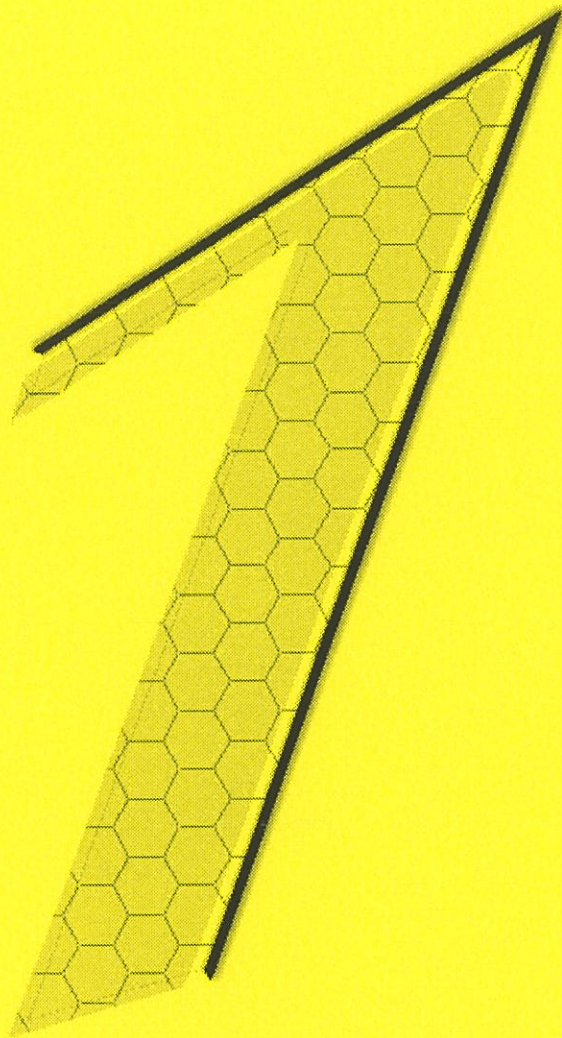
<b>5. PYROLYSE DES PRECURSEURS</b>	<b>135</b>
<b>5.1. PYROLYSE DES PRECURSEURS</b>	<b>136</b>
5.1.1. ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	138
5.1.2. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	140
5.1.3. SPECTROMETRIE IR / RAMAN	143
<b>5.2. RESISTANCE A L'OXYDATION DES CERAMIQUES</b>	<b>149</b>
<b>5.3. TRANSFORMATION DE PRECURSEURS MESOPHASIQUES EN FIBRES DE NITRURE DE BORE</b>	<b>152</b>
5.3.1. PROCEDE MIS EN ŒUVRE	153
5.3.1.1. Fibrage du précurseur polymérique anisotrope	154
5.3.1.2. Stabilisation du précurseur fibreux	155
5.3.1.3. Pyrolyse à moyenne et haute température	156
5.3.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	157
5.3.2.1. Caractérisation chimique	157
5.3.2.2. Caractérisation mécanique	157
5.3.2.3. Caractérisation structurale	159
5.3.3. RESULTATS	159
5.3.3.1. Fibrage et stabilisation du précurseur :	159
5.3.3.2. Caractérisation chimique	161
5.3.3.3. Tests mécaniques	164
5.3.3.4. Caractérisation structurale	167
5.3.4. CONCLUSIONS	172
<b>5.4. FILMS MINCES (INTERPHASES) DE NITRURE DE BORE ET MINICOMPOSITES HI-NICALON/BN/SiC</b>	<b>173</b>
5.4.1. PREPARATION	173
5.4.2. CARACTERISATION DE LA TEXTURE PAR MEB/TEM	175
5.4.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES	177
5.4.3.1. Dispositif de traction sur mèches à température ambiante	177
5.4.3.2. Résultats expérimentaux	180
5.4.3.3. Estimation de la contrainte de cisaillement interfaciale	188
<b>5.5. CONCLUSIONS</b>	<b>190</b>
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>197</b>

---



---

<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>205</b>
<b>1.1. SYNTHESE DE LA BORAZINE</b>	<b>205</b>
1.1.1. SCHEMA DU MONTAGE	205
1.1.2. MODE OPERATOIRE	205
1.1.2.1. A partir de $\text{NaBH}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	205
1.1.2.2. A partir de $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$	205
1.1.2.3. Purification	206
1.1.3. SYNTHESE DES OLIGOMERES	206
1.1.3.1. A partir de $\text{H}_3\text{B}:\text{NH}_3$	206
1.1.3.2. A partir de la borazine	207
<b>1.2. TECHNIQUES GENERALES</b>	<b>209</b>
1.2.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	209
1.2.2. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	209
1.2.3. SPECTROMETRIE DE MASSE	210
1.2.3.1. Fast Atom Bombardment (+)	210
1.2.3.2. Couplage CG/SM	210
1.2.3.3. Impact Electronique	210
1.2.4. ANALYSES THERMIQUES	210
1.2.5. MICROSCOPIE OPTIQUE – CARACTERISATION DE L'ETAT MESOMORPHE	210



---

# Introduction



## Introduction

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>1.1. LES MATERIAUX COMPOSITES</b>	<b>5</b>
1.1.1. PRINCIPE	5
1.1.2. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	7
1.1.3. ROLES DE L'INTERPHASE	7
<b>1.2. GENERALITES A PROPOS DES CRISTAUX LIQUIDES</b>	<b>11</b>
1.2.1. CONCEPTS	11
1.2.2. LA MESOPHASE DE CARBONE	14
<b>1.3. LE NITRURE DE BORE</b>	<b>16</b>
1.3.1. PRINCIPALES VOIES DE SYNTHESE	16
1.3.2. APPLICATIONS	19
<b>1.4. OBJECTIFS</b>	<b>21</b>





## **1. Introduction**

### **1.1. Les matériaux composites**

#### **1.1.1. Principe**

Un matériau composite résulte de l'association de composants aux propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes. Il bénéficie, en général, de propriétés originales que n'ont pas les constituants pris isolément. Ainsi trouve-t-on dans la nature des composites naturels constitués d'un mélange de différentes substances, tels que les végétaux, les os, et bien d'autres encore. Par exemple, le bois est constitué d'une armature de fibres de cellulose, orientées suivant l'axe de croissance, et dont l'assemblage est assuré par de la lignine.

Les matériaux composites ont surtout été développés pour leurs propriétés structurales<sup>1</sup>. Une haute tenue mécanique associée à une grande légèreté, que ne possèdent pas les matériaux classiques, sont particulièrement recherchées. Ces matériaux, de par leur légèreté et leur résistance mécanique, constituent des matériaux de choix pour des applications dans le domaine des transports où le poids peut être considéré comme un handicap majeur. On trouve ce type de matériaux dans la réalisation des automobiles, des bateaux, mais aussi des articles de sport, de l'électronique, de l'électrotechnique (supports de composants, packaging, boîtiers) et du génie chimique. Mais c'est dans le domaine de l'aérospatial que l'on trouve spécifiquement les matériaux composites, dits à hautes performances (en termes de rigidité, résistance à rupture, tenue à la fatigue et faible signature radar).

Il existe une grande variété de matériaux composites. Tous possèdent un renfort et une matrice. Le rôle du renfort est d'autoriser une bonne tenue mécanique, tandis que celui de la matrice est d'assurer le transfert de charge vers le renfort et de protéger ce dernier.

Il existe différents types de renfort : les renforts particuliers et les renforts fibreux. Toutefois, le type de renforts majoritairement utilisé notamment dans les composites à hautes performances est le renfort fibreux dont les principaux avantages sont liés aux considérations suivantes :

- Plus les fibres sont fines, plus la résistance à rupture est grande, la probabilité de présence de défauts sévères y étant plus faible.

- La résistance à la traction d'un ensemble de fibres, séparées les unes des autres et disposées parallèlement, n'est pas nécessairement déterminée par la plus fragile comme ce serait le cas pour un matériau massif (où les fibres seraient toutes solidaires).

- L'orientation des fibres au sein du matériau permet de lui conférer des propriétés mécaniques élevées suivant des directions privilégiées. Cela permet facilement de concevoir une anisotropie des propriétés mécaniques à partir d'une anisotropie structurale.

Les fibres utilisées peuvent être courtes, (whiskers, par exemple), ou bien longues et tissées suivant plusieurs directions de l'espace (préformes, par exemple).

Conjointement à la diversité des renforts, il existe différents types de matrice, utilisés en fonction de l'application finale du composite. On trouve ainsi des matrices organiques, métalliques et céramiques.

Le premier type est généralement le plus utilisé car étant le moins onéreux. Toutefois, l'utilisation de composites à matrice polymère (polyester, époxyde, phénolique, polyamide, ...) renforcée par des fibres de verre ou de carbone est limitée à des températures inférieures à 250 °C.

Avec des composites à matrice métallique, la température d'utilisation peut être portée jusqu'à 600 °C (voire plus dans le cas des matrices intermétalliques), mais la mise en forme reste une opération délicate.

Pour des applications thermosturales, où les matériaux doivent conserver des propriétés mécaniques élevées à des températures largement supérieures à 1000 °C, il devient nécessaire d'utiliser des matrices céramiques. Le caractère covalent ou ionocovalent des céramiques leur confèrent une grande réfractarité, une dureté et un module d'élasticité élevés. Parmi les grandes classes de céramiques utilisées comme matrices, on peut citer les carbures (SiC), les nitrures (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN), les oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) et le carbone.

Actuellement, ce sont sans doute les composites à matrice carbone et fibres de carbone (composite carbone/carbone ou C/C) qui ont été le plus développés, et ceci malgré leur grande oxydabilité pour des températures supérieures à 450 °C. Ces composites sont en particulier utilisés pour les tuyères et divergents de propulseurs ou comme protection des corps de rentrée dans l'atmosphère dans le secteur spatial, ou bien



encore comme disques de freins dans les domaines du transport aérien, ferroviaire et de la compétition automobile.

### **1.1.2. Composites à matrice céramique**

L'élaboration de composites fibreux à matrice céramique (CMC) peut être réalisée selon divers procédés qui présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Il s'agit d'enrober le renfort fibreux par la matrice avec un taux de porosité le plus faible possible.

La matrice peut être déposée par voie gazeuse. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que sa mise en œuvre (i) se fait à basse température, dans des conditions limitant la dégradation du renfort (fibres continues, par exemple) et (ii) conduit à des matrices de grande qualité structurale et microstructurale. L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) dans des conditions isotherme/isobare autorise le dépôt uniforme de la matrice mais nécessite de longs temps d'élaboration.

Dans la voie liquide, le renfort est imprégné par un précurseur de la matrice comme un polymère organométallique ou un hydrosol (procédé sol-gel). L'infiltration est généralement réalisée à des températures proches de la température ambiante, sans endommager le renfort fibreux. Toutefois, cette technique nécessite plusieurs cycles infiltration-pyrolyse, à cause du retrait du précurseur durant la pyrolyse (voie PIP : polymer impregnation and pyrolysis). L'imprégnation du renfort fibreux peut également être réalisée à l'aide d'un corps simple liquide (silicium ou aluminium, par exemple) réagissant avec la préforme fibreuse ou l'atmosphère (procédé RMI : reactive melt infiltration).

Enfin, la voie solide est bien adaptée à la réalisation de composites constitués d'un renfort de fibres courtes. Cette technique découle des méthodes de frittage des poudres et nécessite l'utilisation de pression et température élevées, ce qui peut conduire à une détérioration du renfort et à une diminution des propriétés mécaniques.

### **1.1.3. Rôles de l'interphase**

Les propriétés des matériaux composites sont largement influencées par la nature de la liaison entre le renfort fibreux et la matrice. Cette liaison peut être de deux types :



- lorsque la matrice est déposée directement sur le renfort fibreux sans qu'il y ait réaction chimique entre les fibres et la matrice, on crée une **interface** fibre/matrice (F/M).

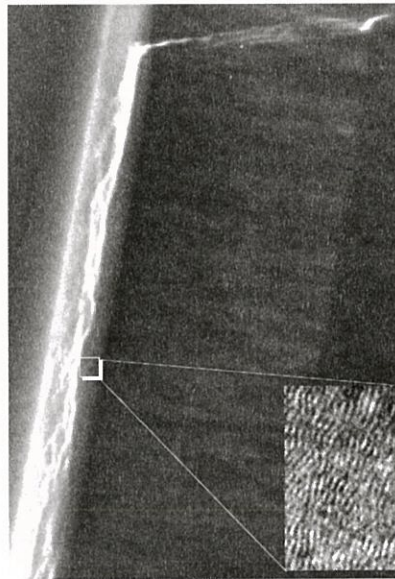
- lorsqu'une couche mince d'un troisième matériau est déposée à la surface du renfort fibreux avant l'infiltration de la matrice, on crée alors une **interphase** (F/I/M). Cette dernière possède deux interfaces, une avec le renfort fibreux, et une avec la matrice.

Dans les composites F/I/M, l'interphase I doit assurer simultanément plusieurs fonctions<sup>2</sup> :

1. L'interphase doit permettre un transfert de charge fibres/matrice, de manière à conduire à un comportement mécanique endommageable. Si la liaison interfaciale est faible, on obtient une courbe de traction "à plateau" avec des déformations à rupture importantes mais une contrainte à rupture relativement faible. Si elle est trop forte, la courbe de traction est caractéristique d'un comportement fragile, l'interphase ne dévient pas les fissures.
2. L'interphase doit jouer le rôle de fusible mécanique, en permettant la déviation en mode II des fissures matricielles (qui se propagent généralement en mode I dans les CMCs chargées en traction), parallèlement à l'axe des fibres. Cette déviation peut avoir lieu aux interfaces (rupture adhésive) ou au sein même de l'interphase (rupture cohésive).
3. L'interphase doit, à haute température, assurer une protection chimique contre l'oxydation et contre l'agressivité de certaines matrices vis à vis des fibres (fonction barrière de diffusion).
4. L'interphase doit permettre d'absorber les déformations résiduelles pouvant apparaître dans le composite lors de l'élaboration à haute température. Ces déformations, résultant d'une dilatation différentielle entre le renfort fibreux et la matrice, sont à l'origine de surcontraintes locales qui peuvent nuire aux performances du composite.

Or, certaines de ces propriétés semblent a priori contradictoires. Le choix d'une interphase est donc une étape relativement complexe.

Dans le cas des composites SiC/SiC, les connaissances actuelles suggèrent le choix d'une interphase possédant une structure cristalline en couches entre lesquelles la liaison est suffisamment faible. Lorsque ces couches sont disposées parallèlement à la surface des fibres la déviation des fissures matricielles en mode II et la multifissuration de la matrice se trouvent facilitées, ce qui permet de porter le renfort à sa déformation à rupture intrinsèque sans rupture fragile prématurée (Figures 1 – 3). Le comportement du composite est alors élastique endommageable et présente des propriétés à rupture élevées. Les matériaux d'interphase les plus utilisés dans les SiC/SiC, sont actuellement le pyrocarbone (PyC) et le nitrure de bore (BN).



**Figure 1 : Déviation mode I/mode II d'une fissure matricielle dans l'interphase pyrocarbone au sein d'un composite SiC/PyC/SiC, d'après C. Droillard<sup>3</sup>**



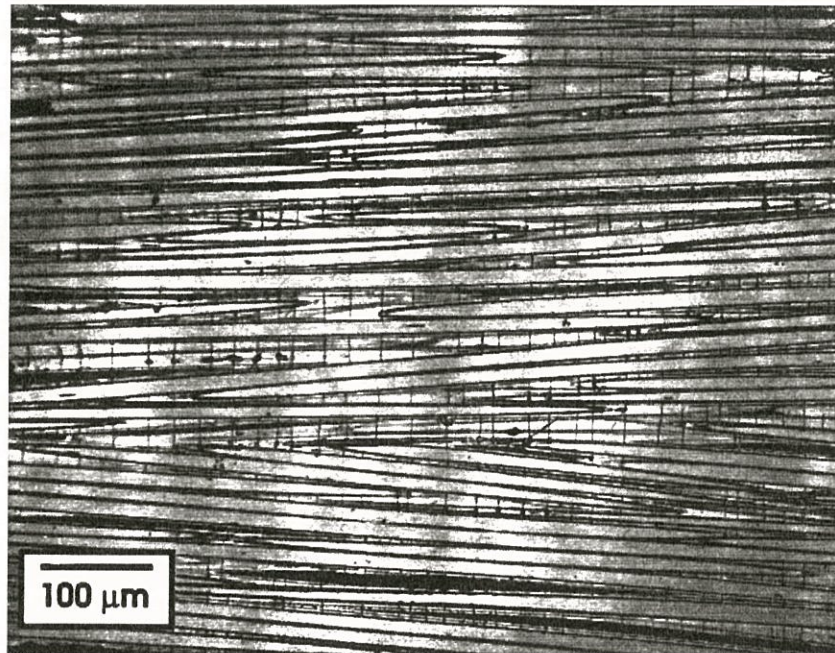


Figure 2 : Multifissuration matricielle au sein d'un composite 1D-SiC/PyC/SiC chargé en traction dans le sens des fibres, d'après P. Pluinage<sup>4</sup>

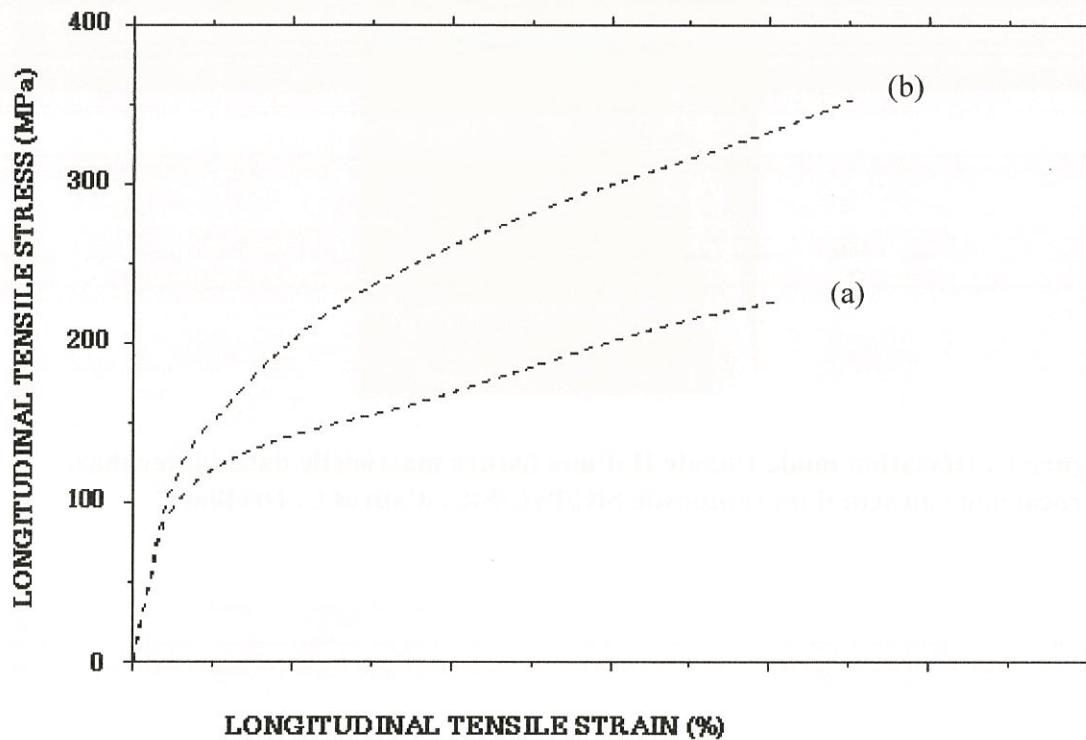


Figure 3 : Comportement en traction de composites 2D-SiC(Nicalon)/PyC/SiC : (a) liaison FM faible et (b) liaison FM forte, d'après C. Droillard<sup>3</sup>

## 1.2. Généralités à propos des cristaux liquides

### 1.2.1. Concepts

Les cristaux liquides représentent un état intermédiaire de la matière entre les solides cristallins et les liquides isotropes. Les cristaux liquides présentent une viscosité similaire à celles des liquides ordinaires mais possèdent aussi des propriétés que l'on retrouve dans les solides cristallins, comme la biréfringence. Un cristal liquide possède un certain ordre à longue distance. La Figure 4 illustre comment un cristal liquide, composé de molécules allongées, diffère d'un solide cristallin et d'un liquide isotrope. Dans la phase cristalline les molécules sont agencées avec un ordre régulier, tandis qu'elles sont aléatoirement orientées dans un liquide isotrope.

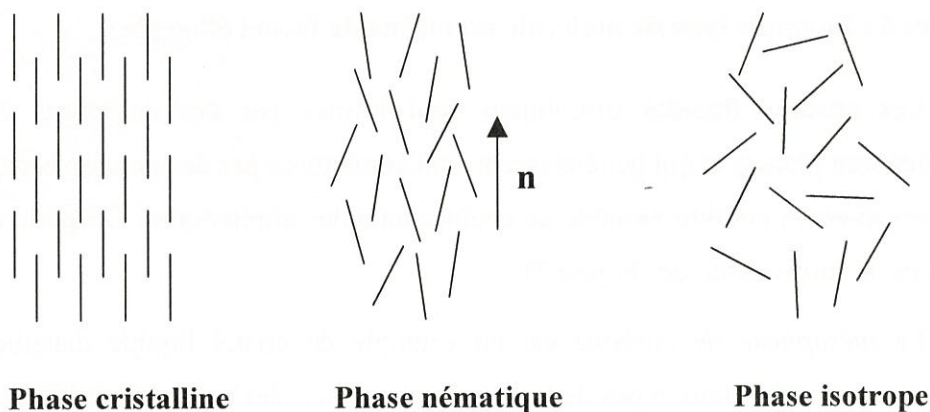


Figure 4 : Orientation de molécules de forme allongée pour différentes phases

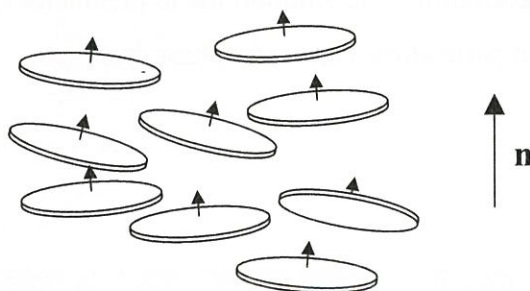


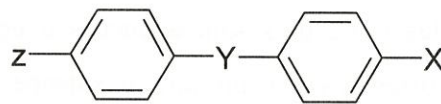
Figure 5 : Orientation des molécules d'une phase nématique discotique

Le cristal liquide possède un comportement intermédiaire. Les molécules prises individuellement ne sont pas alignées suivant un axe donné, mais à grande échelle celles-ci sont orientées suivant un axe préférentiel, noté  $\mathbf{n}$ . Avec le temps, le terme **mésophase** s'est imposé, signifiant ainsi que de telles structures sont à mi-chemin entre



une phase solide cristallisée (dans laquelle règne un ordre à grande distance dans la distribution des atomes dit de translation) et une phase liquide désordonnée.

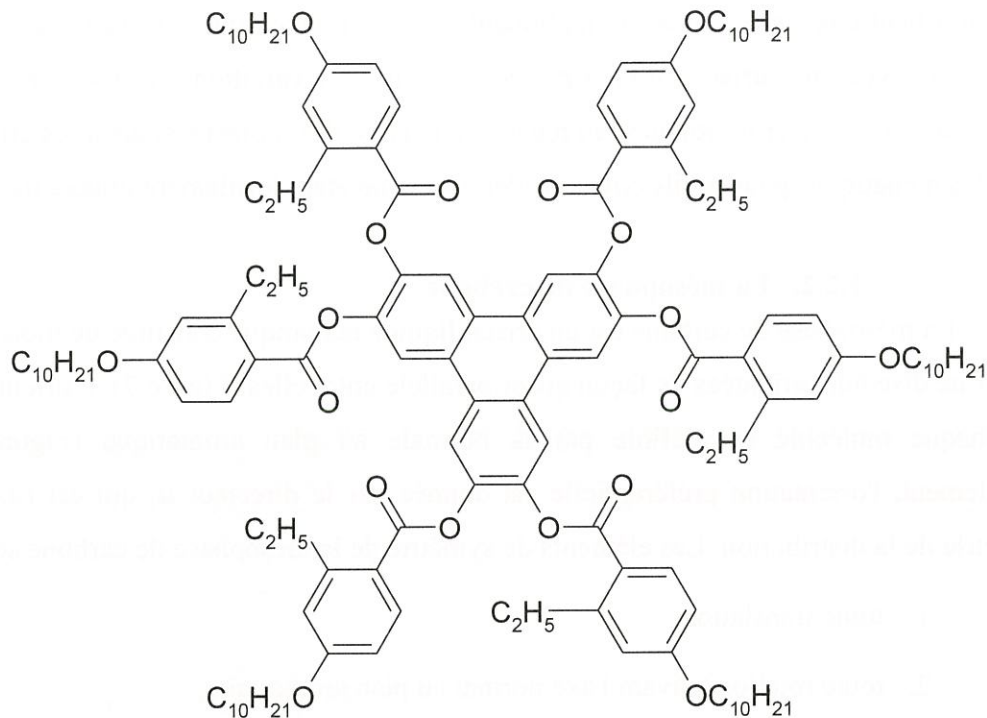
Les cristaux liquides sont généralement composés de molécules allongées, en forme de bâton, mais aussi pouvant avoir une forme de disque. La Figure 6 représente la structure type d'une molécule allongée. Elle contient deux noyaux benzéniques plans, ainsi qu'un groupement central rigide Y. Les substituants X et Z sont des chaînes latérales généralement placées en position para- afin de contribuer à la forme allongée de la molécule.



**Figure 6 : Exemple type de molécule mésogène de forme allongée**

Les cristaux liquides discotiques sont formés par des composés dont les molécules sont planes, et qui généralement sont constituées par des noyaux benzéniques condensés avec un nombre variable de chaînes latérales aliphatiques. On parle alors de molécules de forme discoïde (Figure 7).

La *mésophase de carbone* est un exemple de cristal liquide discotique. La mésophase peut subir deux types de transformation selon des processus différents. Sous l'action de la température, la structure du cristal liquide peut évoluer de façon réversible. On parle alors de mésophase *thermotrope*. Il est aussi possible d'obtenir une mésophase en mettant en solution, dans différents solvants, des molécules ayant de fortes masses moléculaires. La concentration de la solution est le paramètre qui guide l'apparition de l'état mésophasique. On parle alors d'une mésophase *lyotrope*.



**Figure 7 : Exemple de molécules polyaromatiques formant des cristaux liquides discotiques, d'après P. Hindmarsh<sup>5</sup>**

Les cristaux liquides sont classés en fonction de leur structure : nématique, smectique et cholestérique<sup>6</sup>. Les cristaux liquides nématiques, les plus nombreux, existent sous deux formes : une phase nématique uniaxiale et une phase nématique biaxiale. La phase nématique uniaxiale est caractérisée par un ordre à longue distance de l'orientation des molécules le long d'une direction privilégiée, sans pour autant posséder un ordre de position. L'alignement des molécules est donné par un vecteur unitaire, noté **n**, et nommé le directeur. Ce vecteur est parallèle à l'axe des molécules allongées. Les éléments de symétrie des cristaux liquides nématiques sont :

1. toute translation,
2. toute rotation suivant l'axe défini par le directeur,
3. toute rotation d'un angle  $\pi$  autour d'axes perpendiculaires au directeur.

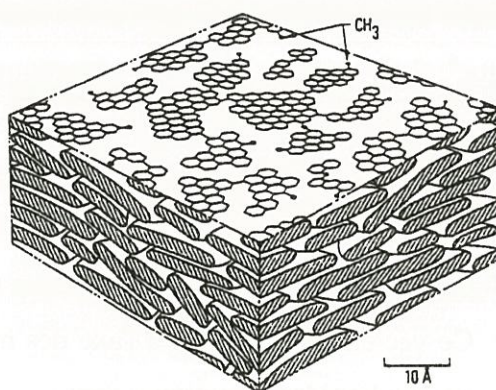
Cette dernière condition implique que les vecteurs **n** et **-n** sont équivalents. L'observation en microscopie optique en lumière polarisée de cristaux liquides nématiques, avec polariseur et analyseur en position croisée, montre une texture caractéristique en forme de fil, due à des discontinuités microstructurales, appelées disinclinaisons ou disclinaisons. La direction **n** varie au sein de l'échantillon. Cette

direction peut être uniformisée en appliquant un champ électrique ou magnétique, lors du contact avec une surface ou bien par écoulement. Les variations de  $\mathbf{n}$  sont notables sur des distances macroscopiques, au regard de la taille des molécules; ainsi les cristaux liquides nématiques peuvent ils être considérés comme étant localement uniaxiaux.

### 1.2.2. La mésophase de carbone

La mésophase de carbone est un cristal liquide nématique constitué de molécules de forme discoïde, orientées de façon quasi-parallèle entre elles (Figure 7). L'orientation de chaque molécule est définie par la normale au plan aromatique (Figure 5). Localement, l'orientation préférentielle est donnée par le directeur  $\mathbf{n}$ , qui est l'axe de symétrie de la distribution. Les éléments de symétrie de la mésophase de carbone sont :

1. toute translation,
2. toute rotation suivant l'axe normal au plan aromatique,
3. une rotation d'un angle  $\pi$  autour d'axes parallèles au plan aromatique.



**Figure 8 : Représentation schématique de la mésophase carbonée selon Zimmer et White<sup>7</sup>**

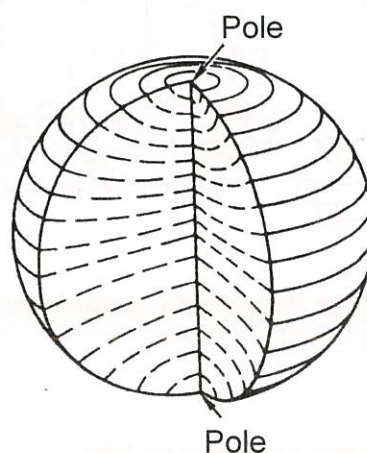
Une représentation schématique de la structure de la mésophase carbonée est donnée à la Figure 8. Cette représentation, proposée par Zimmer et White<sup>7</sup> fait suite à de nombreux travaux, dont ceux de Brooks et Taylor<sup>8,9</sup>.

Durant leurs études sur la pyrolyse de goudrons et de résidus de pétrole, Brooks et Taylor ont observé que les produits conduisant à un carbone graphitique subissaient



généralement une transformation durant la carbonisation à des températures comprises entre 350 et 450 °C, transformation qui est à l'origine de l'apparition de la mésophase.

Cette transformation, vers un état mésophasique, qui se produit durant la pyrolyse de goudrons, de résidus de pétrole ou de précurseurs purs comme le naphthalène, commence par le craquage et la déshydrocondensation des molécules aromatiques à des températures de l'ordre de 350-400 °C. Ces réactions augmentent la taille et la concentration des grosses molécules aromatiques, ce qui les conduit à commencer à s'orienter parallèlement les unes aux autres et à précipiter de la phase isotrope sous forme de petites sphères de mésophase. Ces sphérules de mésophase ont été identifiées par Brooks et Taylor. Elles possèdent une anisotropie structurale comme le montre la Figure 9 proposée par White<sup>10</sup>. Les molécules discoïdes sont empilées de façon parallèle et sont orientées perpendiculairement à la surface des sphérules, surface qui délimite la frontière entre la phase isotrope et la phase anisotrope. Lorsque la température de traitement augmente, les sphères de Brooks et Taylor grossissent en taille et coalescent pour conduire à de larges régions anisotropes. Dans cet état, la mésophase est relativement fluide et subit des déformations intenses dues à la nucléation, au grossissement et à la percolation de bulles de gaz résultant des réactions de déshydrogénation. L'élévation ultérieure de la température a pour effet d'augmenter considérablement la viscosité de la mésophase jusqu'à atteindre vers 500 °C un état solide. Au-delà de ce point de durcissement, la poursuite du traitement thermique n'a que peu d'effet sur la microstructure observable au microscope.



**Figure 9 : Structure d'une sphérule de mésophase formée durant la pyrolyse de goudrons ou de brais de pétrole**

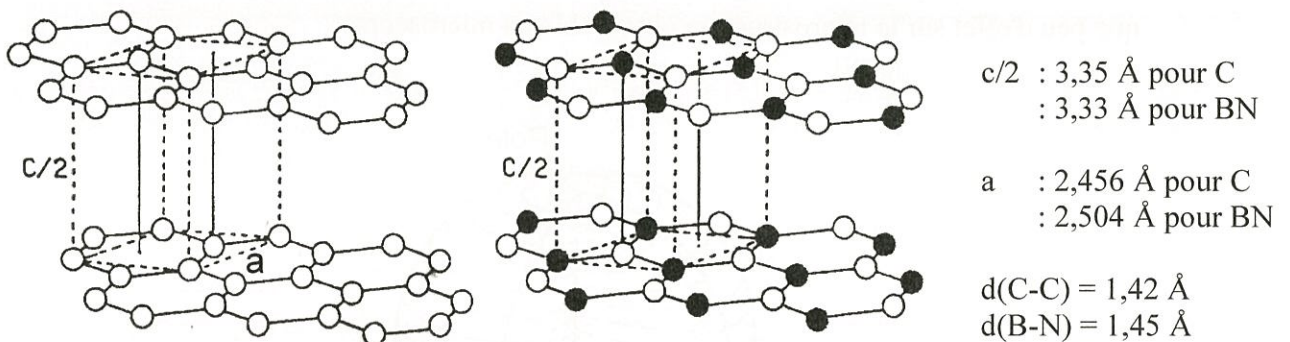
### 1.3. Le nitrure de bore

Le nitrure de bore est utilisé par l'industrie en raison de ses propriétés spécifiques. Ces propriétés s'expliquent en raison de la place du bore et de l'azote dans la classification périodique : situés dans la même période, de part et d'autre du carbone.

	B	C	N
Nombre d'électrons de valence	3	4	5
Rayon de covalence (simples liaisons) (Å)	0,88	0,77	0,70
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,0	2,5	3,0

Les liaisons C - C et B - N sont isoélectroniques ce qui confère au nitrure de bore et aux matériaux constitués de carbone des similarités tout à fait intéressantes. A l'état cristallisé, BN se présente sous trois formes :

- BN- $\alpha$  (hexagonal) comparable au carbone graphitique (Figure 10).
- BN- $\beta$  (de type sphalérite) cubique comparable au diamant
- BN- $\gamma$  (de type wurtzite) hexagonal comparable au "diamant" de type hexagonal.



**Figure 10 : Structure cristalline du carbone graphitique et du nitrure de bore hexagonal**

#### 1.3.1. Principales voies de synthèse

Les méthodes de synthèse impliquaient, à l'origine, l'ammoniac, ou le chlorure d'ammonium pour introduire l'azote, et d'autre part, les halogénures (surtout  $\text{BF}_3$  et  $\text{BCl}_3$ ) ou des composés oxygénés ( $\text{B}_2\text{O}_3$ , acide borique et dérivés) pour introduire le



bore. Par la suite, pour obtenir des matériaux de mise en forme plus aisée, il a été envisagé d'élaborer le nitrure de bore à partir de précurseurs liquides : aminoboranes divers et plus particulièrement la borazine et ses dérivés particulièrement recherchés parce que préfigurant la structure du nitrure de bore  $\alpha$  (hexagonal), pour des applications s'apparentant à celle des carbone-carbone.

Le nitrure de bore est un matériau qui peut être obtenu facilement sous forme de poudre. Il existe actuellement plusieurs méthodes de synthèse mettant en oeuvre des réactifs bon marché<sup>11</sup> comme l'anhydride borique, l'ammoniac ou l'urée. Malheureusement, il n'est pas possible d'utiliser la poudre de nitrure de bore pour produire des fibres ou des films minces et on doit pour ce type d'applications faire appel à un précurseur liquide. Ainsi a-t-il été montré récemment<sup>12</sup> que les polymères contenant du bore et de l'azote constituent une matière première intéressante, à la condition d'avoir un taux de résidu après thermolyse acceptable. La synthèse du nitrure de bore par une voie polymère connaît un certain intérêt depuis les années 1980.

L'une des approches largement explorée par des équipes françaises consiste en la thermolyse de boranes trisubstitués, les substituants contenant de l'azote. Ainsi, des composés tels que le tris(méthylamino)borane<sup>13-16</sup>, le tris(isopropylamino)borane<sup>17</sup> conduisent au nitrure de bore, sous forme de films, de fibres ou bien de matrices. La polymérisation de dérivés de la borazine a amplement été explorée, la borazine, par sa structure, étant un bon précurseur du nitrure de bore. Les principaux dérivés utilisés contiennent des halogènes, des groupes méthyle, des amines ou bien même un carbosilane : ces groupements se substituent totalement ou partiellement aux hydrogènes de la borazine.

Ainsi Narula *et al.*<sup>18,19</sup> ont étudié la polymérisation de la B-trichloroborazine en présence d'un agent pontant : l'hexaméthylidisilazane. Cette étude a ensuite été complétée par d'autres travaux mettant en oeuvre la synthèse en solvant polaire<sup>20-22</sup> ou apolaire<sup>23</sup>. Dans ce dernier cas, les résidus obtenus par thermolyse sous  $\text{NH}_3$  à  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sont constitués par du nitrure de bore turbostratique.

D'autres auteurs ont porté leurs recherches sur de nombreux dérivés de la borazine<sup>24-29</sup> mettant en jeu des groupes phényle, amino et silyle.



Une céramique B-N-C a par ailleurs été synthétisée en mélangeant une poudre commerciale de BN avec un agent liant. Ce dernier a été obtenu en faisant réagir la B-trichloroborazine sur le bis(triméthylsilyl)acétylène<sup>30</sup>.

D'autre part, il est possible d'élaborer un polymère contenant un taux de carbone contrôlable<sup>31</sup>. Ainsi la polymérisation de B-alcénylborazine, obtenu par addition d'un alcyne sur la borazine en présence d'un catalyseur<sup>32</sup>, conduit à un polymère linéaire où les cycles boraziniques sont pendants sur la chaîne carbonée. Dans le cas où l'alcyne est l'acétylène (donnant par addition la vinylborazine), la thermolyse sous ammoniac permet l'élimination de la quasi totalité du carbone sous forme de méthane<sup>33,34</sup>. Il existe aussi des polymères à chaînes linéaires comprenant l'enchaînement Si-N<sup>35</sup> ou B-N<sup>36</sup>, mais leur thermolyse ne conduit pas au nitrure de bore.

Une équipe japonaise a proposé une autre approche consistant en la co-condensation de la B-tris(méthylamino)borazine en présence de laurylamine<sup>37,38</sup> (1-aminododécane). Elle a aussi étudié sa condensation en solution au reflux du chlorobenzène<sup>39</sup>. En faisant subir aux polymères obtenus une thermolyse à 1000 °C sous NH<sub>3</sub>, suivie d'une pyrolyse à 1800 °C sous N<sub>2</sub>, les auteurs ont réussi à obtenir un BN exempt de carbone.

Pourtant, la façon qui semble la plus simple pour synthétiser un polymère exempt de carbone, silicium, oxygène et autres impuretés, est de prendre comme réactifs des molécules ne contenant que du bore et de l'azote. Ainsi, le complexe ammoniac-borane (H<sub>3</sub>B←NH<sub>3</sub>) et la borazine semblent-ils être deux excellents candidats. Hirano<sup>40</sup> a montré que la thermolyse de la borazine sous pression constante (P = 100MPa) conduisait à un BN amorphe, quelles que soient les températures de thermolyse (250 °C et 700 °C). Le matériau obtenu à 700 °C est formé de grains présentant des zones à structure hexagonale dont la taille croît avec la durée du palier.

Par ailleurs, Fazen *et al.*<sup>41-43</sup> ont envisagé la polymérisation de la borazine dans un autoclave, tout en relâchant régulièrement la pression. Ils obtinrent un produit, le poly(borazylène), constitué d'enchaînements linéaires de molécules de borazine et de formule (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>.

C'est Economy et ses collaborateurs, qui les premiers, eurent l'idée de laisser croître la pression au sein du réacteur lors de la polymérisation de la borazine. Ils ont montré par spectrométrie de masse que le polymère ainsi obtenu et nommé

poly(borazylène) était constitué de nombreuses molécules différentes contenant des cycles condensés<sup>44,45</sup>. De plus, ce poly(borazylène), présentait en microscopie optique des zones anisotropes caractéristiques d'un état cristal liquide. Ils ont aussi montré que le degré d'anisotropie augmentait, soit en faisant subir un traitement thermique avec l'adjonction d'une pression mécanique, soit en stockant le polymère obtenu pendant plusieurs semaines au réfrigérateur. Ce poly(borazylène) a été utilisé comme précurseur de matrice BN<sup>46-50</sup> pour conduire à des composites C/BN et SiC/BN, ainsi que pour former des films minces sur substrat en silicium<sup>51</sup>. La résistance du nitrure de bore vis à vis de l'oxydation en température est meilleure que celle du carbone. Ainsi, est-il possible de protéger des composites par un revêtement de BN, à l'aide de poly(borazylène)<sup>52,53</sup>. Ce terme, poly(borazylène), a été employé certainement un peu abusivement par Economy *et al.* En effet, il décrit très bien la structure du polymère obtenu par Fazen *et al.*  $(B_3N_3H_4)_x$  en tant qu'enchaînement de monomères boraziniques. Mais il n'est pas adapté à la description d'un polymère contenant des cycles condensés. Aussi, dans la présente étude le terme de borazine polycondensée (BPC) sera alternativement utilisé, car décrivant mieux la structure dudit polymère.

Toutefois, ce précurseur ne semble pas posséder les propriétés physico-chimiques requises pour élaborer des monofilaments. Pour cela, Sneddon *et al.*<sup>54-56</sup> ont dû modifier le "poly(borazylène)" en le faisant réagir avec la dipentylamine. Cette dernière se substitue aux hydrogènes périphériques des oligomères constituant le poly(borazylène), rendant le nouveau polymère (le DPAPB) soluble dans la majorité des solvants organiques. De plus, contrairement au poly(borazylène), un traitement thermique à des températures allant jusqu'à 100 °C a pour effet de ramollir le DPAPB, améliorant ainsi son aptitude au filage.

### 1.3.2. Applications

Plus onéreux que les carbones, les matériaux à base de nitrure de bore ont néanmoins reçu - ou sont susceptibles de recevoir – certaines applications sous forme de B-N seul ou, plus souvent dans des matériaux composites (additifs, **fibres**, revêtements, liants ou matrices). Ces applications reposent sur certaines propriétés intrinsèques du nitrure de bore : bonnes propriétés thermomécaniques, très grande dureté (forme  $\beta$  ou  $\gamma$ ), résistance élevée à la corrosion et relativement bonne à l'oxydation (protection par  $B_2O_3$ ), propriétés électriques, conductivité thermique anisotrope.



Les principales applications se situent dans le domaine aéronautique et spatial, mais aussi dans les outils de coupe (forme  $\beta$ ), les roulements à bille, comme liant ou comme charge dans des résines ou polymères particuliers, comme isolants dans certains transformateurs (forme  $\alpha$ )... La liste des applications réelles ou potentielles des matériaux contenant du nitrure de bore ne se limite pas à celles qui viennent d'être mentionnées, on pourrait y ajouter, par exemple, les radars (fenêtres IR), des revêtements d'électrodes et, même certaines compositions d'huiles pour moteurs (propriétés lubrifiantes de la forme  $\alpha$ )



#### **1.4. Objectifs**

Le présent travail avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de précurseurs mésophasiques de nitrure de bore qui pourraient être utilisés – par référence aux travaux antérieurs conduits sur la mésophase de carbone- pour la réalisation, par la voie liquide, de fibres, d'interphases ou de matrices de nitrure de bore.

Dans un premier temps, une étude des interactions entre molécules planes à base de carbone et d'autres à base de bore et d'azote est décrite. Cette partie a pour but de mieux appréhender l'intensité des forces interagissant entre molécules d'une même famille, et de comparer, par rapport au carbone, l'aptitude du nitrure de bore au clivage, i.e. à être utilisé comme déviateur de fissures donc comme interphase dans les CMCs.

De par sa structure, la borazine (surnommée « benzène minéral ») paraissait un produit de départ de choix pour atteindre le but fixé et cela d'autant plus qu'Economy *et al.*, avaient évoqué la formation d'un précurseur mésogène de BN à partir de la borazine. Le travail rapporté dans le chapitre 3 concerne nos recherches sur l'élaboration de précurseurs mésophasiques de BN obtenus à partir de la borazine (que nous avons dû préparer puisqu'elle n'est plus commercialisée) ou du complexe  $H_3B \leftarrow NH_3$  commercial. Le chapitre 4 est ensuite consacré à l'exaltation du caractère mésophasique des poly(borazylènes) préparés et l'étude de ces précurseurs, en microscopie optique notamment.

Enfin, la transformation des précurseurs mésophasiques en nitrure de bore est abordée au chapitre 5 et leurs potentialités dans la réalisation de certains matériaux (interphases par exemple) est envisagée.



## Bibliographie

- <sup>1</sup> Naslain R., "Introduction aux Matériaux Composites", Naslain Ed., *coédition CNRS/IMC*, **1985**
- <sup>2</sup> Naslain R., "The Concept of Layered Interphases In SiC/SiC", High Temperature Ceramic-Matrix Composites II : Manufacturing and Materials Development (Evans A.G. and Naslain R., Eds.), *Ceram. Trans.*, 58, **1995**, 23-39
- <sup>3</sup> Droillard C., "Elaboration et Caractérisation de Composites à Matrice SiC et à Interphases Séquencées C/SiC", *Thèse de doctorat*, n° d'ordre 913, Université Bordeaux 1, **1993**
- <sup>4</sup> Pluvinage P., "Etude Expérimentale et Simulation Numérique du Comportement Mécanique de Matériaux Composites SiC/SiC. Influence des Paramètres de Stratification et d'élaboration", *Thèse de doctorat*, n° d'ordre 584, Université Bordeaux 1, **1991**
- <sup>5</sup> Hindmarsh P., Watson M.J., Hird M., Goodby J.W., *J. Mater. Chem.*, 5, **1995**, 2111
- <sup>6</sup> De Gennes P.G., Prost J., "The Physics of Liquid Crystals", International Series of Monographs on Physics-83, Clarendon Press, Oxford, **1993**
- <sup>7</sup> Zimmer J.E., White J.L., "Disclination Structures in the Carbonaceous Mesophase", *Adv. Liq. Cryst.*, 5, **1982**, 157-213
- <sup>8</sup> Brooks J.D., Taylor G.H., "Formation of Graphitizing Carbons from the Liquid Phase", *Nature*, 206, **1965**, 697-699
- <sup>9</sup> Brooks J.D., Taylor G.H., "The Formation of Some Graphitizing Carbons", *Chem. Phys. Carbon*, 4, **1968**, 243-286
- <sup>10</sup> White J.L., "The Formation of Microstructure in Graphitizable Materials", *Progress In Solid-State Chemistry*, 9, **1975**, 59-104
- <sup>11</sup> Lipp A., Schwetz K.A., Hunold K., "Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", *J. European Ceram. Soc.*, 5, **1989**, 3-9
- <sup>12</sup> Chan V.Z-H, Rothman J.B., Palladino P., Sneddon L.G., Composto R.J., "Characterization of Boron Nitride Thin Films Prepared from a Polymer Precursor", *J. Mater. Res.*, 11, **1996**, 373-380
- <sup>13</sup> Bonnetot B., Atchekzai J., Frange B., Guilhon F., Mongeot H., "Boron Nitride Synthesis from Aminoboranes and Aminoborazines Mixture", *Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, Tsukuba, 1993, JJAP Series 10, **1994**, 178-179
- <sup>14</sup> Bonnetot B., Guilhon F., Viala J.C., Mongeot H., "Boron Nitride Matrices and Coatings Obtained from Tris(Methylamino)Borane. Application to the Protection of Graphite Against Oxidation", *Chem. Mater.*, 7, **1995**, 299-303
- <sup>15</sup> Doche C., Guilhon F., Bonnetot B., Thevenot F., Mongeot H., "Elaboration and Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN Composites from Tris(Methylamino)Borane As a Boron Nitride Precursor", *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, **1995**, 847-850
- <sup>16</sup> Cornu D., Miele P., Faure R., Bonnetot B., Mongeot H., Bouix J., "Conversion of B(NHCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Into Boron Nitride and Polyborazine Fibres and Tubular BN Structures Derived Therefrom", *J. Mater. Chem.*, 9, **1999**, 757-761



<sup>17</sup> Guillon F., Bonnetot B., Cornu D., Mongeot H., "Conversion of Tris(Isopropylamino)Borane to Polyborazines. Thermal Degradation to Boron Nitride", *Polyhedron*, 15, **1996**, 851-859

<sup>18</sup> Narula C.K., Paine R.T., Schaeffer R., "Precursors to Boron-Nitrogen Macromolecules and Ceramics", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73, **1986**, 383-388

<sup>19</sup> Narula C.K., Schaeffer R., Paine R.T., "Synthesis of Boron Nitride Ceramics from Poly(Borazinyllamine) Precursors", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, **1987**, 5556-5557

<sup>20</sup> Rye R.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Chemical Reactions During the Thermal Processing of Borazene Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, **1990**, 1409-1412

<sup>21</sup> Rye R.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Chemical Reactions During the Thermal Processing of Borazene Polymers", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180, **1990**, 1041-1046

<sup>22</sup> Rye R.R., Tallant D.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Mechanistic Studies of the Conversion of Borazine Polymers To Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 286-293

<sup>23</sup> Paciorek K.J.L., Masuda S.R., Kratzer R.H., "Processible Precursor For Boron Nitride Coatings and Matrices", *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 88-91

<sup>24</sup> Narula C.K., Schaeffer R., Datye A.K., Borek T.T., Rapko B.M., Paine R.T., "Synthesis of Boron Nitride Ceramics from Oligomeric Precursors Derived from 2-(Dimethylamino)-4,6-Dichloroborazine", *Chem. Mater.*, 2, **1990**, 384-389

<sup>25</sup> Narula C.K., Paine R.T., Schaeffer R., "Precursors To Nonoxide Macromolecules and Ceramics", *Inorganic and Organometallic Polymers Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 360, **1988**, 378-384

<sup>26</sup> Narula C.K., Schaeffer R., Datye A., Paine R.T., "Synthesis of Boron Nitride Ceramics from 2,4,6-Triaminoborazine", *Inorg. Chem.*, 28, **1989**, 4053-4055

<sup>27</sup> Paciorek K.J.L., Krone-Schmidt W., Harris D.H., Kratzer R.H., Wynne K.J., "Boron Nitride and Its Precursors", *Inorganic and Organometallic Polymers Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 360, **1988**, 392-406

<sup>28</sup> Narula C.K., Lindquist D.A., Fan M., Borek T.T., Duesler E.N., Datye A.K., Schaeffer R., Paine R.T., "Models and Polyborazine Precursors For Boron Nitride Ceramics", *Chem. Mater.*, 2, **1990**, 377-384

<sup>29</sup> Paciorek K.J.L., Harris D.H., Kratzer R.H., "Boron-Nitrogen Polymers. Mechanistic Studies of Borazine Polymers", *J. Polymer Sci.*, 24, **1986**, 173-185

<sup>30</sup> Maya L., Angelini P., "Preparation and Use of A Boron Nitride Precursor as Binder for the Densification of Boron Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, **1990**, 297-302

<sup>31</sup> Lynch T., Sneddon L.G., "Transition-Metal-Promoted Reactions of Boron Hydrides. Syntheses, Polymerisations and Ceramic Conversion Reactions of B-Alkenylborazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **1989**, 6201-6209

<sup>32</sup> Lynch T., Sneddon L.G., "Transition-Metal-Promoted Reactions of Boron Hydrides. Rhodium-Catalysed Syntheses of B-Alkenylborazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, **1987**, 5867-5870

<sup>33</sup> Sneddon L.G., Mirabelli M.G.L., Lynch A.T., Fazen P.J., Su K., Beck J.S., "Polymeric Precursors To Boron Based Ceramics", *Pure Appl. Chem.*, 63, **1991**, 407-410



- <sup>34</sup> Sneddon L.G., Su K., Fazen P.J., Lynch A.T., Remsen E.E., Beck J.S., "Polymeric Precursors to Boron Nitride Ceramics", *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, **1991**, 199-208
- <sup>35</sup> Su K., Remsen E.E., Zank G.A., Sneddon L.G., "Synthesis, Characterization and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-Modified Hydridopolysilazanes", *Polymer Preprints*, 34, **1993**, 334-335
- <sup>36</sup> Shaw S.Y., Dubois D.A., Neilson R.H., "Boron-Nitrogen Polymer Precursors", *Inorganic and Organometallic Polymers Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 360, **1988**, 385-391
- <sup>37</sup> Kimura Y., Hayashi N., Yamane H., Kitao T., "High-Performance Boron Nitride Fibers from Poly(Borazine) Preceramics", *Proc. 1st Japan International Sampe Symposium*, **1989**, 906-911
- <sup>38</sup> Kimura Y., Kubo Y., Hayashi N., "High-Performance Boron-Nitride Fibers from Poly(Borazine) Preceramics", *Comp. Sci. Technol.*, 51, **1994**, 173-179
- <sup>39</sup> Kimura Y., Kubo Y., "Synthesis and Preceramics Applications of Poly(Aminoborazinyls)", *Inorganic and Organometallic Polymers II*, **1994**, 375-388
- <sup>40</sup> Hirano S.I., Yogo T., Asasda S., Naka S., "Synthesis of Amorphous Boron Nitride by Pressure Pyrolysis of Borazine", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, **1989**, 66-70
- <sup>41</sup> Sneddon L.G., Beck J.S., Fazen P.J., "Direct Thermal Synthesis in the Absence of Catalyst, and Ceramic Applications of Poly(Borazylenes)", *Brevet Américain* 5 502 142, **1996**
- <sup>42</sup> Fazen P.J., Remsen E.E., Beck J.S., Carroll P.J., Mcghie A.R., Sneddon L.G., "Synthesis, Properties, and Ceramic Conversion Reactions of Polyborazylene. A High-Yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 7, **1995**, 1942-1956
- <sup>43</sup> Fazen P.J., Beck J.S., Lynch A.T., Remsen E.E., Sneddon L.G., "Thermally Induced Borazine Dehydropolymerization Reactions. Synthesis and Ceramic Conversion Reactions of a New High-Yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 2, **1990**, 96-97
- <sup>44</sup> Cofer C.G., Kim D., Economy J., "Formation of an Ordered Boron Nitride Matrix for Fiber Reinforced Composites", *Ceram. Trans.*, 46, **1994**, 189-197
- <sup>45</sup> Kim D., Economy J., "Occurrence of Liquid Crystallinity in a Borazine Polymer", *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 395-400
- <sup>46</sup> Cofer C.G., Economy J., Xu Y., Zangvil A., Lara-Curzio E., Ferber M. K., More K. L., "Characterization of Fiber/Matrix Interfaces in Composites With a Boron Nitride Matrix", *Comp. Sci. Technol.*, 56, **1996**, 967-975
- <sup>47</sup> Economy J., Dong-Pyo K., "Borazine Oligomers and Composite Materials Including Boron Nitride and Methods of Making the Same", *Brevet Américain* 5 399 377, **1995**
- <sup>48</sup> Kim D., Cofer C.G., Economy J., "Fabrication and Properties of Ceramics Composites With Boron Nitride Matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, **1995**, 1546-1552
- <sup>49</sup> Cofer C., Saak A., Economy J., "Carbon/Boron Nitride Composites: An Alternative to Carbon/Carbon", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **1995**, 663-671

<sup>50</sup> Kim D., Economy J., "Fabrication of Oxidation-Resistant Carbon Fiber / Boron Nitride Matrix Composites", *Chem. Mater.*, 5, **1993**, 1216-1220

<sup>51</sup> Chan V.Z-H, Rothman J.B., Palladino P., Sneddon L.G., Composto R.J., "Characterization of Boron Nitride Thin Films Prepared from a Polymer Precursor", *J. Mater. Res.*, 11, **1996**, 373-380

<sup>52</sup> Cofer C.G., Economy J., "Oxidative and Hydrolytic Stability of Boron Nitride. A New Approach to Improving the Oxidation Resistance of Carbonaceous Structures", *Carbon*, 33, **1995**, 389-395

<sup>53</sup> Kim D.P., Park H.D., Lee J.D., "Improvement of Oxidation Resistance by Coating on C/BN Composites", *Korean J. Ceram.*, 1, **1995**, 155-159

<sup>54</sup> Wideman T., Fazen P.J., Su K., Remsen E.E., Zank G.A., Sneddon L.G., "Second-Generation Polymeric Precursors for BN and SiNCB Ceramic Materials", *Appl. Organometal. Chem.*, 12, **1998**, 681-693

<sup>55</sup> Wideman, T., Remsen, E., Cortez, E., Chlanda, V., Sneddon, L., "Amine-Modified Polyborazylenes : Second-Generation Precursors to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 10, **1998**, 412-421

<sup>56</sup> Wideman T., Sneddon L.G., "Dipentylamine-Modified Polyborazylene : A New, Melt-Spinnable Polymeric Precursor to Boron Nitride Ceramic Fibers", *Chem. Mater.*, 8, **1996**, 3-5





---

**Comparaison entre le graphite et BN-hexagonal  
par une approche de type cluster**





<b>2. COMPARAISON ENTRE LE GRAPHITE ET BN-HEXAGONAL PAR UNE APPROCHE DE TYPE CLUSTER</b>	<b>31</b>
<b>2.1. POSITION DE L'ETUDE - INTRODUCTION</b>	<b>31</b>
<b>2.2. METHODOLOGIE</b>	<b>32</b>
2.2.1. APPROCHE DE TYPE CLUSTER	32
2.2.2. CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL QUANTIQUE	33
2.2.3. LES MOLECULES MODELES	33
2.2.4. DEFINITIONS	34
<b>2.3. RESULTATS</b>	<b>39</b>
2.3.1. STRUCTURE DES MONOMERES	39
2.3.1.1. Le benzène et la borazine : n=1	39
2.3.1.2. Monomères de carbone et de BN avec n = 2	42
2.3.1.3. Monomères de carbone et de BN avec n = 3	44
2.3.1.4. Les ovalènes de carbone et de nitrure de bore.	46
2.3.2. OPTIMISATION DES INTERACTIONS ENTRE MONOMERES	48
2.3.2.1. Clusters à 2 couches (dimères)	48
2.3.2.2. Clusters à 4 couches (tétramères)	52
2.3.3. EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DE LA DISTANCE INTERPLANAIRE	54
2.3.3.1. Dimères	54
2.3.3.2. Tétramères	54
2.3.3.3. Extrapolation du potentiel	57
2.3.4. COMPARAISON DES INTERACTIONS INTERPLANAIRES ENTRE C ET BN	59
<b>2.4. CONCLUSIONS</b>	<b>64</b>





## 2. Comparaison entre le graphite et BN-hexagonal par une approche de type cluster

### 2.1. Position de l'étude - Introduction

Dans un matériau composite, lorsque l'interphase entre fibre et matrice est constituée de pyrocarbone (PyC), celle-ci est généralement déposée sur les fibres par voie gazeuse à l'aide d'alcènes ou d'alcènes de faibles masses molaires. Toutefois, la réactivité en phase gazeuse des divers précurseurs du pyrocarbone est encore mal connue. Ces précurseurs peuvent, suivant les conditions de CVD (chemical vapour deposition) ou de CVI (chemical vapour infiltration), réagir entre eux à l'état gazeux, et conduire à des molécules polycycliques de type HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les conditions effectives de dépôt sont alors modifiées, en raison d'interactions de nature différente entre la surface du substrat et les macromolécules.

Le nitrure de bore hexagonal a également été proposé comme matériau d'interphase sur la base de sa structure cristalline en feuillets (très proche de celle du graphite) et de sa résistance à l'oxydation. L'oxydation de BN-hex débute vers 850°C (contre 450°C pour le carbone) et conduit à un oxyde,  $B_2O_3$ , qui reste sous forme condensée jusque vers 1100°C (alors que les oxydes de carbone sont gazeux). Il est implicitement admis que BN-hex est susceptible de dévier par clivage les fissures matricielles, e.g. dans un composite SiC/SiC, tout en présentant une meilleure tenue en environnement oxydant que le pyrocarbone. Toutefois, cette aptitude que pourrait avoir BN-hex à dévier *en son sein* les fissures matricielles n'a jamais jusqu'ici été formellement établie<sup>1,2</sup>. Dans les faits, la déviation des fissures matricielles se produit plutôt à l'interface entre la fibre et l'interphase de BN ou/et entre cette dernière et la matrice. De plus, la CVD/CVI de BN-hex fait plutôt appel à des précurseurs du type  $BX_3-NH_3$  (avec  $X=F, Cl, Br$ ) qu'à des espèces homologues des hydrocarbures (comme par exemple  $B_2H_6$ , en raison de l'instabilité des boranes). Il en résulte qu'une comparaison approfondie des mécanismes de dépôt du pyrocarbone et de BN-hex à partir de précurseurs *homologues*, n'a jamais été effectuée à notre connaissance.

La présente étude a été guidée par le souci de comparer les interactions intermoléculaires existant entre espèces polycycliques hydrocarbonées (HAP), d'une part, et entre leurs homologues à base d'azote et de bore, d'autre part. L'hypothèse a été faite qu'une telle approche pouvait donner des indications sur le comportement en phase

gazeuse de ces espèces ainsi que sur l'aptitude d'un empilement de deux molécules de ce type à se cliver parallèlement aux feuillets. Par extrapolation à des espèces comportant un nombre de cycles de plus en plus grand, il pourrait être possible de comparer l'aptitude respective du pyrocarbone et du nitrure de bore (qui peuvent être regardés en première approximation comme des solides macromoléculaires bidimensionnels à réseau hexagonal plan) à jouer le rôle de matériau d'interphase, i.e. de déviateur des fissures matricielles.

Certains auteurs ont déjà conduit des études théoriques sur des molécules carbonées<sup>3-7</sup> polycycliques ou aliphatiques et ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas du nitrure de bore<sup>8,9</sup>, les auteurs antérieurs n'ont jamais empilé plus de trois couches pour rendre compte par extrapolation des propriétés du solide. A ce jour, il n'existe pas à notre connaissance de travaux permettant de comparer les interactions interplanaires entre les HAP et leurs homologues à base de nitrure de bore.

D'autres auteurs ont récemment déduit certaines propriétés du nitrure de bore par simulation en prenant comme base d'étude un feuillet cristallin<sup>10,11</sup>. Une autre approche a aussi été envisagée en étudiant le solide de carbone<sup>12</sup> et de nitrure de bore<sup>13-16</sup>. Il s'avère que les constantes élastiques du nitrure de bore seraient plus faibles que celles du graphite<sup>17</sup>.

## 2.2. Méthodologie

### 2.2.1. Approche de type cluster

Il existe plusieurs approches théoriques possibles, i.e. l'étude de systèmes infinis et l'étude à partir d'agrégats ou de clusters. Sur la base d'une recherche antérieure menée au Laboratoire à l'aide de calculs semi-empiriques sur la croissance de SiC<sup>18</sup> par CVD et compte tenu de travaux conduits sur des clusters<sup>8,9</sup>, une étude a été développée<sup>i</sup> dans un premier temps, sur *clusters hydrogénés* de nitrure de bore et de carbone polycycliques hexagonaux plans. L'idée était de simuler l'éloignement et le rapprochement des feuillets en suivant les variations de l'énergie potentielle d'un système moléculaire dont le seul degré de liberté est la distance entre les molécules. La notion de feuillet atomique est atteinte par extrapolation sur une série de clusters de

---

<sup>i</sup> En collaboration avec L. Ducasse du LPCM, UB1



taille croissante. Ultérieurement<sup>ii</sup>, des études sur le solide ont été entreprises, par une approche prenant en compte de nouveaux paramètres propres au solide.

### 2.2.2. Choix de la méthode de calcul quantique

Afin de traiter le comportement de ces clusters, deux types de méthode sont disponibles. La DFT (Density Functional Theory) qui optimise la densité électronique afin de calculer l'énergie d'échange et de corrélation, mais qui surestime légèrement la corrélation électronique. Une autre approche de type Hartree-Fock, où il n'existe pas de prise en compte des électrons de spins opposés, a l'avantage de simplifier et accélérer les calculs. Il est alors possible d'utiliser, pour modéliser les orbitales atomiques, une base de fonctions mathématiques (méthode de type Ab-Initio). Mais il est aussi possible d'utiliser une méthode de type semi-empirique, où certains termes de l'hamiltonien sont déjà paramétrés. Ce type de méthode peut donner des écarts par rapport aux résultats expérimentaux, mais ceux-ci sont généralement plus faibles que dans le cas des résultats obtenus avec les méthodes de type Ab-Initio.

La méthode utilisée ici est de type semi-empirique. Le calcul de l'énergie totale du système est effectué au niveau Hartree-Fock à l'aide du logiciel d'optimisation de structure AMPAC<sup>iii</sup> qui est à ce jour le programme le plus évolué en approche semi-empirique et pour le calcul de l'hamiltonien AM1<sup>iv</sup> (A : Austin (Texas), M : Molecular). Cet hamiltonien, semi-empirique, est basé sur l'approximation principale de "Neglect of Diatomic Differential Overlap" (NDDO) qui néglige tous les produits entre fonctions de base dépendant des coordonnées d'un électron, lorsque ces fonctions sont localisées sur des atomes différents. La version utilisée du logiciel AMPAC permet de prendre en compte jusqu'à 200 orbitales de type s et 200 orbitales de type p. Compte tenu de cette limitation, il n'est pas possible de gérer plus de 66 atomes de bore, de carbone ou d'azote par cluster.

### 2.2.3. Les molécules modèles

Ainsi, dans le cas d'un cluster carboné bi-couche, chaque molécule hydrocarbonée ne peut contenir plus de 33 atomes de carbone. De même avec les clusters à 4 couches, le nombre maximum d'atomes de carbone par couche est limité à

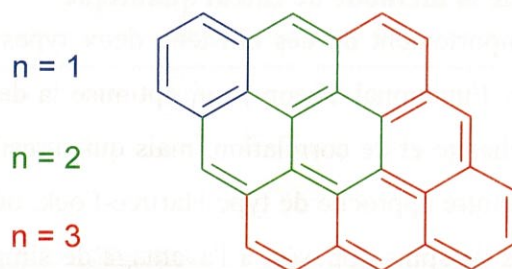
---

<sup>ii</sup> En collaboration avec A. Villesuzanne de l'ICMCB, UB1

<sup>iii</sup> AMPAC 5.0, © 1994, Semichem, 7128 Summit, Shawnee, KS 66216 (USA)

<sup>iv</sup> JJP Stewart, *Rev. Comput. Chem.*, 1, 1990, 45

16. Une série de monomères modèles plans à cycles hexagonaux carbonés a alors été étudiée. Cette série est basée sur l'accroissement du nombre de cycles condensés constituant le noyau plan de chaque monomère (Figure 1).

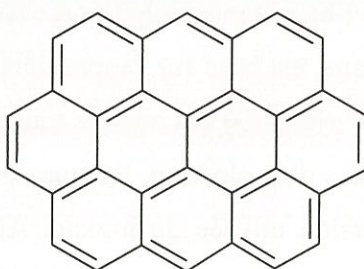


**Figure 1 : Molécules modèles carbonées**

Les nombres d'atomes de carbone ( $N_C$ ) et d'hydrogène ( $N_H$ ) de chaque molécule sont fonctions du numéro dans la série : n (Tableau 1).

$$N_C = 2n(n+2) \quad N_H = 2(2n+1)$$

De plus, un quatrième monomère carboné a été étudiée (ainsi que son homologue à base de BN); l'ovalène (Figure 2) afin de compléter cette série avec un quatrième point.



**Figure 2 : Ovalène  $C_{32}H_{14}$**

Cette molécule, bien que s'écartant de la série prédéfinie, est la plus grosse molécule de type HAP pouvant être abordée dans cette étude. Elle comporte 32 atomes de carbone.

#### 2.2.4. Définitions

Les monomères et les clusters seront nommés  $C_{n,x}$  pour les carbonés, et  $B_{n,x}$  pour ceux à base de BN, où n est le numéro dans la série et x représente le nombre de monomères (ou de couches) constituant le cluster étudié. Par ailleurs, l'ovalène, qui

n'appartient pas à la série comme cela a déjà été souligné, et les clusters associés seront nommés ovCx et leurs homologues à base de BN, ovBNx.

Référence	n	N <sub>C</sub>	N <sub>H</sub>	$\frac{N_H}{N_C}$
C111	1	6	6	1
C221	2	16	10	0,625
C331	3	30	14	0,467
OvC1	-	32	14	0,437

**Tableau 1 : Caractéristiques des monomères carbonés**

Compte tenu des caractéristiques des molécules ci-dessus, les clusters étudiés, sont :

- les clusters à deux couches (x=2) :

C112	BN112
C222	BN222
C332	BN332
ovC2	ovBN2

- les clusters à quatre couches (x=4) :

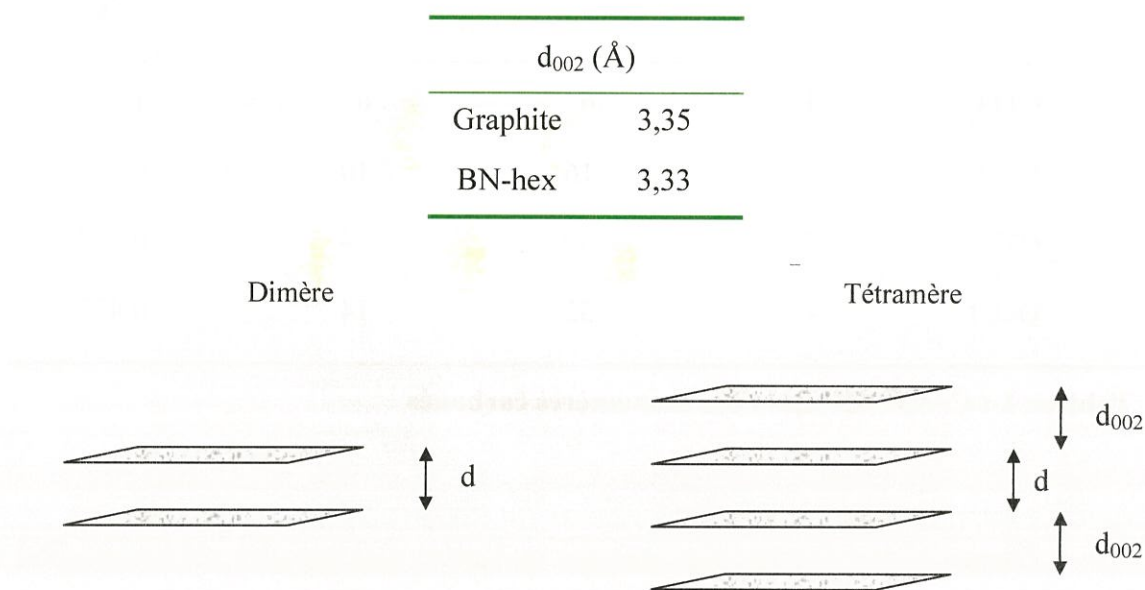
C114	BN114
C224	BN224

Ces molécules étant disposées parallèlement, afin de comparer l'intensité des forces s'exerçant entre monomères hydrocarbonés avec celles existant entre leurs homologues à base de nitrure de bore, et donc leur aptitude respective au clivage, on a étudié l'évolution de l'énergie du système en fonction de la distance séparant les plans, notée d.



L'empilement des monomères a été effectué en respectant l'ordre présent dans la structure cristalline correspondante (Figure 4), c'est à dire en conformation *décalée* pour le graphite et *éclipsée* pour le nitrure de bore.

Dans le cas des clusters à quatre couches, seule la variation de la distance  $d$ , située entre le 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> plan, a été étudiée. Les deux autres distances interplanaires ont été fixées à la valeur correspondant à la distance  $d_{002}$  de la structure cristalline (Figure 3).



**Figure 3 : Représentation des clusters étudiés**

Ainsi, pour les systèmes à deux ou à quatre couches, l'évolution de l'énergie ( $W$ ) des clusters, pourra être suivie. Cette énergie ramenée à une paire d'atome (C-C ou B-N), notée  $W_p$ , peut être décomposée en deux contributions : d'une part, l'énergie due au réseau de carbone (ou de nitrure de bore) notée  $W_\infty$  et, d'autre part, celle due à la contribution des atomes d'hydrogène périphériques, notée  $W_H$ .

$$W_p = W_\infty + W_H$$

$$\text{soit } W_{\infty} = W_p - W_H \quad \text{avec } \left\{ \begin{array}{l} W_p = \frac{W}{\frac{N_c}{2} \cdot x} \\ W_H = K \cdot \frac{N_H}{N_c} = K \frac{(2n+1)}{n \cdot (n+2)} \end{array} \right.$$

où  $x$  est le nombre de couches, et  $n$  le numéro dans la série. Ainsi, la contribution liée aux atomes d'hydrogène ( $W_H$ ) est modulée par le rapport  $\frac{N_H}{N_c}$ , où  $K$  est une constante de proportionnalité.

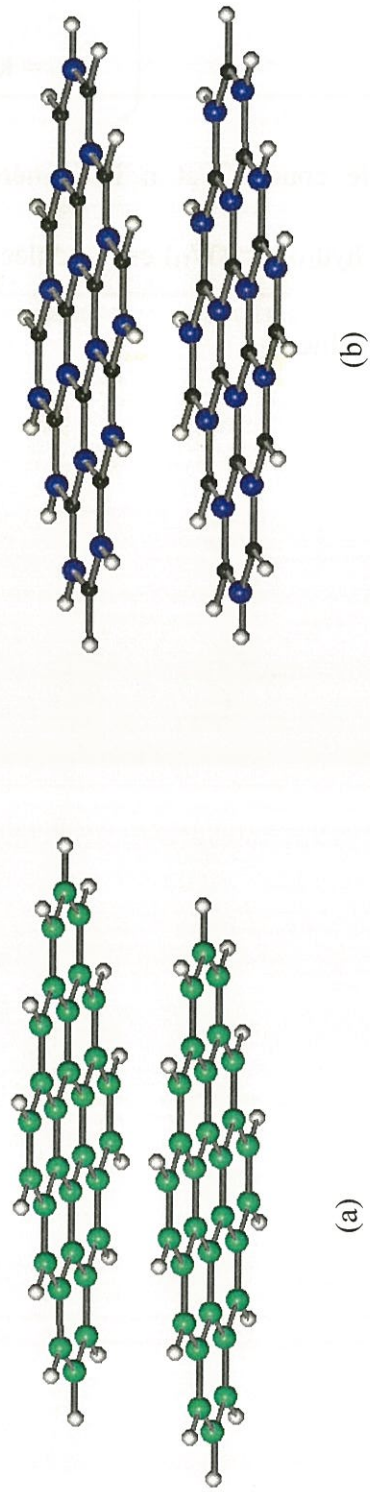


Figure 4 : Dimère carboné (a) et dimère de nitrure de bore (b)



## 2.3. Résultats

### 2.3.1. Structure des monomères

#### 2.3.1.1. Le benzène et la borazine : $n=1$

La structure du benzène après optimisation de sa géométrie est plane, de symétrie  $D_{6h}$  et ne présente pas de moment dipolaire. Les angles (C-C-C) et (H-C-C) sont égaux à  $120^\circ$ . Les longueurs de liaison sont :

$$- d(\text{C-C}) = 1,395 \text{ \AA}$$

$$- d(\text{C-H}) = 1,100 \text{ \AA}$$

Les atomes de carbone ont une charge partielle négative (-0,13) tandis que ceux d'hydrogène ont une charge partielle positive et égale à +0,13 (Figure 5.a).

La symétrie de la molécule de benzène et la longueur de la liaison C-C sont en bon accord avec les données établies à partir de la structure à l'état cristallin. Toutefois, les résultats issus des techniques de diffraction (X ou neutrons) sont moyennés dans le temps et l'espace et sont aussi compatibles avec une symétrie de type  $D_{3h}^{19}$ , qui correspondrait à la forme décrite par Kekulé avec une alternance de simple et double liaison. Cependant, il est généralement admis que toutes les liaisons C-C sont équivalentes et ont une longueur de :

$$- d(\text{C-C}) = 1,392 \text{ \AA} \text{ (diffraction X à 270 K)}$$

$$- d(\text{C-C}) = 1,398 \text{ \AA} \text{ (diffraction de neutrons à 138 K)}$$

La borazine a une symétrie de type  $D_{3h}$  et ne possède pas de moment dipolaire. Les longueurs des liaisons B-N sont toutes égales, par contre les longueurs des liaisons B-H et N-H diffèrent:

$$- d(\text{B-N}) = 1,399 \text{ \AA}$$

$$- d(\text{B-H}) = 1,205 \text{ \AA}$$

$$- d(\text{N-H}) = 0,977 \text{ \AA}$$

Bien que les longueurs B-N soient toutes identiques, il n'en est pas de même pour la valeur des angles. En effet, on note un angle plus fermé à un sommet de cycle comportant

un atome d'azote qu'à un sommet de cycle occupé par un atome de bore : (B-N-B) = 118,9° et (N-B-N) = 121,1°. De même, les angles des liaisons formés avec les atomes d'hydrogène ne sont pas tous identiques dans la molécule. Ils varient entre 120,6° pour (H-N-B) et 119,4° pour (H-B-N). Par contre, les charges atomiques sont réparties beaucoup plus symétriquement sur la molécule. On observe un excès d'électron sur les atomes d'azote (-0,35) et un déficit sur les atomes de bore (+0,14). Les atomes d'hydrogène, suivant le type d'atomes avec lesquels ils sont liés, ne possèdent pas la même charge. Ainsi, une liaison avec un atome d'azote entraîne un déficit de charge sur l'hydrogène (+0,22), tandis qu'une liaison avec un atome de bore fait apparaître un excès de charge (-0,01).

La structure de la borazine telle qu'elle a été optimisée ici est relativement éloignée de celle qui a été observée en 1994 par diffraction X de l'état cristallisé<sup>27</sup>. Les longueurs des liaisons B-N, égales à 1,429 Å, sont plus longues que celles calculées dans cette étude. De plus, les angles au sommet sont en proportion inverse ( (B-N-B) = 122,9° et (N-B-N) = 117,1°).

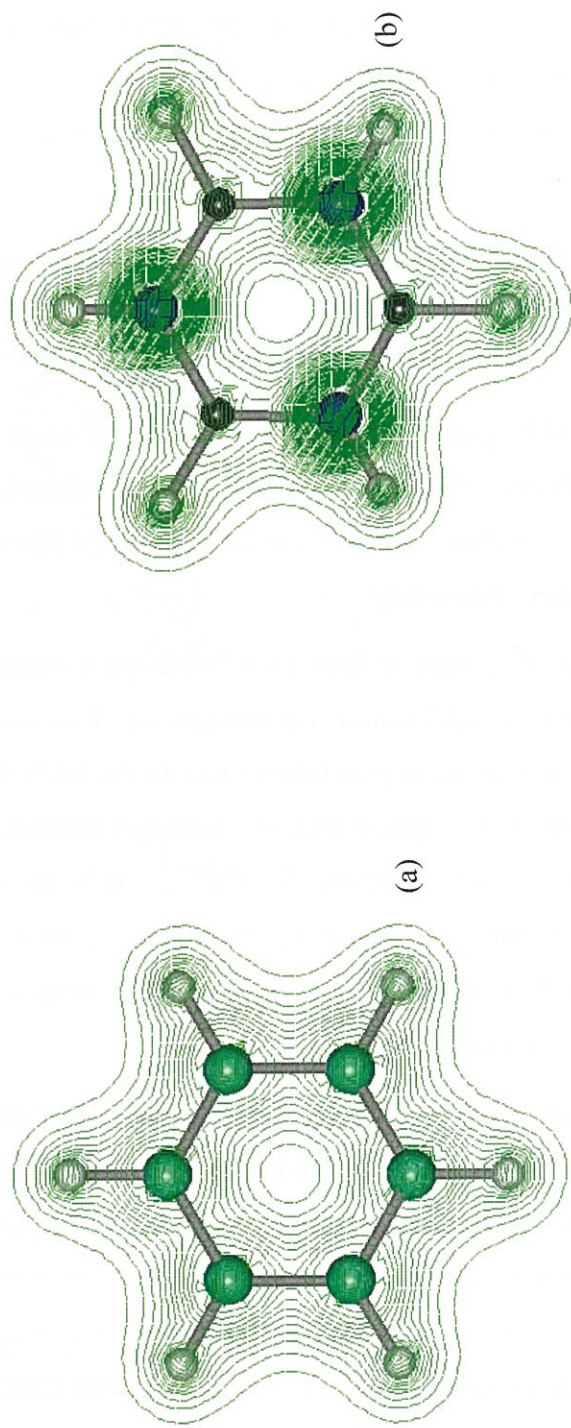


Figure 5 : Densité de charge dans le plan. a) benzène et b) borazine ( $n=1$ )



### 2.3.1.2. *Monomères de carbone et de BN avec n = 2*

La structure du monomère carboné avec  $n = 2$  (pyrène  $C_{16}H_{10}$ ) est plane, de symétrie  $D_{2h}$  et ne présente pas de moment dipolaire. La longueur des liaisons C-C varie de 1,35 à 1,44 Å, la liaison de cœur n'étant pas la plus longue. Les angles (C-C-C) sont tous compris entre 119 et 121°. Seuls les angles formés par la liaison centrale avec ses quatre plus proches voisines ont des valeurs égales à 120° (Figure 6).

Les atomes de carbone périphériques et portant un atome d'hydrogène ont une charge négative allant de -0,13 à -0,11. Les autres atomes ont une charge de -0,03. Seuls les deux atomes de cœur ont une charge proche de zéro (-0,01).

La structure du pyrène établie par cette technique est très proche de la structure à l'état solide<sup>20</sup> déterminée par diffraction X en 1978. Les longueurs de liaison, ainsi que les différents angles au sommet calculés dans la présente étude, sont à 0,4 % près égaux aux valeurs expérimentales caractérisant l'état solide.

La structure du monomère de nitrure de bore ( $n = 2$ ) est quasi plane, de symétrie  $C_{2v}$  et possède un moment dipolaire de 1,13 Debye. La longueur des liaisons B-N varie de 1,39 à 1,44 Å, la liaison de cœur n'étant pas la plus longue. Les angles (B-N-B) et (N-B-N) sont compris entre 119 et 121°. Seuls les angles formés par la liaison centrale avec les plus proches voisines ont des valeurs quasi égales à 120° : (B-N-B) = 119,8° et (N-B-N) = 120,0°. Les angles au sommet des atomes périphériques portant des hydrogènes sont plus ouverts dans le cas du bore (N-B-N) = 121 à 123°. Par contre, dans le cas de l'azote, l'angle (B-N-B) formé ne varie qu'entre 119 et 120°.

Les atomes d'azote périphériques portant un atome d'hydrogène ont une charge négative égale à -0,37. Les autres atomes, sans hydrogène, ont une charge de -0,32 tandis que l'atome de la liaison centrale a une charge de -0,31. Dans le cas du bore, les atomes périphériques et portant un atome d'hydrogène ont le plus faible déficit en électron (+0,16 et +0,19). Les autres atomes de bore ont une charge positive (+0,27) avec toutefois un déficit légèrement plus faible dans le cas de l'atome de bore de la liaison centrale.

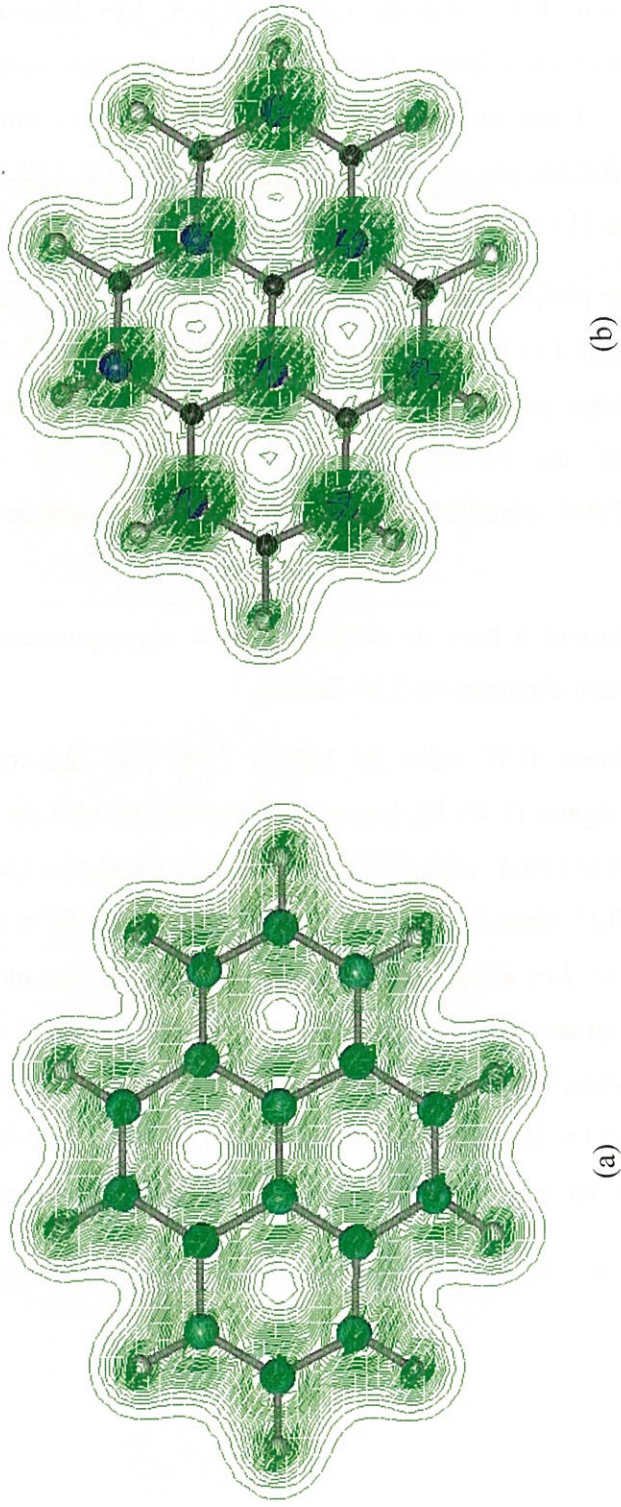


Figure 6 : Densité de charge dans le plan. a) Monomère carboné et b) Monomère à base de nitrure de bore ( $n=2$ )



### 2.3.1.3. *Monomères de carbone et de BN avec n = 3*

La structure du monomère carboné avec  $n = 3$  (dibenzo(b,c,k,l)coronène  $C_{30}H_{14}$ ) est plane, de symétrie  $D_{2h}$  et ne possède pas de moment dipolaire (Figure 7).

La longueur des liaisons C-C varie de 1,37 à 1,45 Å. Les liaisons constituant l'hexagone central ne sont pas toutes égales. Les deux liaisons les plus courtes (1,41 Å) sont orientées suivant le grand axe de la molécule. Les quatre autres ont pour valeur 1,42 Å. Les angles (C-C-C) formés par ces six liaisons valent 119,9 et 120,1°. Les autres angles sont tous compris entre 117 et 122°. La longueur des liaisons (C-H) est de 1,10 Å.

Les atomes de carbone périphériques portant un atome d'hydrogène ont une charge négative allant de -0,13 à -0,10. Les autres atomes ont une charge de -0,03. Seuls les huit atomes de cœur ont une charge proche de zéro (-0,01), avec toutefois une charge plus faible sur les six atomes du centre. La comparaison avec la structure du dibenzo(b,c,k,l)coronène à l'état cristallisé n'a pu être faite par manque de données expérimentales.

La structure du monomère à base de nitrure de bore correspondant ( $n = 3$ ), de symétrie  $C_{2v}$  possède un moment dipolaire de 2,26 Debye.

La longueur des liaisons B-N varie de 1,39 à 1,45. Les liaisons constituant l'hexagone central sont quasi égales (1,43 Å). Les angles (B-N-B) au sein de cet hexagone valent 120,0° (dans deux cas) et 120,4° (dans l'autre) tandis que les angles (N-B-N) valent 119,8° (dans deux cas) et 120,1° (dans l'autre). Les autres angles (B-N-B) et (N-B-N) sont tous compris entre 118 et 123°. Les angles aux sommets occupés par des atomes de bore périphériques et portant des atomes d'hydrogène sont très ouverts (N-B-N) = 122 à 123°. Par contre, dans le cas de l'azote, l'angle (B-N-B) formé ne varie qu'entre 119 et 120°. La longueur des liaisons (B-H) et (N-H) est respectivement de 1,20 Å et 0,98 Å. Les atomes d'azote périphériques portant un atome d'hydrogène ont des charges négatives égales à -0,37 et -0,38.



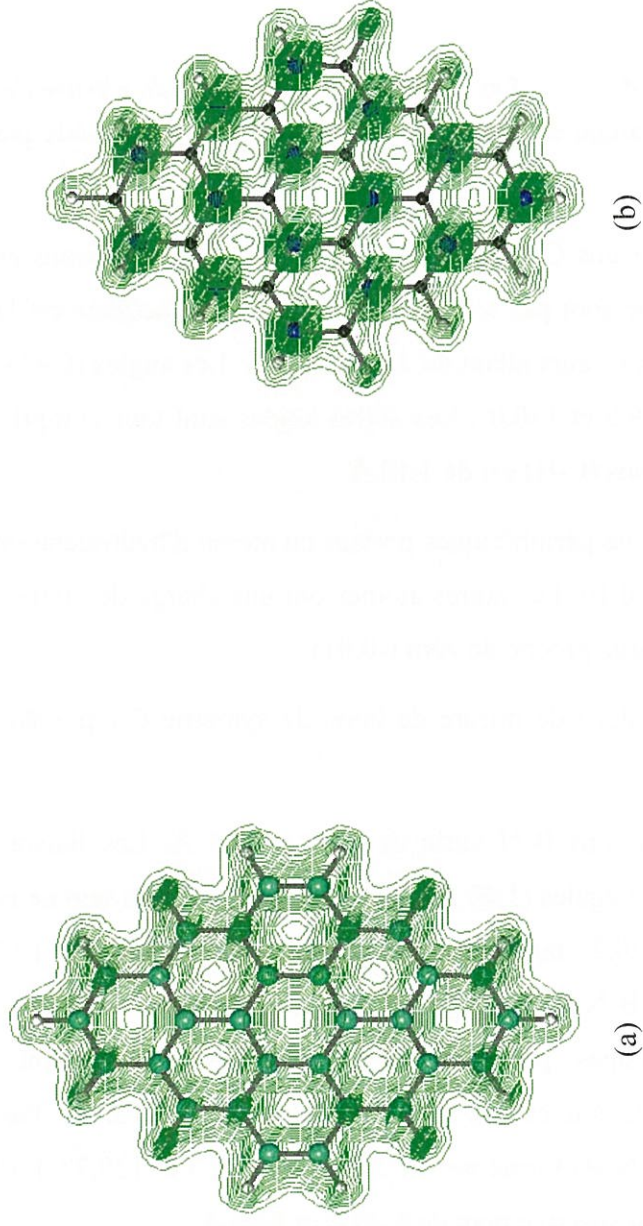


Figure 7 : Densité de charge dans le plan. a) Monomère carboné et b) Monomère à base de nitrure de bore ( $n=3$ )

Les autres atomes sans hydrogène ont une charge de  $-0,33$  tandis que ceux constituant l'hexagone central ont une charge de  $-0,32$ . Dans le cas du bore, les atomes périphériques portant un atome d'hydrogène ont le plus faible déficit en électron ( $+0,19$  à  $+0,23$ ). Les autres atomes de bore ont une charge positive ( $+0,27$ ), et dans le cas de l'hexagone central cette charge varie de  $+0,29$  à  $0,31$ .

#### **2.3.1.4. Les ovalènes de carbone et de nitrure de bore.**

La structure de l'ovalène est plane, de symétrie  $D_{2h}$  et ne possède pas de moment dipolaire (Figure 8).

La longueur des liaisons C-C varie de  $1,36$  à  $1,44$  Å. Les liaisons constituant les deux hexagones centraux ne sont pas toutes égales. La liaison médiane est la plus longue ( $1,44$  Å). Les autres ont des valeurs allant de  $1,41$  à  $1,43$  Å. Les angles (C-C-C) formés par ces onze liaisons valent  $119,9$  et  $120,0^\circ$ . Les autres angles sont tous compris entre  $119$  et  $121^\circ$ . La longueur des liaisons (C-H) est de  $1,10$  Å.

Les atomes de carbone périphériques portant un atome d'hydrogène ont une charge négative allant de  $-0,11$  à  $-0,10$ . Les autres atomes ont une charge de  $-0,03$ . Seuls les dix atomes de cœur ont une charge proche de zéro ( $-0,01$ ).

La structure de l'ovalène de nitrure de bore, de symétrie  $C_{2v}$  possède un moment dipolaire de  $0,95$  Debye.

La longueur des liaisons B-N varie de  $1,39$  à  $1,45$  Å. Les liaisons constituant l'hexagone central sont quasi égales ( $1,43$  Å). Les angles (B-N-B) au sein de ces hexagones valent  $119,8^\circ$ ,  $120,1^\circ$  et  $120,2^\circ$  tandis que les angles (N-B-N) valent  $119,7^\circ$ ,  $120,0^\circ$  et  $120,1^\circ$ . Les autres angles (B-N-B) et (N-B-N) sont tous compris entre  $118$  et  $123^\circ$ . Les angles aux sommets occupés par des atomes périphériques portant des atomes d'hydrogènes sont ouverts dans le cas du bore (N-B-N) =  $122,3$  à  $122,8^\circ$ . Par contre, dans le cas de l'azote, l'angle (B-N-B) formé ne varie qu'entre  $120,3$  et  $120,7^\circ$ . La longueur des liaisons (B-H) et (N-H) est respectivement de  $1,20$  Å et  $0,98$  Å.

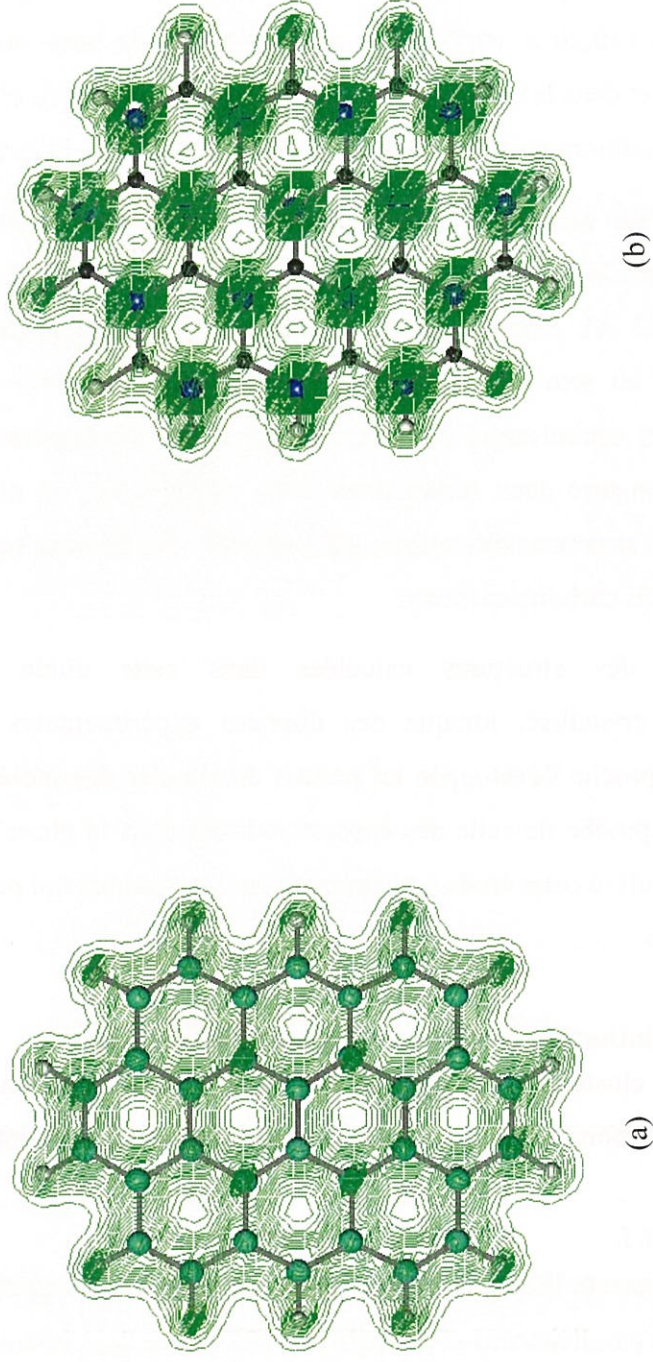


Figure 8 : Densité de charge dans le plan. a) Monomère carboné et b) Monomère à base de nitrure de bore (ovalène)



Les atomes d'azote périphériques et portant un atome d'hydrogène ont une charge négative égales à  $-0,37$  et  $-0,38$  dans un cas. Les autres atomes, sans hydrogène, ont une charge de  $-0,33$  tandis que ceux des deux hexagones centraux ont une charge de  $-0,32$ . Dans le cas du bore, les atomes périphériques et portant un atome d'hydrogène ont le plus faible déficit en électron ( $+0,20$  à  $+0,23$ ). Les autres atomes de bore ont une charge positive ( $+0,28$  et  $+0,29$ ), et dans le cas des deux hexagones centraux, cette charge varie de  $+0,28$  à  $+0,31$ ; avec un maximum porté par l'atome de bore de la liaison centrale.

Lorsque la taille du monomère augmente, on observe un resserrement de la distribution des longueurs C-C avec une valeur moyenne proche de celle du cristal de graphite ( $d^{\text{th}}(\text{C-C}) = 1,42 \text{ \AA}$ ). Dans le cas des monomères de nitrure de bore, où la longueur de liaison B-N au sein du cristal est plus grande ( $d^{\text{th}}(\text{B-N}) = 1,45 \text{ \AA}$ ), les longueurs de liaison après optimisation dans les clusters sont généralement inférieures. Toutefois, lorsque l'on compare deux monomères d'une même série, on observe que la tendance présente dans les structures cristallines est respectée : les liaisons bore-azote sont plus longues que les liaisons carbone-carbone.

La comparaison des structures calculées dans cette étude avec celles correspondantes à l'état cristallisé, lorsque des données expérimentales ont pu être trouvées, montre que l'approche développée ici permet de simuler des molécules dont la structure est relativement proche de celle des espèces existant dans la phase solide. Ainsi est-il raisonnable de poursuivre cette étude en observant les interactions qui peuvent exister entre plusieurs monomères.

### **2.3.2. Optimisation des interactions entre monomères**

La structure des clusters avant optimisation est constituée d'un empilement parallèle de deux ou quatre monomères (leur structure ayant été préalablement optimisée).

#### **2.3.2.1. Clusters à 2 couches (dimères)**

La valeur  $\Delta W$  représente l'énergie libérée par le système, constitué initialement de deux monomères disposés parallèlement et distants de la longueur  $d_{002}$ , lorsque celui-ci est totalement relaxé jusqu'à une position d'équilibre. On remarque qu'aucun des systèmes étudiés n'a, à l'équilibre, conservé une disposition à plans parallèles (Figure 9). Ce résultat est assez proche, dans le cas du benzène, de la structure à l'état cristallin où les molécules

de benzène ne sont pas empilées parallèlement les unes aux autres<sup>21</sup>. De même, dans le cas de la borazine, la structure observée est relativement similaire à celle observée sur un monocristal<sup>27</sup>, où les plans des molécules sont inclinés les uns par rapport aux autres d'un angle de 65°. Le Tableau 2 regroupe, pour chaque cluster, la variation d'énergie  $\Delta W$ , telle que :

$$\Delta W = W_{\text{cluster}} - 2 \cdot W_{\text{monomère}}$$

Cette variation d'énergie rapportée à une mole peut être considérée comme une enthalpie de condensation. Celle ci varie entre 30 et 3000 J.mol<sup>-1</sup> suivant la taille et la nature des monomères. Toutefois cette énergie reste relativement faible.

Référence	$\Delta W$ (eV)	Référence	$\Delta W$ (eV)
C112	-0,0006	BN112	-0,0140
C222	-0,0047	BN222	-0,0089
C332	-0,0064	BN332	-0,0129
ovC2	-0,0054	ovBN2	-0,0699

**Tableau 2 : Variation d'énergie dans les dimères**

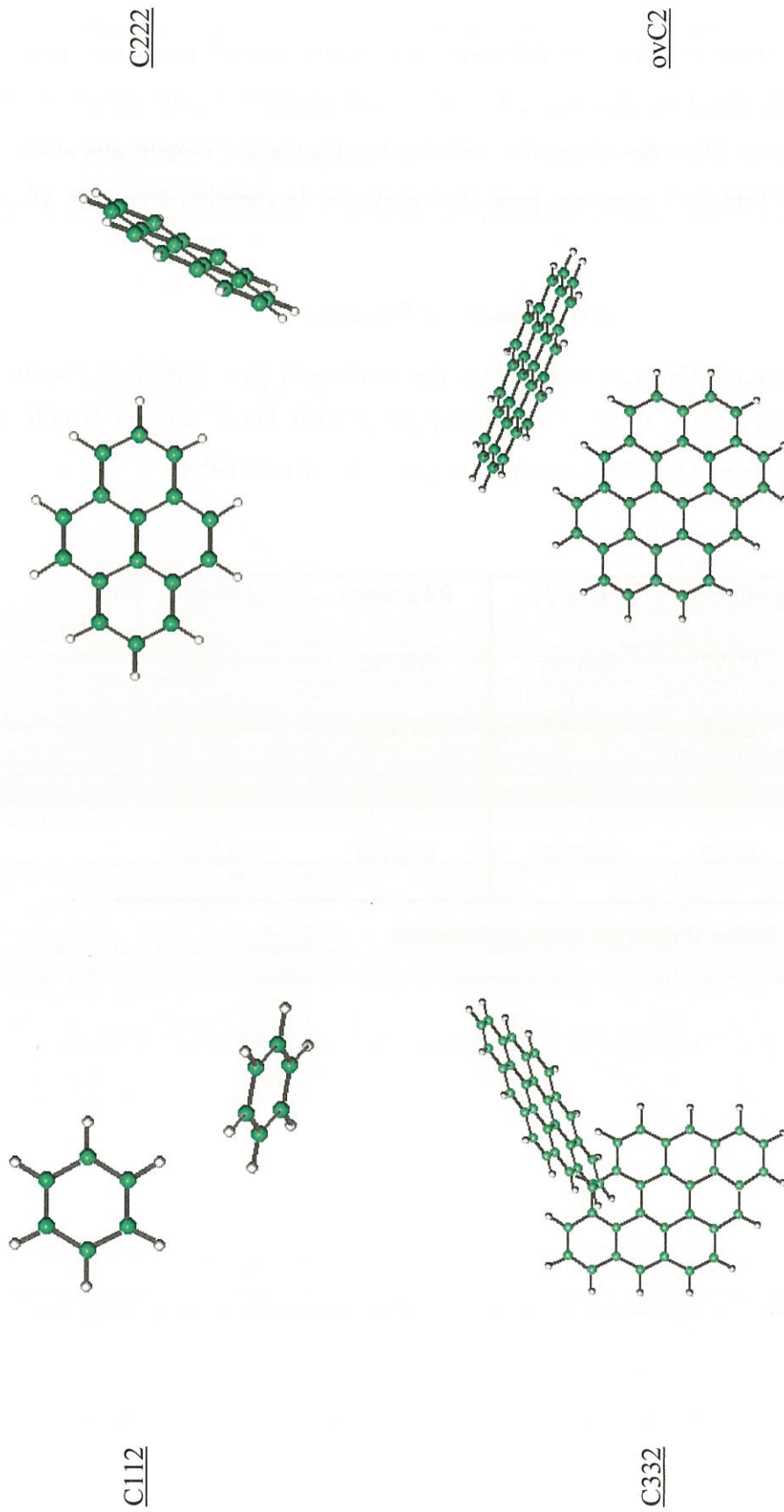


Figure 9.a : Positions d'équilibre des clusters à deux couches carbonés (un des monomère est dans le plan de la feuille)



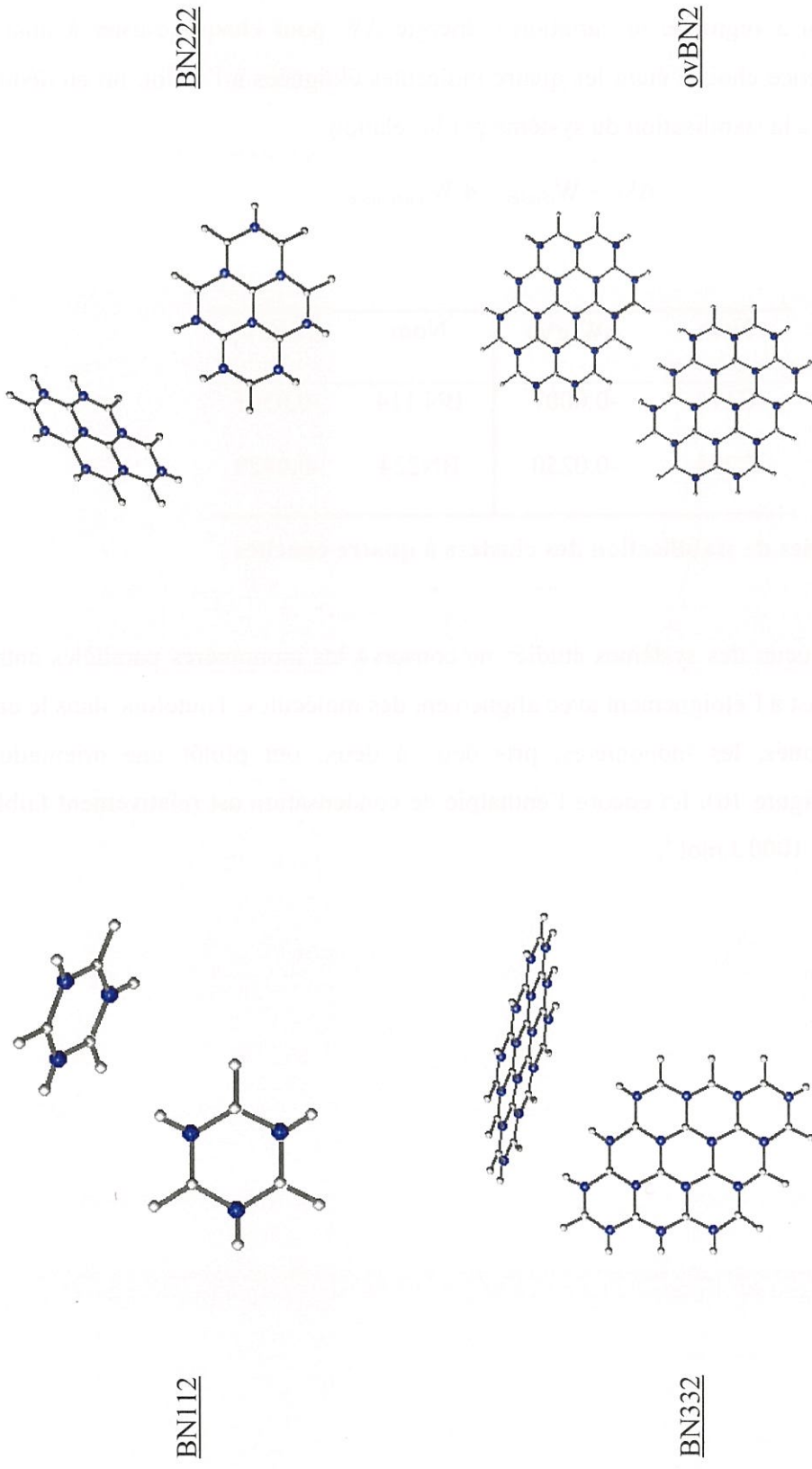


Figure 9.b Positions d'équilibre des clusters à deux couches à base de nitrure de bore (un des monomère est dans le plan de la feuille)

### 2.3.2.2. Clusters à 4 couches (tétramères)

Le Tableau 3 regroupe la variation d'énergie  $\Delta W$  pour chaque cluster à quatre couches. La référence choisie étant les quatre molécules éloignées à l'infini, on en déduit l'énergie associée à la stabilisation du système par la relation :

$$\Delta W = W_{\text{cluster}} - 4.W_{\text{monomère}}$$

Nom	$\Delta W(\text{eV})$	Nom	$\Delta W(\text{eV})$
C114	-0,0007	BN 114	-0,0361
C224	-0,0250	BN224	-0,0429

**Tableau 3: Energies de stabilisation des clusters à quatre couches**

Ici aussi, aucun des systèmes étudiés ne conserve les monomères parallèles entre eux. La tendance est à l'éloignement avec alignement des molécules. Toutefois, dans le cas des clusters carbonés, les monomères, pris deux à deux, ont plutôt une orientation perpendiculaire (Figure 10). Ici encore l'enthalpie de condensation est relativement faible et varie entre 15 et 1000 J.mol<sup>-1</sup>.

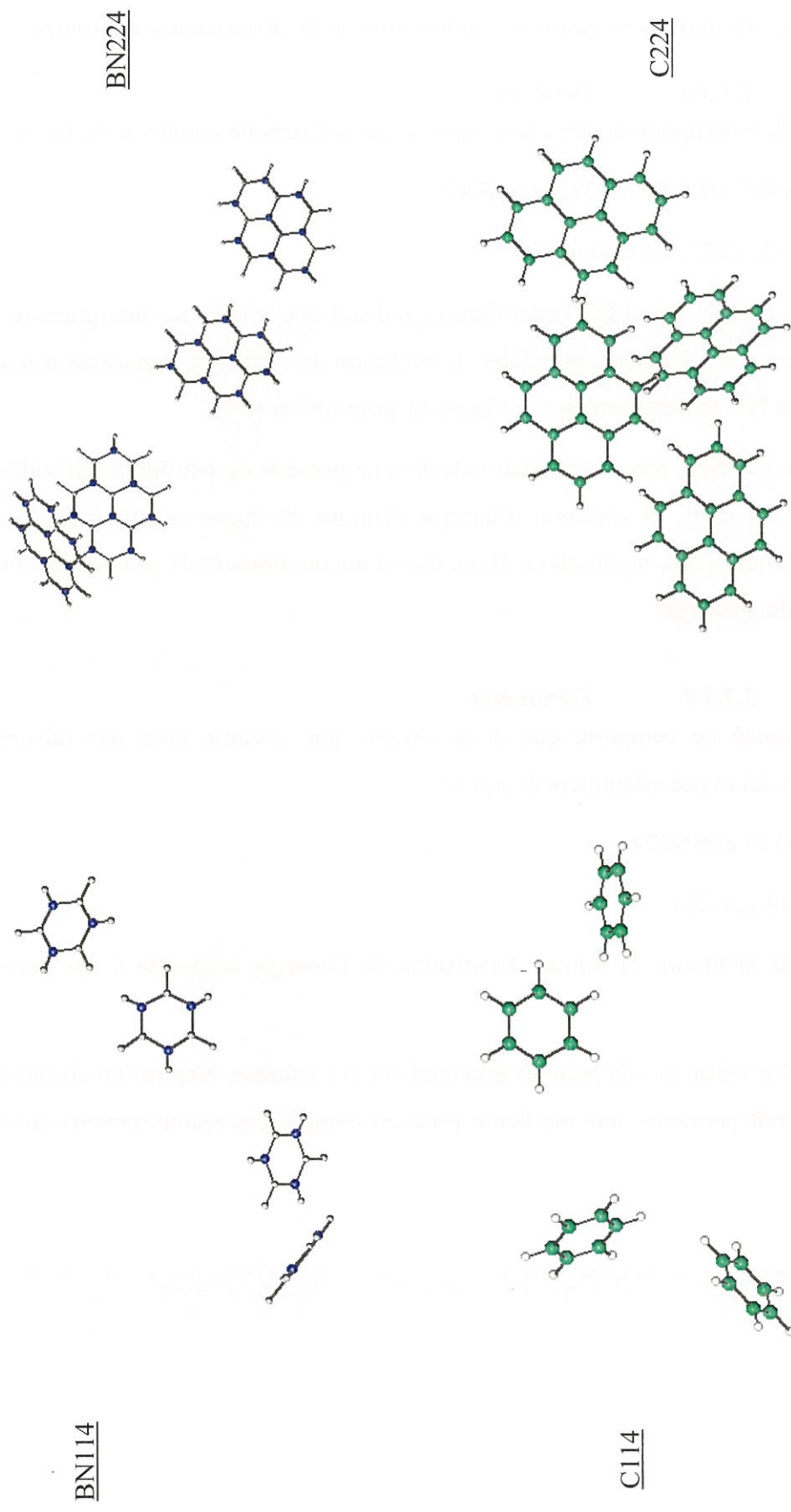


Figure 10 : Positions d'équilibre des clusters à quatre couches



### **2.3.3. Evolution du potentiel en fonction de la distance interplanaire**

#### **2.3.3.1. Dimères**

La série étudiée comporte quatre clusters par système (carbone ou nitrure de bore) :

- BN112, BN222, BN332 et ovBN2
- C112, C222, C332 et ovC2

Pour chaque cluster, on ne fait varier dans ce qui suit que la distance interplanaire ; les molécules restent dans des plans parallèles. L'évolution de l'énergie, *rapportée à une paire d'atomes C ou BN* est représentée à la Figure 11 pour  $n=3$  et  $x=2$ .

Pour chaque système, aucun des quatre clusters ne possède de configuration stable quelle que soit  $d$ . En effet, la variation d'énergie diminue de façon continue jusqu'à l'écartement complet des deux monomères. Il n'existe à aucun moment de passage par un minimum ou puits de potentiel.

#### **2.3.3.2. Tétramères**

La série étudiée ne comporte que deux clusters par système pour des raisons imposées par le logiciel et précédemment évoquées :

- BN114 et BN224
- C114 et C224

Le graphe de la Figure 12 montre l'évolution de l'énergie rapportée à une paire d'atomes.

Ici encore, il n'existe pas de puits de potentiel sur ces courbes, bien qu'un cluster à quatre couches devrait permettre une meilleure prise en compte des recouvrements entre plans.

### 2.3.4. Comparaison des interactions interplanaires entre C et BN

L'évolution du potentiel, pour chaque cluster, ne conduisant pas à une distance d'équilibre, il n'est pas possible de comparer directement la stabilité des clusters de nitrure de bore et de carbone. Toutefois, on peut comparer l'intensité des forces qui s'exercent entre les plans. La variation d'énergie observée lors d'une variation d'écartement des plans, peut être assimilée au travail des forces s'exerçant entre deux plans :

$$F = \Delta W / \Delta d$$

En comparant l'intensité des forces s'exerçant, pour un même système, entre les plans médians des clusters à deux et quatre couches, on constate une forte similitude. A ce stade, on n'observe pas d'effet dû à la superposition de deux plans supplémentaires (Figure 15). De plus, aucun effet dû à l'accroissement de la taille des monomères n'est observé (Figure 15.b).

Toutefois, on constate qu'à faible distance ( $d < 2,9 \text{ \AA}$ ), la force nécessaire pour comprimer/dilater deux plans l'un par rapport à l'autre est plus grande pour le nitrure de bore que pour le carbone. Par contre, dès que l'on se rapproche de la valeur correspondant au cristal, on observe une chute de la force dans les clusters de nitrure de bore.

La même évolution peut être observée sur les autres clusters constituant la série (Figure 16), où l'intensité des forces est ramenée à une paire d'atomes.

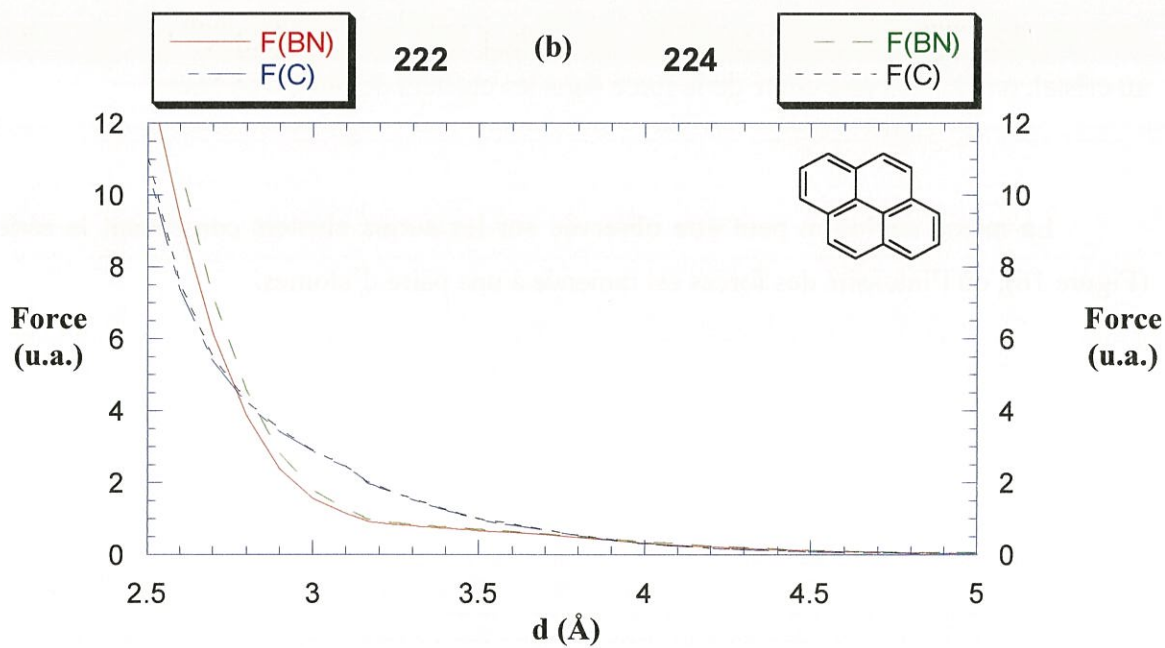
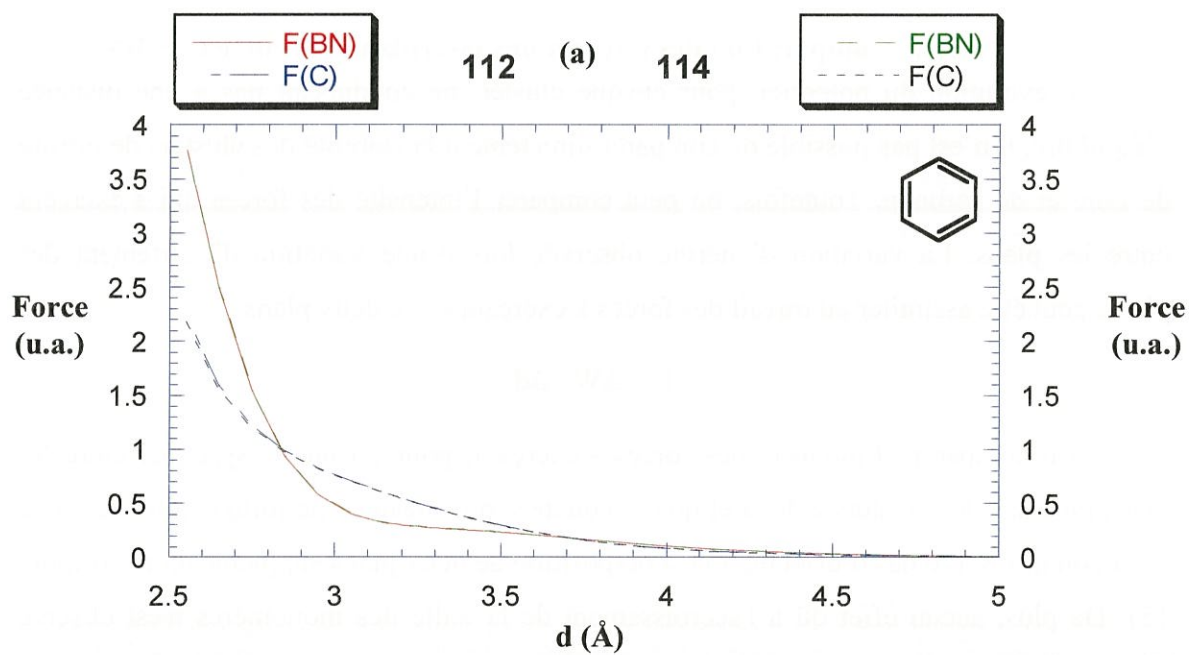


Figure 15 : Intensité des forces interplanaires dans les clusters à deux et quatre couches



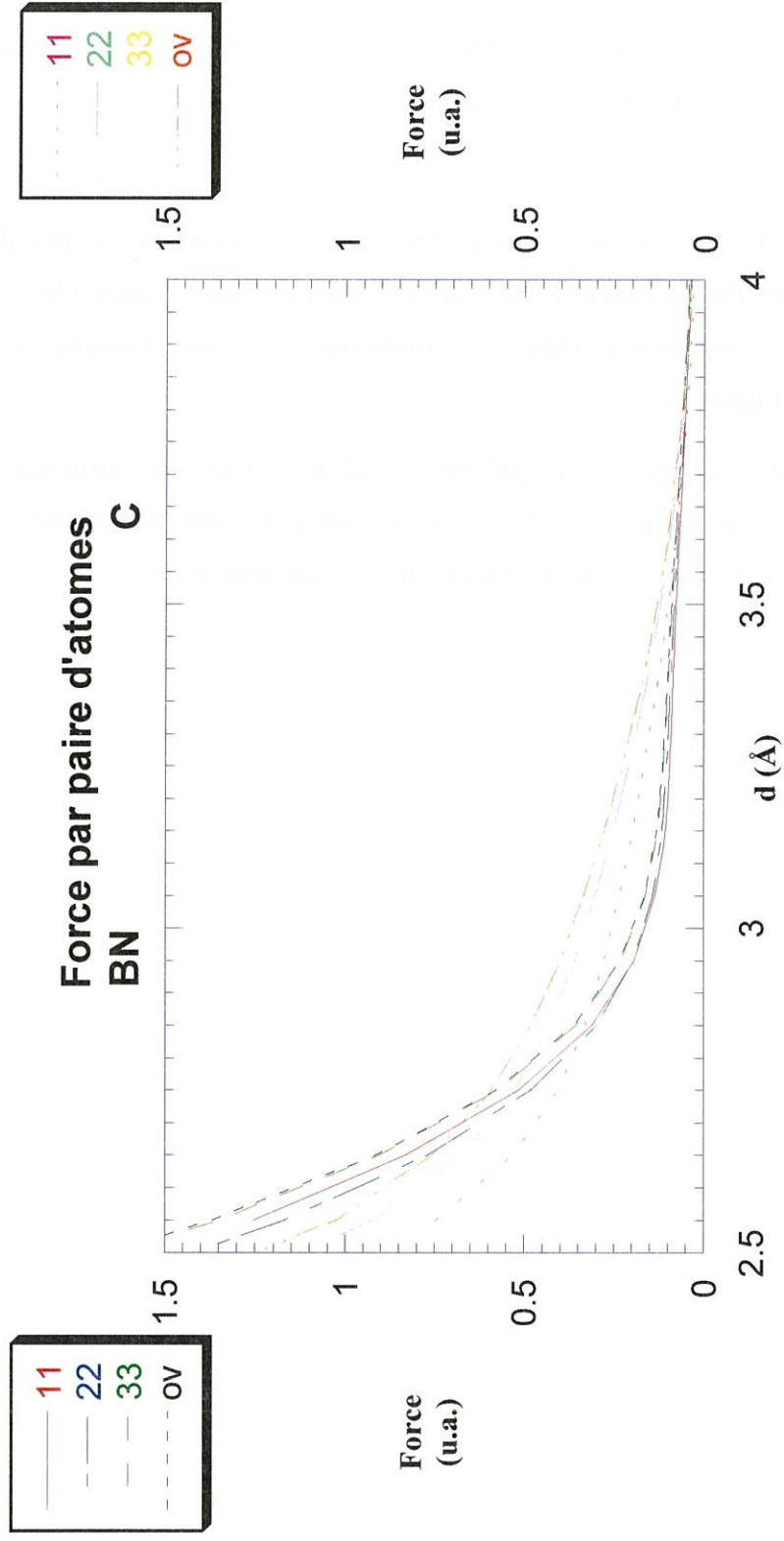


Figure 16 : Intensité des forces interplanaires dans les clusters à deux couches

Comme précédemment, les clusters constitués des molécules les plus grosses ont dans le cas du carbone, des forces interplanaires de plus faible intensité pour  $d < 2,7 \text{ \AA}$ . Par contre, pour des distances plus grandes, ce sont les clusters de nitrure de bore qui présentent les forces interplanaires les plus faibles.

Compte tenu de l'équation modèle précédemment définie, il est possible alors de calculer l'intensité des contraintes interplanaires correspondant à deux plans d'extension infinie. Ensuite, connaissant l'aire des molécules on peut calculer la contrainte correspondante (Figure 17).

Ainsi, aux distances d'équilibre présentes dans la structure cristalline correspondante, il s'avère que la contrainte s'exerçant entre plans de carbone est plus forte que dans le nitrure de bore, et ceci pour toute distance de séparation.

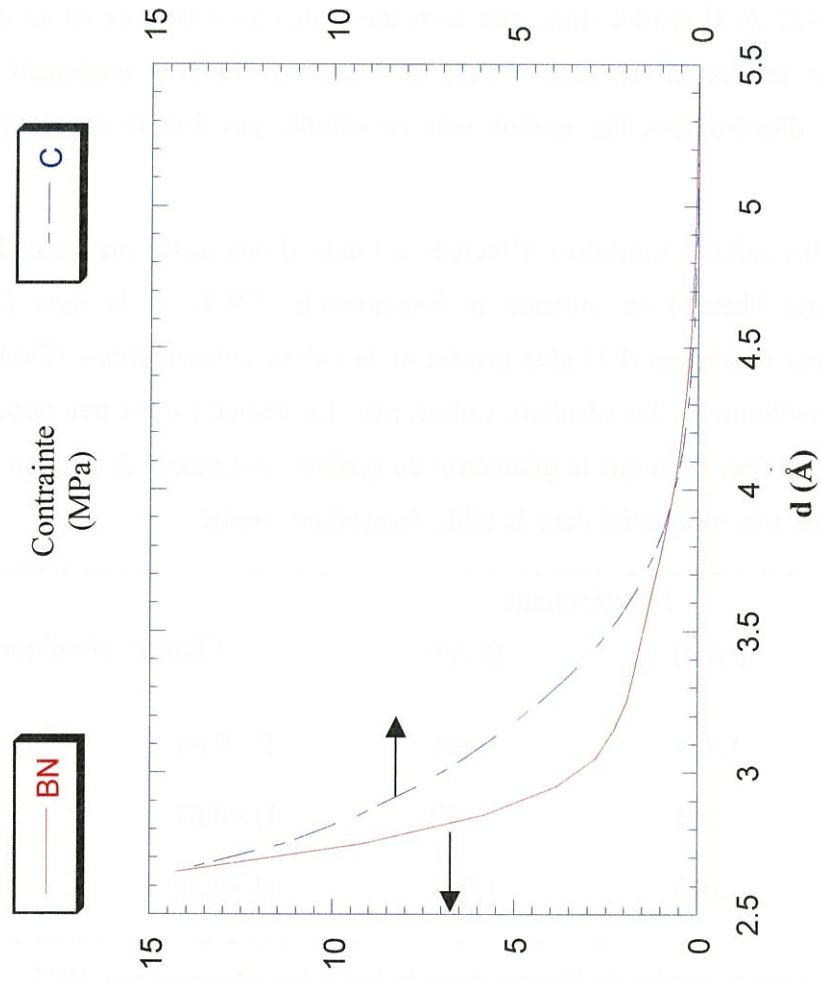


Figure 17 : Intensité extrapolée des contraintes interplanaires



## 2.4. Conclusions

• Les valeurs des angles (N-B-N) et (B-N-B) dans la borazine sont dans des proportions inverses par rapport à celles rapportées dans la littérature<sup>22-25</sup>. En effet, les données expérimentales font état pour la borazine<sup>26,27</sup> d'un angle (B-N-B) = 121,1° et supérieur à l'angle (N-B-N) = 117,7°. De plus la longueur des liaisons B-N dans le cycle calculée dans le cadre du présent travail, i.e. 1,399 Å est plus faible que la valeur établie par l'expérience, 1,436 Å. Il semble donc que la méthode de calcul utilisée ici ait quelque difficulté pour bien décrire un système à base de nitrure de bore et contenant encore beaucoup d'atomes d'hydrogène. Par contre, cela ne semble pas être le cas de système carboné.

Toutefois, des calculs similaires effectués à l'aide d'une autre méthode, la DFT (Density Functionnal Theory) en utilisant la fonctionnelle PW91 et la base DZVP2, donnent une longueur de liaison B-N plus proche de la valeur expérimentale (Tableau 4). En changeant la fonctionnelle, les résultats varient peu. La géométrie est peu dépendante de la fonctionnelle utilisée. Bien que la géométrie du système soit mieux décrite qu'avec la méthode AM1, on est très vite limité dans la taille du système étudié.

Liaison	Fonctionnelle		Charges atomiques	
	PW91	BLYP		
B-N (Å)	1,439	1,446	B -0,06	N -0,21
B-H (Å)	1,201	1,199	H +0,07	
N-H (Å)	1,018	1,021	H +0,20	

**Tableau 4 : Longueurs et angles de liaison dans la borazine obtenus par DFT**

Il existe, de plus, un effet de bord dû aux atomes d'hydrogène d'autant plus marqué que les monomères sont de petite taille. Cet effet est non négligeable compte tenu de la répartition des charges sur les atomes de carbone. Lorsque la taille du monomère augmente, on observe une diminution de la charge portée par les carbones périphériques. Ceci est accompagné par une augmentation du nombre de carbone (0, 2, 6 et 10) ayant, à cœur, une charge quasi nulle. Toutefois, la molécule la plus grosse étudiée ici ne permet de

décrire que dix atomes ayant des configurations proches de celles rencontrées dans le graphite.

De même, dans les équivalents de nitrure de bore on observe une augmentation de la charge sur les atomes de bore (+0,14 à +0,23) et d'azote (-0,35 à -0,38) périphériques lorsque la taille de la molécule croît. La même tendance vers une liaison plus ionique est observé pour les atomes de cœur. Il en résulte un moment dipolaire dont l'intensité augmente jusqu'à l'ovalène. La chute observée pour cette molécule est sans doute attribuable à son écart à la série étudiée.

- Les clusters étudiés ne présentent *pas de position d'équilibre à plans parallèles*. A l'équilibre, les monomères carbonés de petites tailles adoptent une orientation mutuelle proche de l'orthogonalité. Cet angle augmente, et peut dépasser  $90^\circ$ , lorsque la taille des molécules grossit. Dans le cas du nitrure de bore, l'angle est plus grand que celui observé dans les équivalents carbonés. Cette différence peut s'expliquer par une plus forte répulsion entre les plans ou bien par une plus faible attraction, et par la présence d'atomes d'hydrogène périphériques.

- Lorsqu'on observe l'évolution du potentiel en fonction de la distance interplanaire entre molécules maintenues dans des plans parallèles, on remarque qu'il n'existe pas, pour aucun des clusters à deux ou quatre couches de nitrure de bore ou de carbone, de puits de potentiel caractéristique d'un état d'équilibre. Bien que la configuration des clusters soit très proche de la structure observée dans le cristal, il n'existe visiblement pas d'interaction suffisamment stabilisantes entre les plans. Les forces de Van der Waals sont alors mal représentées. Ceci peut être dû à une paramétrisation des atomes de bore qui n'est pas très bien décrite dans AM1. De plus, la méthode utilisée, semi-empirique, ne prend pas en compte l'énergie de corrélation électronique. D'autre part, l'approche sur cluster ne prend pas en compte les périodicités présentes dans le cristal, et a fortiori ne tient pas compte de la cohésion assurée par l'énergie de Madelung.

Ce résultat est corroboré par l'équivalence des forces interplanaires dans le cas des clusters à deux et quatre couches. En effet, l'ajout de deux plans supplémentaires aurait dû permettre de mieux décrire les interactions interplanaires avec des recouvrements possibles de part et d'autre de deux plans. Mais, seulement dans le cas où la taille du monomère augmente, on observe une augmentation de l'intensité des forces. Il est donc justifié

d'utiliser la valeur extrapolée à l'infini de l'énergie ( $W_{\infty}$ ) pour calculer l'intensité des forces interplanaires. On observe alors une différence relativement notable entre carbone et nitrure de bore avec pour ce dernier une contrainte plus faible d'un facteur deux. Le clivage des plans de carbone devrait donc être plus difficile à effectuer que celui des plans de nitrure de bore.



## Bibliographie

---

- <sup>1</sup> R.R. Naslain, " Interphases in Ceramic Matrix Composites ", *Ceramic Transactions*, 79, **1996**, 37-52
- <sup>2</sup> R.R. Naslain, " The Design of the Fibre-Matrix Interfacial Zone in Ceramic Matrix Composites ", *Composites Part A*, 29A, **1998**, 1145-1155
- <sup>3</sup> M. Nakadaira, R. Saito, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, " Excess Li Ions in a Small Graphite Cluster ", *J. Mater. Res.*, 12, **1997**, 1367-1375
- <sup>4</sup> E.R. Vorpagel, J.G. Lavin, " Most Stable Configurations of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Molecules in Pitches via Molecular Modelling ", *Carbon*, 30, **1992**, 1033-1040
- <sup>5</sup> T.I. Sordo, J.A. Sordo, R. Florez, " Theoretical Study of Adsorption of Hydrocarbons on Graphite ", *J. Comput. Chem.*, 11, **1990**, 291-296
- <sup>6</sup> C. Vidal-Madjar, E. Bekassy-Molnar, " Molecular Statistical Theory of Adsorption for Hydrocarbons on Graphite. Effect of Polarizability Anisotropy in Adsorption Potential Calculations ", *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 232-238
- <sup>7</sup> I.B. Rashkov, I.M. Panayotov, N.N. Tyutyulkov, " Adsorption de Monomères avec des Doubles Liaisons Conjuguées sur du Graphite. Etude Théorique (LCAO-MO) de l'Interaction d'Hydrocarbures Aromatiques avec du Graphite et avec des Composés d'Insertion des Métaux Alcalins dans le Graphite ", *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5-6, **1975**, 1271-1274
- <sup>8</sup> H. Kohzuki, T. Kaneyoshi, M. Motoyama, Y. Kowada, Y. Muramatsu, J. Kawai, F. Kanamaru, " Discrete-variational Hartree-Fock-Slater calculation of polarized B K-emission band from hexagonal boron nitride thin film ", *Physica B*, 229, **1997**, 306-314
- <sup>9</sup> M. Gastreich, C.M. Marian, " Ab-Initio prediction of <sup>15</sup>N-NMR chemical shift in  $\alpha$ -boron nitride based on an analysis of connectivities ", *J. Comput. Chem.*, 19, **1998**, 716-725
- <sup>10</sup> R.Q. Zhang, J.L. Andujar, E. Bertran, " Modeling interface structures of cubic boron nitride films deposited heteroepitaxially and via a hexagonal boron nitride interlayer on silicon (001) surfaces ", *Diamond and Related Materials*, 6, **1997**, 589-593
- <sup>11</sup> N.H. March, " Some cluster and condensed-phase properties of light elements : B to P ", *Int. J. Quant. Chem.*, 63, **1997**, 695-707
- <sup>12</sup> J.C. Charlier, X. Gonze, J.P. Michenaud, " Graphite Interplanar Bonding : Electronic Delocalization and Van der Waals Interaction ", *Europhysics Letters*, 28, **1994**, 403-408
- <sup>13</sup> K. Albe, " Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures ", *Phys. Rev. B*, 10, **1997**, 6203-6210
- <sup>14</sup> D. Vogel, P. Krüger, J. Pollemann, " structural and electronic properties of group III nitrides ", *Phys. Rev. B*, 55, **1997**, 12836-12839
- <sup>15</sup> S.N. Grinyaev, V.V. Lopatin, " Chemical bond and electronic structure anisotropies in the graphitic and rhombohedral modifications of boron nitride ", *J. Struct. Chem.*, 38, **1997**, 25-33
- <sup>16</sup> A. Lichanot, M. Rerat, M. Causa, " LCAO-LDA calculation of Compton profiles in hexagonal BN; comparison with experiments ", *J. Phys. Condens. Matter.*, 8, **1996**, 10425-10434

- <sup>17</sup> S. Y. Davydov, S.K. Tikhonov, " Keating-Harrison model for wide band gap semiconductor elastic properties description ", *J. Chem. Vap. Dep.*, 5, **1996**, 70-73
- <sup>18</sup> G.L. Vignoles, "Un Modèle Dynamique Simple pour la Croissance de Polytypes Périodiques et Désordonnés de SiC en CVD ", *Thèse de Doctorat, No. d'Ordre 892, Université Bordeaux 1*, **1993**
- <sup>19</sup> O. Ermer, " Concerning the Structure of Benzene ", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, **1987**, 782-784
- <sup>20</sup> Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, N. Kasai, " Structural Chemistry of Layered Cyclophanes. III-Molecular Structures of [2.2](2,7)Pyrenophane-1,1'-diene and Pyrene (Redetermined) at  $-160^{\circ}\text{C}$  ", *Acta.Cryst. B*, 34, **1978**, 1263-1270
- <sup>21</sup> D.E. Williams, Y. Xiao, " Benzene, Naphtalene and Anthracene Dimers and their Relation to the Observed Crystal Structure", *Acta. Cryst. A*, 46, **1993**, 1-10
- <sup>22</sup> F. Ramondo, G. Portalone, L. Bencivenni, " Ab initio determination of the equilibrium geometry and vibrational frequencies of borazine ", *Theochem*, 236, **1991**, 29-39
- <sup>23</sup> R.J. Boyd, S.C. Choi, C.C. Hale, " Electronic and structural properties of borazine and related molecules ", *Chem. Phys. Lett.*, 112, **1984**, 136-141
- <sup>24</sup> P.Lazzeretti, J.A. Tossel, " Coupled Hartree-Fock calculations of the electric dipole polarizability and first hyperpolarizability of some "inorganic benzenes"", *Theochem*, 236, **1991**, 403-410
- <sup>25</sup> W. Harshbarger, G. Lee, R.F. Porter, S.H. Bauer, " The structure of borazine ", *Inorg. Chem.*, 8, **1969**, 1683-1689
- <sup>26</sup> J.H. Callomon, E. Hirota, K. Kuchitsu, W.J. Lafferty, A.G. Maki, C.S. Pote, *Landolt-bornstein, New series, Group II, Vol 7*, eds K.H. Hellwege and A.M. Hellwege (Springer, Berlin, **1976**)
- <sup>27</sup> R. Boese, A.H. Maulitz, P. Stellberg, "Solid-State borazin : does it deserve to be entitled "inorganic benzene"", *Chem. Ber.*, 127, **1994**, 1887-1889





---

**Synthèse et caractérisation de borazines  
polycondensées**





**3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE BORAZINES POLYCONDENSÉES 73**

<b>3.1. MATIÈRES PREMIÈRES</b>	<b>73</b>
3.1.1. SYNTHÈSE ET ÉTUDE PAR RMN	73
3.1.1.1. Méthodes plus anciennes	73
3.1.1.2. La réduction de la trichloroborazine	74
3.1.1.3. La polycondensation du complexe ammoniac-borane	74
3.1.1.4. L'action du borohydrure de sodium sur le sulfate neutre d'ammonium	75
3.1.1.5. Caractéristiques RMN de la borazine	75
3.1.2. COMPLEXE AMMONIAC - BORANE <u>2</u>	77
<b>3.2. BORAZINES POLYCONDENSÉES (BPC)</b>	<b>78</b>
3.2.1. BPC ELABORÉES EN SOLUTION	78
3.2.1.1. A partir de $H_3B \leftarrow NH_3$ <u>2</u>	78
3.2.1.2. A partir de la borazine <u>1</u>	80
3.2.1.3. A partir d'un mélange de <u>1</u> et <u>2</u>	81
3.2.2. POLY(BORAZYLENE) ELABORÉ EN MASSE SOUS PRESSION	81
3.2.2.1. État de l'art	82
3.2.2.2. Synthèse des borazines polycondensées (BPC)	83
3.2.3. CONCLUSIONS	87





### 3. Synthèse et caractérisation de borazines polycondensées

Au vu des nombreuses approches déjà décrites pour synthétiser le nitrure de bore<sup>1,2</sup>, nous ne rappellerons ici que les travaux antérieurs en liaison directe avec nos objectifs c'est-à-dire *la recherche de précurseurs mésophasiques de nitrure de bore*, pour l'élaboration desquels deux produits de départ sont proposés: la borazine, B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, et le complexe H<sub>3</sub>B←NH<sub>3</sub>, commercial, dont on verra plus loin qu'il peut être transformé en borazine. En effet, il n'a jamais été montré jusqu'ici que les nombreux autres précurseurs de type aminoborane<sup>3-5</sup>, y compris ceux dérivant des borazines modifiées (par exemple par substitution portant sur les atomes d'hydrogène du cycle borazinique<sup>6-18</sup> ont un caractère mésophasique.

Ayant dû préparer la borazine, les voies d'accès à cette espèce seront brièvement rappelées. Ensuite les travaux portant sur la synthèse de borazines polycondensées (BPC) à partir de la borazine ou du complexe H<sub>3</sub>B←NH<sub>3</sub> seront décrits. Deux approches ont été suivies : les réactions en solution et les réactions en milieu concentré sous pression. Cette partie se terminera par la description de quelques propriétés physico-chimiques des BPC préparées.

L'exaltation du caractère mésophasique des BPC et l'étude en microscopie optique (lumière polarisée) des mésophases obtenues sera abordée dans le quatrième chapitre.

#### 3.1. Matières premières

##### 3.1.1. Synthèse et étude par RMN

###### 3.1.1.1. Méthodes plus anciennes

Pendant plusieurs années, la borazine (Eb<sub>760</sub> = 55°C) a été disponible dans le commerce. Cependant, l'extrême difficulté à conserver ce composé dans un état de pureté convenable et celle liée à son transport ont conduit à son retrait des catalogues de produits chimiques.

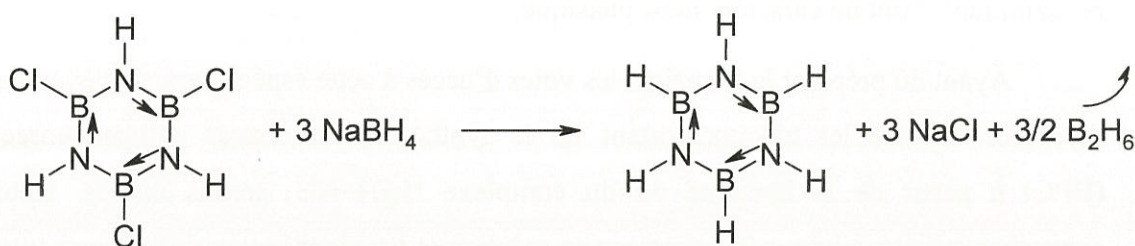
De nombreuses voies d'accès à cette espèce ont été proposées :

- à partir de  $B_2H_6$  et d'ammoniac puisque c'est ainsi qu'elle a été préparée pour la première fois par Stock et Pohland en 1926<sup>19</sup>;
- à partir de  $LiBH_4$  et de chlorure d'ammonium<sup>20</sup>;
- à partir de  $BF_3$ <sup>21</sup>.

Au laboratoire, les voies d'accès les plus simples à la borazine à partir de produits commerciaux sont les suivantes :

### 3.1.1.2. La réduction de la trichloroborazine

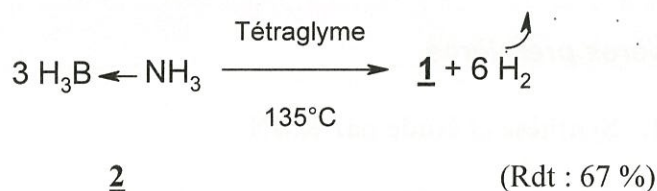
Par exemple, avec  $NaBH_4$ <sup>22</sup>:



1 (Rdt : 62 %)

Le trichloroborazène<sup>23</sup> étant trop onéreux\*, cette voie n'a pas été envisagée.

### 3.1.1.3. La polycondensation du complexe ammoniac-borane



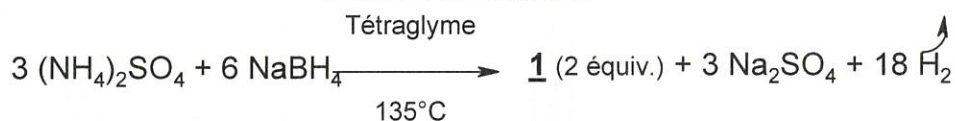
(Rdt : 67 %)

Le coût élevé du complexe ammoniac-borane<sup>24</sup> (2<sup>†</sup>), nous a conduit à n'utiliser cette méthode que de façon modérée.

\* Fournisseur : Strem Chemicals Inc. (612,00 F le gramme en 1997)

† Fournisseur : Sigma-Aldrich (600 F les 10 g en 1998)

**3.1.1.4. L'action du borohydrure de sodium sur le sulfate neutre d'ammonium**



(Rdt : 60 %)

Cette voie très pratique<sup>24</sup> et peu onéreuse est celle qui a été retenue. Elle permet dans les conditions adoptées (voir Partie expérimentale) d'obtenir à chaque essai entre 10 et 20 g de borazine pure.

**3.1.1.5. Caractéristiques RMN de la borazine**

Les caractéristiques RMN de ce composé, utiles comme repères pour la suite, sont rappelées ici.

**3.1.1.5.1. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz)**

Le déplacement chimique des protons varie en fonction du solvant utilisé<sup>25,26</sup> et de la concentration<sup>27</sup>.

Dans le benzène-d<sub>6</sub>, on observe les résultats suivants (concentration non précisée) :

$${}^{11}\text{B-H} : \quad \delta = 4,46 \text{ ppm} ; \text{ multiplet} \quad {}^1J_{11\text{B-H}} = 138 \text{ Hz}$$

$${}^{14}\text{N-H} : \quad \delta = 5,47 \text{ ppm} ; \text{ multiplet} \quad {}^1J_{14\text{N-H}} = 55 \text{ Hz}$$

Dans les conditions de concentration utilisées les valeurs de  $\delta = 4,51$  ppm (<sup>11</sup>B-H) et 5,31 ppm (<sup>14</sup>N-H) sont observées. L'un des spectres enregistrés est représenté à la Figure 1 où apparaissent bien le triplet dû au couplage <sup>14</sup>N-H (Spin nucléaire de <sup>14</sup>N égal à 1) et le quadruplet (<sup>11</sup>B-H) élargi dû au moment quadripolaire de l'atome de bore. Les valeurs des constantes de couplage mesurées ici sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature.



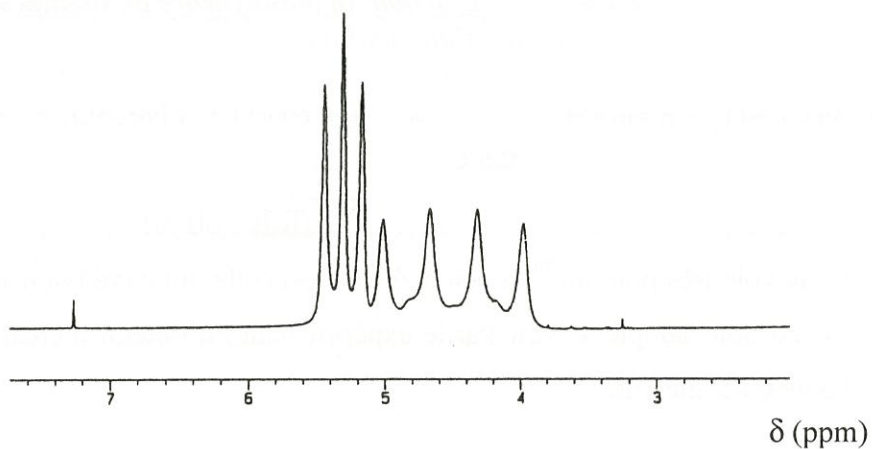


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la borazine dans le benzène-d<sub>6</sub> (400MHz)

#### 3.1.1.5.2. RMN $^{11}\text{B}$ (128,4 MHz)

L'effet quadripolaire du bore a pour effet d'élargir les raies de résonance<sup>28</sup> et l'on retrouve bien le déplacement chimique autour de 30,0 ppm selon la concentration et la constante de couplage  $^1J_{\text{B-H}} = 138$  Hz donnée dans la littérature<sup>29,30</sup> (Figure 2). Comme cela a été décrit, il n'est pas possible d'observer de multiplet correspondant au couplage bore-azote et, donc, la constante  $^1J_{\text{N-}^{11}\text{B}}$  n'a pu être mesurée.

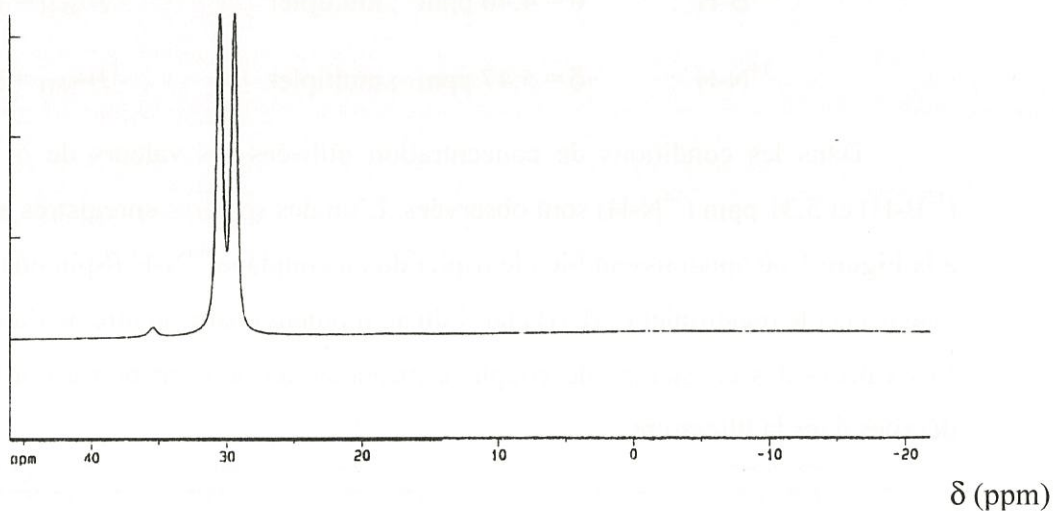


Figure 2 : Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  de la borazine dans le benzène-d<sub>6</sub> (128,4 MHz)

3.1.1.5.3. RMN  $^{14}\text{N}$  (28,9 MHz)

Il n'existe que peu de données dans la littérature<sup>30,31</sup> concernant cette technique de caractérisation. A cause de l'effet quadripolaire de l'azote  $^{14}\text{N}$ , le spectre est mal résolu. Il eut fallu travailler sur la résonance des atomes  $^{15}\text{N}$ , en enrichissant les échantillons avec cet isotope ou bien en utilisant une technique décrite par ailleurs<sup>32</sup>. Le signal est théoriquement un doublet (à cause du spin  $\frac{1}{2}$  du proton), mais il n'a pas pu être résolu, même en élevant la température de l'échantillon. Selon la concentration<sup>31</sup>, le signal se situe autour de -266 ppm, et -263,8 ppm dans notre cas (Figure 3).

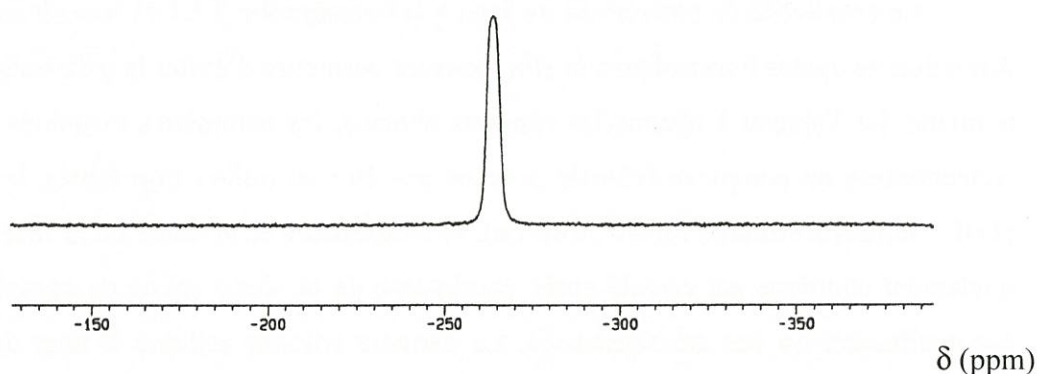
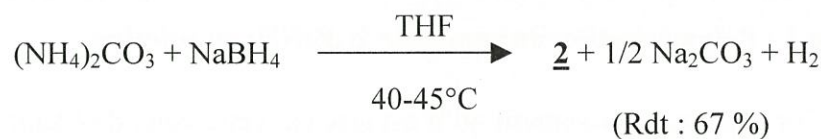


Figure 3 : Spectre RMN  $^{14}\text{N}$  de la borazine dans le benzène-d6 (28,9 MHz)

3.1.2. Complexe ammoniac - borane 2

La synthèse de ce composé,  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$ , peut être réalisée à l'aide de la réaction suivante :



Toutefois, devant la difficulté de mise en œuvre, il a été jugé préférable d'utiliser le produit commercial<sup>‡</sup>.

<sup>‡</sup> Fournisseur : Sigma-Aldrich (600 F les 10 g en 1998)

## 3.2. Borazines Polycondensées (BPC)

### 3.2.1. BPC élaborées en solution

Dans une première étape, les oligomères précurseurs ont été préparés en solution : a priori, le contrôle des réactions en solution est plus aisé que lorsqu'on opère en masse. Nous examinerons tout d'abord les résultats donnés par **2** qui évitait la préparation de la borazine **1**, puis ceux obtenus avec cette dernière.

#### 3.2.1.1. A partir de $H_3B \leftarrow NH_3$ **2**

La possibilité de conversion de **2** en **1** (cf paragraphe 3.1.1.3) laissait espérer la formation de cycles boraziniques *in situ*, pouvant permettre d'éviter la préparation de la borazine. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus, les paramètres examinés étant la concentration en complexe (choisie pour ne pas être en milieu trop dilué), le solvant (THF : tétrahydrofurane, PhMe : toluène), la température et la durée de la réaction. Le rendement chimique est calculé après élimination de la phase solide de complexe qui éventuellement n'a pas été solubilisée. La dernière colonne indique le taux de résidu après montée en température (5°C/min.) jusqu'à 950°C, calculé pour les précurseurs.

Exp. n°	[H <sub>3</sub> B:NH <sub>3</sub> ] (mol/l)	Solvant	T (°C)	t (h)	Rendement chimique (%)	Rendement céramique (%)
1	2,164	THF	65	111	65	70
2	2,164	THF	70	89	45	65
3	2,164	PhMe	70	90	40	54
4	2,013	PhMe	114	46	60	70

**Tableau 1 : Polymérisation du complexe H<sub>3</sub>B:NH<sub>3</sub> en solution**

Ces expériences montrent qu'il est aisé par cette voie, d'obtenir des précurseurs possédant un taux de résidus convenable. Malheureusement, les rendements chimiques sont assez moyens mais, surtout, aucun de ces précurseurs ne s'est avéré mésophasique : pour cette raison, nous avons préféré changer les conditions de réaction en utilisant un catalyseur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, connu pour permettre des réactions de déshydrocondensation<sup>33</sup> du type :





Le Tableau 2 résume les résultats qui ont été obtenus :

Exp. n°	H <sub>3</sub> B:NH <sub>3</sub> (mol/l)	Catalyseur (mmol/l)	Solvant	T (°C)	t (h)	Rendement chimique (%)	Rendement céramique (%)
1	2,164	1,664	THF	70	89	30	77
2	2,164	1,560	THF	70	77	25	90
3	2,164	0,936	THF	65	111	20	72
4	2,164	0,832	THF	70	88	20	73
5	2,013	2,852	PhMe	114	46	60	77
6	2,013	1,560	PhMe	114	46	46	80
7	2,013	0,356	PhMe	114	46	75	81

**Tableau 2 : Traitement catalytique de 2 en solution**

Cette voie, qui présente l'inconvénient d'introduire du ruthénium dans la céramique finale, n'a pas permis l'obtention des BPC mésophasiques recherchés. De plus les rendements chimiques sont relativement faibles.

Une autre voie a alors été envisagée en utilisant cette fois un catalyseur de type acide de Lewis, ce dernier pouvant permettre l'ouverture des cycles boraziniques formés in situ. L'utilisation de quantités catalytiques de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) susceptible d'ouvrir le cycle borazinique et donc de faciliter la polycondensation permet, au bout de 18 h d'obtenir, à 70°C, un rendement chimique élevé (83%) mais n'apporte pas de gain significatif, quant au rendement céramique et ne permet pas de recueillir un précurseur mésophasique.

Aucun poly(borazylène) mésophasique n'ayant pu être obtenu à partir du complexe 2, nos efforts se sont reportés sur la borazine qui, seule, avait permis de détecter la formation de précurseurs mésophasiques comme cela sera analysé plus loin.

### 3.2.1.2. *A partir de la borazine 1*

Les expériences ont été menées comme précédemment et ont conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 3.

Exp. n°	borazine (mol/l)	Solvant	T (°C)	t (h)	Rendement chimique (%)	Aspect	Rendement céramique (%)
1	0,522	THF	70	24	12	visqueux	10
2	0,497	THF	70	72	18	visqueux	16
3	1,570	THF	70	70	25	visqueux	14,7
4	0,627	PhMe	70	114	63	solide blanc	70

**Tableau 3 : Polymérisation de la borazine en solution**

On observe qu'à faible concentration, il faut un temps de réaction bien supérieur à trois jours pour obtenir un produit qui conduise à un rendement en céramique significatif. La polymérisation en présence de THF entraîne, à chaud, une forte perte de masse du produit due à sa faible réticulation et à la perte de produits légers.

Par contre, le toluène semble faciliter la condensation des cycles, puisque pour une faible concentration et un long temps de réaction, le produit obtenu présente un taux de résidu supérieur (70 % de résidu à 950°C). Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence une transition isotrope-anisotrope lors de la thermolyse. Les spectres infrarouges des oligomères issus de la borazine sont semblables. Ils présentent tous une large bande d'absorption correspondant à la liaison B-N ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Par contre, les intensités des bandes caractéristiques des liaisons N-H ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ) et B-H ( $2500\text{ cm}^{-1}$ ) varient, mais sont toujours plus faibles que celles de la borazine.

Aucun des précurseurs ainsi synthétisés n'a présenté un caractère mésophasique et, ici encore, l'ajout de chlorure d'aluminium ne s'est pas avéré fructueux.

**3.2.1.3. A partir d'un mélange de 1 et 2**

Les résultats obtenus en fonction des fractions molaires ( $X_i$ ) des différents produits de départ sont consignés dans le Tableau 4 :

n° d'essai	$X_{\text{borazine}}$	$X_{\text{NH}_3\text{-BH}_3}$	T (°C)	t (h)	Rendement chimique (%)	Aspect	Rendement céramique (%)
1	0,8	0,2	45	72	10	visqueux	68
2	0,6	0,4	45	72	22	visqueux	45
3	0,5	0,5	45	72	25	visqueux	45

**Tableau 4 : Polymérisation induite en solution de 1 et 2**

Ici encore l'ajout de chlorure d'aluminium n'a rien apporté de positif. L'absence de mésophase nous a dissuadés de poursuivre les études en solution.

**Remarques**

L'étude par spectrométrie de masse par la technique FAB+ (Fast Atom Bombardment) fait notamment apparaître, dans tous les cas un signal à  $m/z = 451$ . Nous discuterons de ce point lors des essais sous pression, ce signal étant porteur d'intéressantes informations. Par ailleurs, la spectrométrie IR montre bien l'évolution des structures de départ lors du traitement (voir chapitre suivant) et cette évolution est confirmée en RMN  $^{11}\text{B}$  où le signal donné par la borazine s'élargit considérablement.

Toutes les expériences en solution permettent bien d'obtenir des précurseurs de nitrure de bore mais, comme aucun d'entre eux ne présente de caractère mésophasique, l'étude de la polycondensation en solution n'a pas été poursuivie plus avant.

**3.2.2. Poly(borazylène) élaboré en masse sous pression**

Nous avons été conduits à travailler sous pression par référence aux travaux d'Economy *et al.*<sup>34,35</sup> qui ont rapporté avoir détecté la présence d'oligomères mésophasiques dans les produits résultant d'un traitement de la borazine, sous pression, à température peu élevée.



Des essais mettant en jeu le complexe **2** en autoclave ont été réalisés mais comme ils n'ont pas conduit au polymère mésophasique espéré, ces essais ne seront pas rapportés ici.

### 3.2.2.1. *Etat de l'art*

Fazen *et al.*<sup>36,37</sup> ont envisagé la polymérisation de la borazine en autoclave, tout en relâchant périodiquement la pression : ils ont ainsi obtenu un poly(borazylène) de formule brute  $(B_3N_3H_4)_x$  qui serait constitué d'enchaînements linéaires de cycles boraziniques. La polymérisation en masse de la borazine avec dégazage régulier donne un poly(borazylène) pouvant être déposé sous forme de films<sup>38</sup> donnant, par réaction avec la dipentylamine, des fibres susceptibles, après traitement approprié, d'être exemptes de carbone. On peut aussi, par cette voie convertir le polymère en matrices<sup>39-41</sup>.

C'est l'équipe d'Economy qui a récemment eu l'idée de laisser croître la pression, lors de la polymérisation de la borazine en réacteur fermé<sup>34</sup>. Ces auteurs ont montré, par spectrométrie de masse, l'existence de nombreux oligomères et notamment de cycles condensés dans le poly(borazylène) formé. Ce dernier présentait, en microscopie optique, des zones anisotropes caractéristiques d'un état cristal liquide. Kim et Economy ont montré que le degré d'anisotropie augmentait, soit par traitement thermique sous pression mécanique, soit par stockage du poly(borazylène) à basse température (maintien au réfrigérateur) pendant plusieurs semaines. Les poly(borazylène)s obtenus par Economy *et al.* ont été utilisés comme précurseurs de matrices de BN<sup>35,42,43</sup>, et conduit à des composites de type C/BN ou SiC/BN.

Bien que les auteurs aient réussi à préparer un polymère à caractère mésophasique issu de la borazine et préfigurant la structure du nitrure de bore hexagonal, la mise en œuvre de leur méthode est délicate, lente et une longue période de vieillissement reste nécessaire.

L'un des objectifs de cette étude est de synthétiser un précurseur présentant un caractère mésophasique prononcé dont la structure lui permette d'être converti, facilement et rapidement, en du nitrure de bore hexagonal, sans avoir recours à des traitements thermiques prolongés.

### 3.2.2.2. Synthèse des borazines polycondensées (BPC)

Suite aux travaux d'Economy *et al.*<sup>34</sup> divers essais ont été réalisés afin d'améliorer les résultats obtenus par ce groupe. Une première série d'expériences a été réalisée. Les résultats sont présentés au Tableau 5.

BPC	Masse de <u>l</u> engagée (g)	Durée (h)	Pression* (MPa)	Rendement chimique (%)	Aspect	Rendement** céramique (%)
PB1	1,2	44	4	83	poudre blanche	-
PB2	4	68	17	89	poudre blanche	94,4
PB3	5,6	24	31	89	poudre blanche	96,3
PB4	7,3	24	29	85	pâte blanche	77,6

**Tableau 5 : Synthèse de BPC en autoclave, à 70°C, sans dégazage**

\* Pression estimée

\*\* Après pyrolyse jusqu'à 950°C (montée en température : 5°C/min)

Les expériences ont été conduites sous atmosphère inerte, dans un autoclave en acier inoxydable de 12 ml, la pression finale dépendant bien évidemment de la température et de la durée de la réaction, ainsi que du taux de remplissage de l'autoclave. L'objectif était d'obtenir un polymère visqueux et non un solide amorphe insoluble. Seule, la BPC référencée PB4 s'est avérée mésophasique en microscopie optique et lumière polarisée. Son observation à l'aide d'une platine chauffante montre, dès 100°C, de larges domaines anisotropes, dont la formation est accompagnée d'un dégagement gazeux gênant les observations jusqu'à 200°C environ, tandis que les mouvements d'organisation persistent jusqu'à 300°C. Le traitement de PB4 par le pentane n'a pas apporté la concentration des motifs mésogènes attendue<sup>36</sup> (extraction des motifs peu condensés), tandis que la présence de pentane résiduel a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge.

A l'issue de cette première série d'essais, nous avons examiné si un dégazage complet, pour des intervalles de temps ( $\Delta t$ ) donnés, permettait d'améliorer les résultats. Les BPC obtenues, pour une quantité initiale de borazine de 7,7 g sont rassemblées dans le Tableau 6.



Référence	Durée	$\Delta t$	$P_{est}^*$
BPC	(h)	(h)	(MPa)
PB5	24	24	9
PB6	28	4	3
PB7	56	28	6
PB8	85	29	4
PB9	147	72	6

**Tableau 6 : Polymérisation de 1 avec séquences de dégazage ( $T^\circ : 70^\circ C$ )**

\*  $P_{est}$ : pression estimée

On retiendra de cette série d'expériences deux conclusions : (i) la montée de la pression n'est pas proportionnelle à la durée de la réaction et (ii) le dégazage régulier n'est pas favorable à la formation d'une mésophase.

Deux autres essais ont été réalisés avec augmentation de la pression finale (Tableau 7), induite par une quantité plus grande de produit de départ.

Référence BPC	Masse de <u>1</u> engagée (g)	Durée (h)	$P_{est}^*$ (MPa)	Mn	Mw	Ip	Aspect
PB4	7,3	24	29	980	5750	5,9	pâte blanche
PB10	8,0	26	64	1400	5000	3,6	poudre blanche
PB11	8,5	24	88	940	2150	2,3	poudre blanche

**Tableau 7 : Polymérisation de 1 sous pression croissante**

\*  $P_{est}$ : pression estimée

On peut tirer de ces premières séries d'essais les conclusions suivantes :

- le dégazage en cours de traitement à l'autoclave n'a pas d'effet positif dans l'apparition de motifs mésogènes,

- la pression finale ne doit pas être trop élevée (même si la polycondensation n'est pas trop poussée comme pour les PB10 et 11) pour espérer former une mésophase,



- l'essai PB4 confirme mais pour l'instant sans l'améliorer le résultat de l'équipe d'Economy<sup>34</sup>.

Sur la base de ces résultats, trois séries d'essais ont été réalisées afin de préparer des précurseurs mésophasiques en quantité suffisante pour :

- étudier leurs propriétés physico-chimiques et notamment examiner les mésophases formées,
- les mettre en œuvre pour étudier leur transformation en nitrure de bore et examiner les propriétés de matériaux qui en découlent (par exemple des interphases de BN dans des composites de type SiC/BN/SiC).

#### Essais s'inspirant de la synthèse du PB4

Le Tableau 8 résume les essais réalisés. *Tous les poly(borazylène)s* ainsi préparés sont, lorsqu'ils ne sont pas déjà des solides infusibles, *mésophasiques*.

BPC obtenue	Masse de $\underline{l}$ engagée (g)	Durée (h)	P <sub>est</sub> * (MPa)	Rendement chimique (%)	Aspect
PB12	7,3	60	49	82	pâte épaisse
PB13	7,4	48	36	82	pâte visqueuse
PB14	6,9	42	15	78	liquide translucide
PB15	8,6	113	63	80	pâte épaisse
PB16	7,8	96	36	71	Pâte fluide
PB17	8,2	115	82	85	Solide blanc
PB18	7,8	81	63	85	Solide blanc
PB19	7,8	81	64	81	Solide blanc
PB20	7,8	52	58	80	pâte épaisse

**Tableau 8 : Synthèse de BPC mésophasiques (T : 70°C)**

\* P<sub>est</sub>: pression estimée

Essais avec dégazage

Certains essais ont été conduits en réalisant un dégazage complet en cours de réaction. Cela a eu pour effet de faire chuter considérablement le rendement chimique (Tableau 9), mais, il est à noter que ces polymères présentent aussi un comportement mésophasique.

BPC obtenue	Masse de $\underline{1}$ engagée (g)	Durée (h)	P <sub>est</sub> * (MPa)	Rendement chimique (%)	Aspect
PB21	7,8	20	12	61	liquide visqueux blanc
		12	10		
PB22	8,2	66	30	66	pâte blanche fluide
		48	26		
PB23	7,8	25	8	55	liquide blanchâtre
		24	6		
PB24	7,8	96	31	58	pâte blanche épaisse
		24	5		

**Tableau 9 : Synthèse de BPC mésophasiques (T : 70°C) avec dégazage**

\* P<sub>est</sub>: pression estimée

Essais sous pression initiale de diazote

L'utilisation d'une pression initiale de gaz inerte pouvant contribuer à la croissance d'une mésophase, une série d'essais a été conduite avec une pression initiale de diazote. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 10.

BPC synthétisée	Masse de $\underline{1}$ engagée (g)	$P_{\text{initiale}}$ ( $N_2$ ) (MPa)	Durée (h)	$P_{\text{finale}}$ (MPa)	Rendement chimique (%)	Aspect
PB25	6,9	60	46	310	76	liquide opaque
PB26	7,3	150	46	343	75	liquide translucide
PB27	7,3	100	46	297	72	liquide translucide
PB28	6,9	120	60	330	70	liquide translucide
PB29	6,9	61	47	247	73	liquide
PB30	7,8	122	70	626	83	pâte blanche

**Tableau 10 : Synthèse de poly(borazylène)s mésophasiques (T : 70°C) en mettant en oeuvre une pression initiale de diazote**

Les BPC obtenues dans ces trois séries d'essais sont *toutes mésophasiques*, dans la mesure où elles sont suffisamment fluides pour permettre une réorganisation du système lors de l'élévation de la température.

### 3.2.3. Conclusions

Cette étude a montré que s'il n'a pas été possible d'accéder à des borazines polycondensées mésophasiques en opérant en solution relativement diluée, même en opérant en présence de  $Ru_3(CO)_{12}$  ou de chlorure d'ammonium comme catalyseur, il était par contre possible, en opérant en masse de proposer divers protocoles pour accéder aux mésophases souhaitées.

Ces recherches, à ce niveau de résultats, constituent seulement une extension des résultats de l'équipe d'Economy<sup>34</sup>. Le plus important est qu'elles constituent la base des travaux exposés au chapitre suivant, à savoir que l'addition d'un solvant approprié comme le benzène, le toluène, et surtout la borazine aux BPC mésophasiques obtenues, provoquait l'apparition quantitative et quasi instantanée d'une mésophase dont l'étude va maintenant être abordée. La formation de cette mésophase solvatée, qui a donné lieu au



dépôt d'un brevet<sup>44</sup>, permet, si l'on compare la chimie du nitrure de bore à celle du carbone, d'espérer l'obtention de nouveaux matériaux à base de nitrure de bore hexagonal, dont la mise en forme serait facilitée, permettant des applications intéressantes.

### Bibliographie

- <sup>1</sup> Lipp A., Schwetz K.A., Hunold K., "Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, **1989**, 3-9
- <sup>2</sup> Paine R.T., Narula C.K., "Synthetic Routes to Boron Nitride", *Chem. Rev.*, 90, **1990**, 73-91
- <sup>3</sup> Kimura Y., Hayashi N., Yamane H., Kitao T., "High-Performance Boron Nitride Fibers from Poly(borazine) Preceramics", *Proc. 1st Japan international SAMPE Symposium*, **1989**, 906-911
- <sup>4</sup> Kimura Y., Kubo Y., Hayashi N., "High-Performance Boron-Nitride Fibers from Poly(borazine) Preceramics", *Composites Science and Technology*, 51, **1994**, 173-179
- <sup>5</sup> Cornu D., Miele P., Faure R., Bonnetot B., Mongeot H., Bouix J., "Conversion of B(NHCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> into Boron Nitride and Polyborazine Fibres and Tubular BN Structures Derived therefrom", *J. Mater. Chem.*, 9, **1999**, 757-761
- <sup>6</sup> Narula C.K., Paine R.T., Schaeffer R., "Precursors to Boron-nitrogen Macromolecules and Ceramics", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73, **1986**, 383-388
- <sup>7</sup> Narula C.K., Schaeffer R., Paine R.T., "Synthesis of Boron Nitride Ceramics from Poly(borazinylamine) Precursors", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, **1987**, 5556-5557
- <sup>8</sup> Rye R.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Chemical Reactions during the Thermal Processing of Borazene Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, **1990**, 1409-1412
- <sup>9</sup> Rye R.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Chemical Reactions during the Thermal Processing of Borazene Polymers", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180, **1990**, 1041-1046
- <sup>10</sup> Rye R.R., Tallant D.R., Borek T.T., Lindquist D.A., Paine R.T., "Mechanistic Studies of the Conversion of Borazine Polymers to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 286-293
- <sup>11</sup> Paciorek K.J.L., Masuda S.R., Kratzer R.H., "Processible Precursor for Boron Nitride Coatings and Matrices", *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 88-91
- <sup>12</sup> Paciorek K.J.L., Krone-Schmidt W., Harris D.H., Kratzer R.H., Wynne K.J., "Boron Nitride and its Precursors", *Inorganic and organometallic polymers, Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 360, **1988**, 392-406
- <sup>13</sup> Narula C.K., Lindquist D.A., Fan M., Borek T.T., Duesler E.N., Datye A.K., Schaeffer R., Paine R.T., "Models and Polyborazine Precursors for Boron Nitride Ceramics", *Chem. Mater.*, 2, **1990**, 377-384
- <sup>14</sup> Paciorek K.J.L., Harris D.H., Kratzer R.H., "Boron-nitrogen Polymers. Mechanistic Studies of Borazine Polymers", *J. Polymer. Sci.*, 24, **1986**, 173-185
- <sup>15</sup> Sneddon L.G., Mirabelli M.G.L., Lynch A.T., Fazen P.J., Su K., Beck J.S., "Polymeric Precursors to Boron-based Ceramics", *Pure Appl. Chem.*, 63, **1991**, 407-410
- <sup>16</sup> Sneddon L.G., Su K., Fazen P.J., Lynch A.T., Remsen E.E., Beck J.S., "Polymeric Precursors to Boron Nitride Ceramics", *Inorganic and organometallic oligomers and polymers*, **1991**, 199-208
- <sup>17</sup> Wideman T., Sneddon L.G., "Dipentylamine-modified Polyborazylene : A new Melt-spinnable Polymeric Precursor to Boron Nitride Ceramic Fibers", *Chem. Mater.*, 8, **1996**, 3-5



<sup>18</sup> Chan V.Z-H, Rothman J.B., Palladino P., Sneddon L.G., Composto R.J., "Characterization of Boron Nitride Thin Films Prepared from a Polymer Precursor", *J. Mater. Res.*, 11, **1996**, 373-380

<sup>19</sup> Stock A., Poland E., "Borwasserstoffe, IX : B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>", *Chem. Ber.*, **1926**, 2215-2223

<sup>20</sup> Schaeffer G.W., Schaeffer R., Schlesinger H.I., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 1612

<sup>21</sup> Jackson C. B., *Brevet Américain* 2 744 810, **1956**

<sup>22</sup> Schlesinger H.I., "Hydrides and Borohydrides of Light Weight Elements and Related Compounds", *Technical Report, University of Chicago*, **1954-1955**, PB122939

<sup>23</sup> Schaeffer R., Steindler M., Hohnstedt L., Smith H.S., Eddy L.B., Schlesinger H.I., "Preparation of Borazole by the Reduction of Trichloroborazole", *J. Am. Chem. Soc.*, 76, **1954**, 3303-3306

<sup>24</sup> Wideman T., Sneddon L.G. "Convenient procedures for the laboratory preparation of borazine", *Inorg. Chem.*, 34, **1995**, 1002-1003

<sup>25</sup> Maringele W., "Boron-Nitrogen Heterocycles", *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Haiduc I., Sowerby D.B. Eds., *Academic Press, London*, 1, **1987**, 1-101

<sup>26</sup> Siedle A.R., "<sup>11</sup>B NMR Spectroscopy", *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Webb G.A. Ed, *Academic Press New York*, 20, **1988**, 205-314

<sup>27</sup> Wrackmeyer B., "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds Containing Two-, Three- and Four-Coordinate Boron", *Annual Reports on NMR spectroscopy* Webb G.A. Ed, *Academic press New York*, 20, **1988**, 61-203

<sup>28</sup> Kennedy J.D., "Boron", *Multinuclear NMR*, Mason J. Ed., 8, **1987**, 221-258

<sup>29</sup> Beachley O.T. Jr, "The Unsymmetrically Substituted N- and B-methylborazines", *Inorg. Chem.*, 8, **1969**, 981-985

<sup>30</sup> Wrackmeyer B., Nöth H., "<sup>14</sup>N- und <sup>11</sup>B-kernresonanzstudien an Borazinen", *Chem. Ber.*, 109, **1976**, 3480-3485

<sup>31</sup> Wrackmeyer B., Schwarze B., Durran D.M., Webb G.A., "Multinuclear Magnetic Resonance Study of N,N',N"-tris(trimethylsilyl)borazine", *Magn. Reson. Chem.*, 33, **1995**, 557-560

<sup>32</sup> Gervais C., Babonneau F., Maquet J., Bonhomme C., Massiot D., Framery E., Vaultier M., "<sup>15</sup>N Cross-Polarization Using the Inversion-Recovery Cross-Polarization Technique and <sup>11</sup>B Magic Angle Spinning NMR Studies of Reference Compounds Containing B-N Bonds", *Magn. Reson. Chem.*, 36, **1998**, 407-414

<sup>33</sup> Blum Y.D., Laine R.M., "Catalytic Process for Making Compounds Having a Non-Lewis Acid/base Bond between a Group IIIA Metal and Group VA Nonmetal", *Brevet Américain* 4.801.439, **1989**

<sup>34</sup> Kim D., Economy J., "Occurrence of Liquid Crystallinity in a Borazine Polymer", *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 395-400

<sup>35</sup> Cofer C.G., Kim D., Economy J., "Formation of an Ordered Boron Nitride Matrix for Fiber Reinforced Composites", *Ceram. Trans.*, 46, **1994**, 189-197

<sup>36</sup> Fazen P.J., Beck J.S., Lynch A.T., Remsen E.E., Sneddon L.G., "Thermally Induced Borazine Dehydropolymerization Reactions. Synthesis and



Ceramic Conversion Reactions of a New High-yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 2, **1990**, 96-97

<sup>37</sup> Fazen P.J., Remsen E.E., Beck J.S., Carroll P.J., Mcghie A.R., Sneddon L.G., "Synthesis, Properties, and Ceramic Conversion Reactions of Polyborazylene. A High-yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 7, **1995**, 1942-1956

<sup>38</sup> Chan V.Z-H, Rothman J.B., Palladino P., Sneddon L.G., Composto R.J., "Characterization of Boron Nitride Thin Films Prepared from a Polymer Precursor", *J. Mater. Res.*, 11, **1996**, 373-380

<sup>39</sup> Kim D., Cofer C.G., Economy J., "Fabrication and Properties of Ceramics Composites with Boron Nitride Matrix", *J. Am. Cer. Soc.*, 78, **1995**, 1546-1552

<sup>40</sup> Kim D., Economy J., "Fabrication of Oxidation-resistant Carbon Fiber / Boron Nitride Matrix Composites", *Chem. Mater.*, 5, **1993**, 1216-1220

<sup>41</sup> Cofer C.G., Economy J., Xu Y., Zangvil A., Lara-Curzio E., Ferber M. K., More K. L., "Characterization of Fiber/Matrix Interfaces in Composites with a Boron Nitride Matrix", *Composites Science and Technology*, 56, **1996**, 967-975

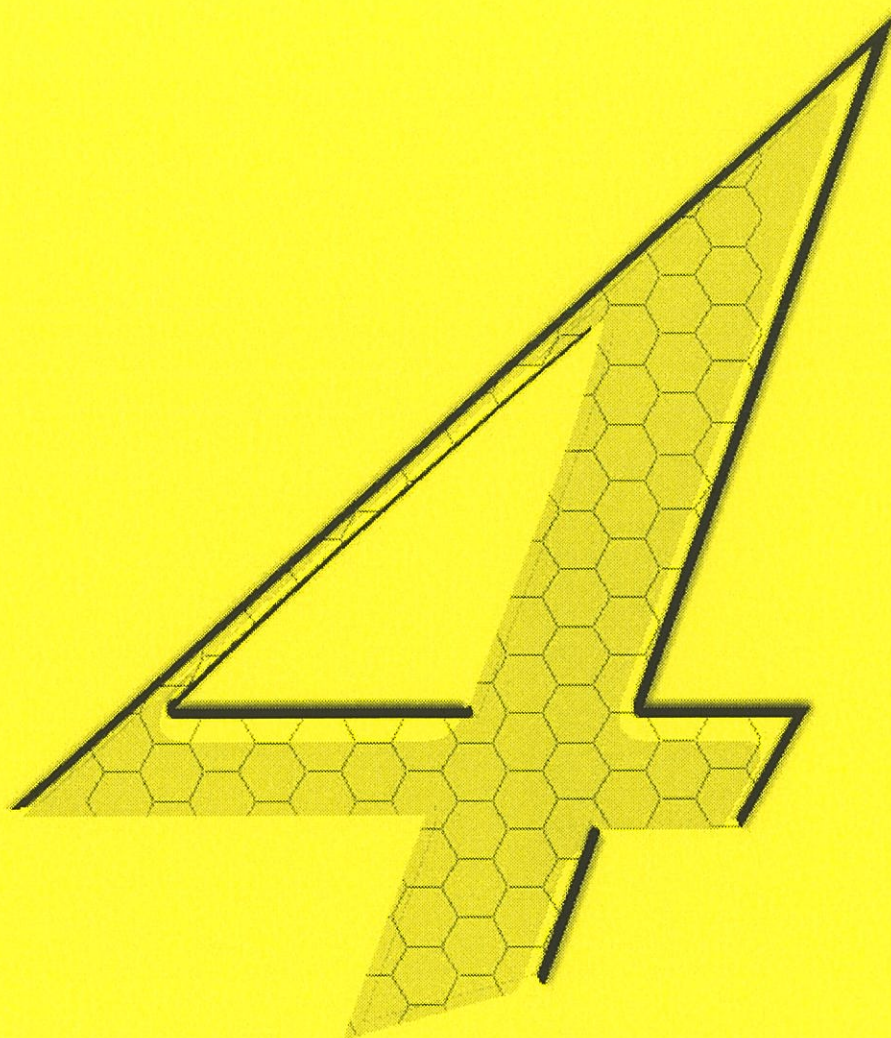
<sup>42</sup> Cofer C., Saak A., Economy J., "Carbon/Boron Nitride Composites: an Alternative to Carbon/Carbon", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **1995**, 663-671

<sup>43</sup> Economy J., Dong-Pyo K., "Borazine Oligomers and Composite Materials Including Boron Nitride and Methods of Making the Same", *Brevet Américain* 5 399 377, **1995**

<sup>44</sup> Pujol P., Pillot J.P., Manfe O., Naslain R., Birot M., Bourrat X., Paillet R., Dunogues J., " Préparation de Poly(borazylène) Mésophasique, Poly(borazylène) Mésophasique, Utilisation à Titre de Précurseur de BN", *Brevet Français* 2 765 567, **1997**







---

**Propriétés physico-chimiques des borazines  
polycondensées**





**4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES BORAZINES POLYCONDENSEES97**

<b>4.1. ETUDE DE LA STRUCTURE DES OLIGOMERES</b>	<b>98</b>
4.1.1. ETUDE PAR SPECTROMETRIE IR	98
4.1.2. ETUDE PAR RMN <sup>11</sup> B	98
4.1.3. ETUDES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	100
4.1.4. ANALYSE THERMIQUE (DSC, ATG)	104
<b>4.2. ETUDES EN MICROSCOPIE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE</b>	<b>106</b>
4.2.1. POLY(BORAZYLENE) SANS SOLVANT	106
4.2.2. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE BORAZINE <u>1</u>	108
4.2.3. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE BENZENE <u>B</u>	110
4.2.4. POLY(BORAZYLENE) SOLVATE PAR ADDITION DE TOLUENE <u>T</u>	111
4.2.5. ETUDE EN TEMPERATURE	112
<b>4.3. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	<b>114</b>
4.3.1. INTRODUCTION – MONTAGE	114
4.3.2. DIFFRACTION A TEMPERATURE AMBIANTE	114
4.3.3. EFFET DE SOLVANT	116
<b>4.4. ETUDE DU COMPORTEMENT EN TEMPERATURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</b>	<b>118</b>
4.4.1. CARACTERISATION DE L'ETAT SOLIDE (T<-110°C)	118
4.4.2. ETUDE DE LA FUSION – CRISTALLISATION	118
4.4.3. ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE	119
4.4.4. ETUDES EN EELS	121
4.4.5. COMPORTEMENT DU POLY(BORAZYLENE) SOUS LE FAISCEAU D'ELECTRON	124
4.4.5.1. Fusion à basse température (T<-110°C)	124
4.4.5.2. Réticulation à température ambiante	124
<b>4.5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS</b>	<b>125</b>





#### **4. Propriétés physico-chimiques des borazines polycondensées**

L'analogie entre le carbone et le nitrure de bore, soulignée dans l'introduction générale peut se poursuivre à travers une comparaison des systèmes mésophasiques. *Dans le cas de la mésophase de carbone, un traitement thermique jusqu'à 350-450°C (suivant les systèmes), permet d'augmenter la taille des domaines anisotropes<sup>1-3</sup>.* L'accroissement de l'agitation thermique améliore la mobilité des molécules mésogènes et augmente l'ordre à grande distance. Au-delà de cette température, on observe la plupart du temps, une thermolyse des mésogènes, sans jamais observer l'état liquide isotrope (réversion). Si la mésophase n'est pas réticulée, cette étape conduit à un solide poreux (semi-coke) qui perd la plupart des propriétés potentielles de l'état mésomorphe.

Dans le cas du poly(borazylène), les résultats qui seront apportés et discutés dans le présent chapitre montrent que le comportement thermique est comparable, bien que *très décalé vers les basses températures*. Le poly(borazylène) est liquide à température ambiante et supporte mal un traitement thermique au-delà de 100°C environ. Ensuite, intervient la thermolyse des oligomères et leur transformation en solide poreux tout comme pour le carbone. La différence essentielle entre les deux systèmes tient au fait que le traitement thermique du poly(borazylène) au-delà de la température ambiante désorganise le système au lieu de l'organiser comme pour le carbone. L'agitation thermique provoque ici le retour progressif à un liquide isotrope.

Comme il était impossible de chauffer de manière notable ces BPC, l'utilisation de solvants s'est imposée pour contrôler l'anisotropie des BPC par la voie lyotrope et assurer une plus grande fluidité voire une meilleure homogénéité des échantillons. Divers solvants ont été utilisés, tout d'abord la borazine, puis deux solvants aromatiques *stricto sensu*, le benzène et le toluène. Par ailleurs, il a été constaté que l'ajout d'autres solvants non aromatiques amenait une diminution du caractère mésophasique.

Ce chapitre est consacré à la description des caractéristiques intrinsèques des BPC suivant le choix du solvant.

## 4.1. Etude de la structure des oligomères

### 4.1.1. Etude par spectrométrie IR

La comparaison des spectres IR de la borazine et des poly(borazylène)s (mésophasiques ou non) synthétisés montre que ces derniers ont une bande d'absorption caractéristique de la liaison B-N vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  très élargie par rapport à celle de la borazine. Les positions des bandes d'absorptions  $\nu_{\text{N-H}}$  à  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{B-H}}$  à  $2450\text{-}2580\text{ cm}^{-1}$  sont en bon accord avec les valeurs données dans la littérature<sup>4</sup>, et ont des intensités qui varient avec le degré de polycondensation.

### 4.1.2. Etude par RMN $^{11}\text{B}$

A titre d'exemples les spectres RMN  $^{11}\text{B}$  de trois poly(borazylène)s caractéristiques des séries d'essais réalisés, sont donnés à la Figure 1. Il s'agit des BPC suivantes :

PB : poly(borazylène) non mésophasique (Chapitre 3, Tableau 2, Expérience n°2)

PB4 : poly(borazylène) mésophasique élaboré en autoclave, mais sans pression initiale de diazote

PB27 : poly(borazylène) mésophasique élaboré en autoclave, mais avec une pression initiale de diazote.

Bien que ces spectres n'aient pas été enregistrés exactement dans les mêmes conditions, ils possèdent tous un large signal centré à environ 30 ppm (qui correspond au déplacement chimique des atomes de bore de la borazine) et qui est d'autant plus intense que la polycondensation est moins avancée. Dans le cas de la Figure 1-a, on observe, outre ce large massif de faible intensité, des signaux dans la zone +10 à -30 ppm relatifs au réactif ( $\text{NH}_3\text{:BH}_3$ ) et à des espèces de type polyaminoboranes. Tous possèdent également des épaulements se situant dans la zone des déplacements chimiques du borazanaphtalène et de la diborazine, déjà isolés et caractérisés par Fazen *et al.*<sup>5,6</sup>, déplacements donnés dans le Tableau 1.

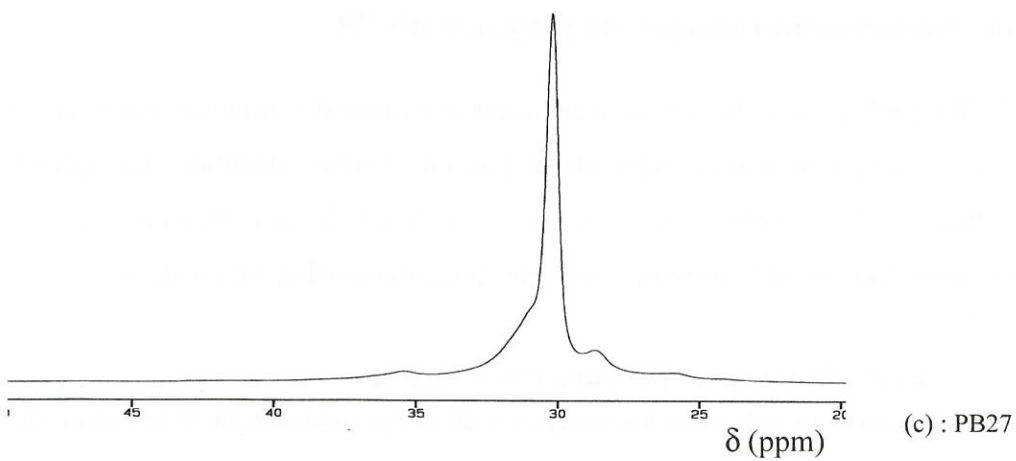
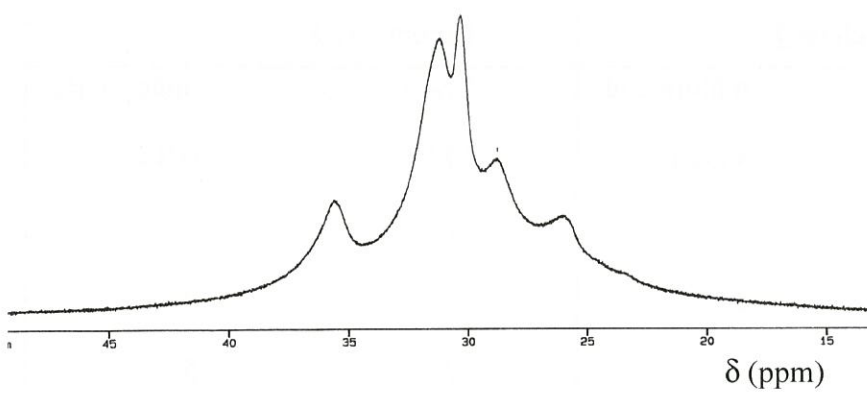
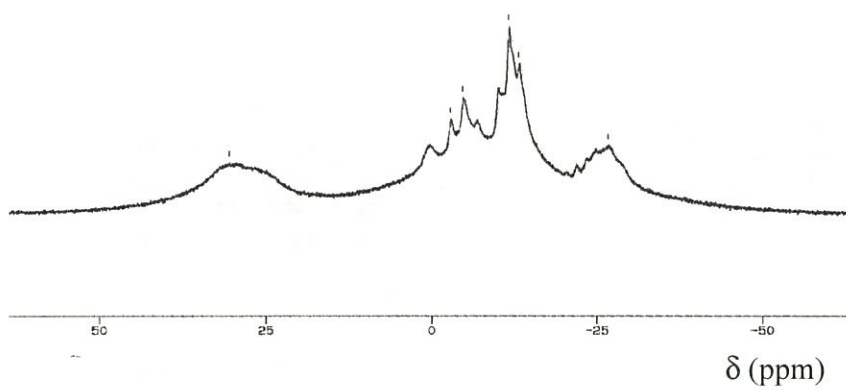
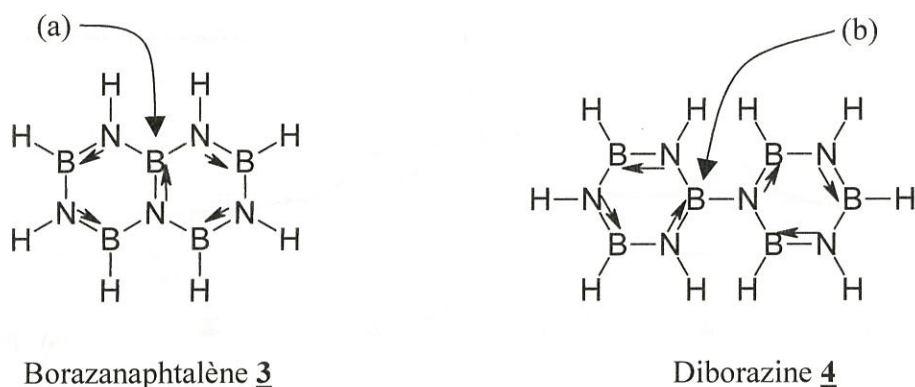


Figure 1 : Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  en mode découplé de BPC





Borazanaphthalène <u>3</u>		Diborazine <u>4</u>	
$\delta$ (ppm)	multiplicité	$\delta$ (ppm)	multiplicité
25,8	s(B <sub>(a)</sub> )	29,7	s(B <sub>(b)</sub> )
31,1	d	31,2	d
35,5	d	32,1	d
		32,5	d

**Tableau 1 : Déplacements chimiques de 3 et 4 en RMN  $^{11}\text{B}$**

L'effet quadripolaire du bore et le caractère complexe des réactions mises en jeu au cours de la polycondensation n'autorisent pas une bonne résolution des spectres RMN. L'étude RMN ne permet pas la mise en évidence de la formation d'espèces mésogènes mais accreditent la présence de cycles boraziniques liés ou condensés.

#### 4.1.3. Etudes par spectrométrie de masse

Afin de mieux appréhender les processus de polycondensation et la nature des BPC formées, diverses études en spectrométrie de masse ont été réalisées. Dans certains cas, des caractérisations par les chromatographies d'exclusion stérique (SEC) ont été conduites en parallèle.

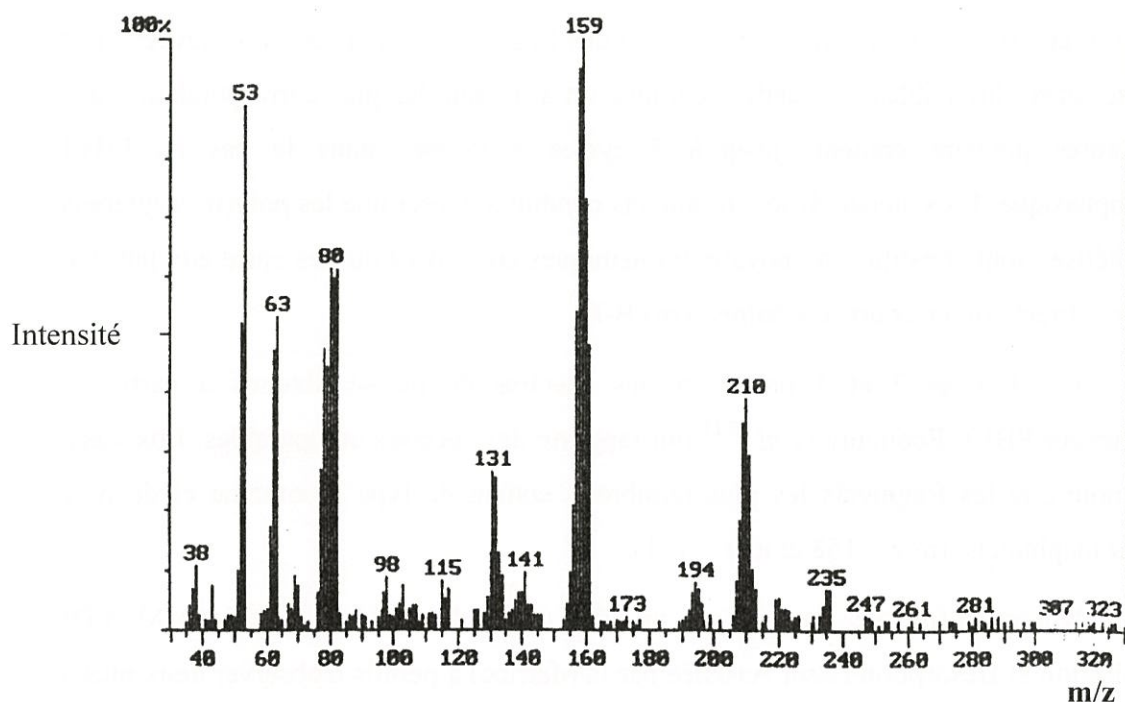
Les spectres de masse de la borazine 1<sup>7</sup>, du borazanaphthalène 3<sup>6,8,9</sup> et de la diborazine 4<sup>6,8,9</sup> sont connus. Ils présentent les pics principaux suivants :

1 ;  $m/z = 80$  et  $m/z = 53$

3 ;  $m/z = 132$  et  $m/z = 103$

4 ;  $m/z = 158$  et  $m/z = 103$

Quelques études ont également été réalisées sur les gaz formés (à l'exception de l'hydrogène) durant la polycondensation. Le spectre correspondant aux espèces gazeuses formées au cours de l'élaboration du PB12, polymère mésophasique, est présenté à la Figure 2 à titre d'illustration.



**Figure 2 : Spectres de masse des gaz dégagés lors de la synthèse du PB12**

Le spectre du PB12 montre la présence de pics correspondant aux composés **1** ( $m/z = 80 : B_3N_3H_5^+$ ), **3** ( $m/z = 131 : B_5N_5H_7^+$ ), et **4** ( $m/z = 158 : B_6N_6H_9^+$ ) mettant bien en évidence les produits de condensation, et tout particulièrement, le borazanaphtalène **3**, corroborant la formation de cycles condensés que l'on suppose être à l'origine de l'apparition de la mésophase. Le signal correspondant à  $m/z = 210$  pourrait correspondre à un borazinylborazanaphtalène dans lequel le cycle de la borazine serait lié au borazanaphtalène.

L'essentiel des études de spectrométrie de masse a porté sur les poly(borazylène)s précurseurs eux-mêmes. La mise en œuvre de la technique FAB+ (Fast Atom Bombardement) a montré que les spectres de masse des PB4 (mésophasique), PB10 et PB11 (non mésophasiques) étaient très semblables. Il n'a pas été possible, même en opérant en haute résolution d'attribuer une formule brute au pic

le plus intense du spectre :  $m/z = 451,1203$ . Ce signal n'est pas caractéristique de BPC seules, mais fait intervenir le solvant nécessaire à la mise en œuvre de la méthode (THF) et peut être même la matrice. La possible interaction du solvant et la mauvaise correspondance avec les résultats de chromatographie d'exclusion stérique nous ont incités à utiliser d'autres techniques.

Ainsi, la mise en œuvre de la spectrométrie de masse sous impact électronique a conduit aux mêmes fragments, mais aussi à des fragments de masses plus élevées mais d'intensités plus faibles. Par cette technique on a obtenu des pics correspondant à des structures pouvant contenir jusqu'à 5 cycles condensés dans le cas du PB13 mésophasique. L'existence de tels fragments conduit à penser que les poly(borazylène)s synthétisés sont constitués de noyaux boraziniques condensés ou liés entre eux par une liaison directe ou de courts enchaînements B-N.

Les Figures 3 et 4 présentent les spectres de masse obtenus à partir du précurseur PB13. Economy *et al.*<sup>10,11</sup> ont rapporté des spectres comparables. Eux aussi ont noté que les fragments les plus nombreux étaient de type diborazine et de type borazanaphthalène ( $m/z = 158$  et  $m/z = 131$ ).

Notons enfin que, dans le cas du PB4 (mésophasique) la technique MALDI (Ionisation et Désorption Laser Assistée par la Matrice) a permis d'observer deux pics à  $m/z = 1030,18$  et  $1084,26$ , suggérant l'existence de molécules de masse encore plus élevée.

Ainsi, même si la spectrométrie de masse ne permet pas de distinguer les poly(borazylène)s mésophasiques des non mésophasiques obtenus au cours de ce travail, elle permet de comprendre les raisons de l'apparition d'une mésophase si l'on se réfère aux noyaux aromatiques condensés à l'origine des mésophases carbonées.

Même si la spectrométrie de masse ne suffit pas à confirmer de façon absolue les structures affichées, il est raisonnable de penser que les BPC telles que le PB13 sont constituées de noyaux boraziniques condensés expliquant leur caractère mésophasique.



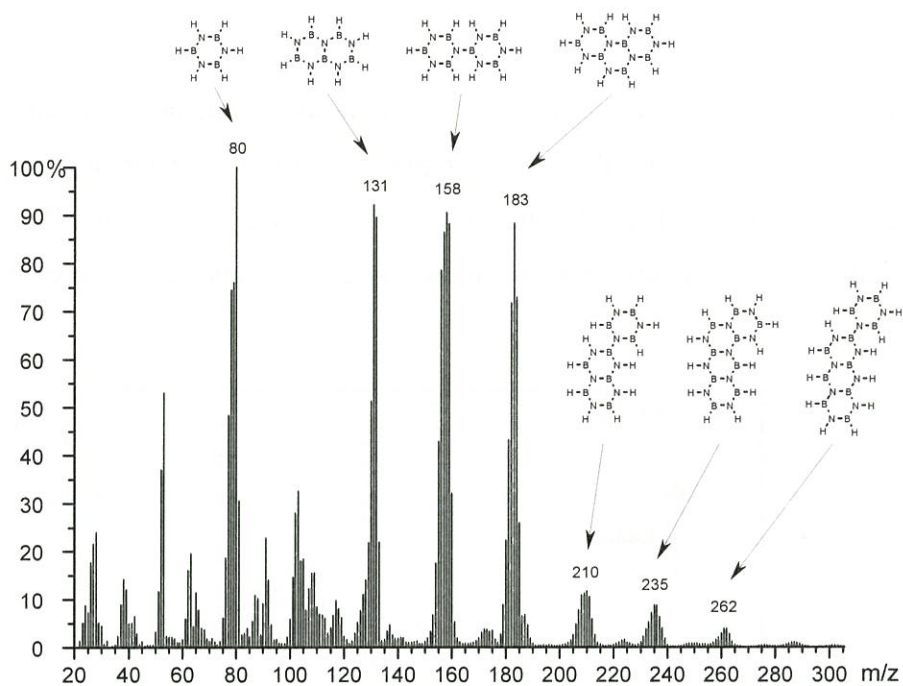


Figure 3: Spectre de masse sous impact électronique du PB13

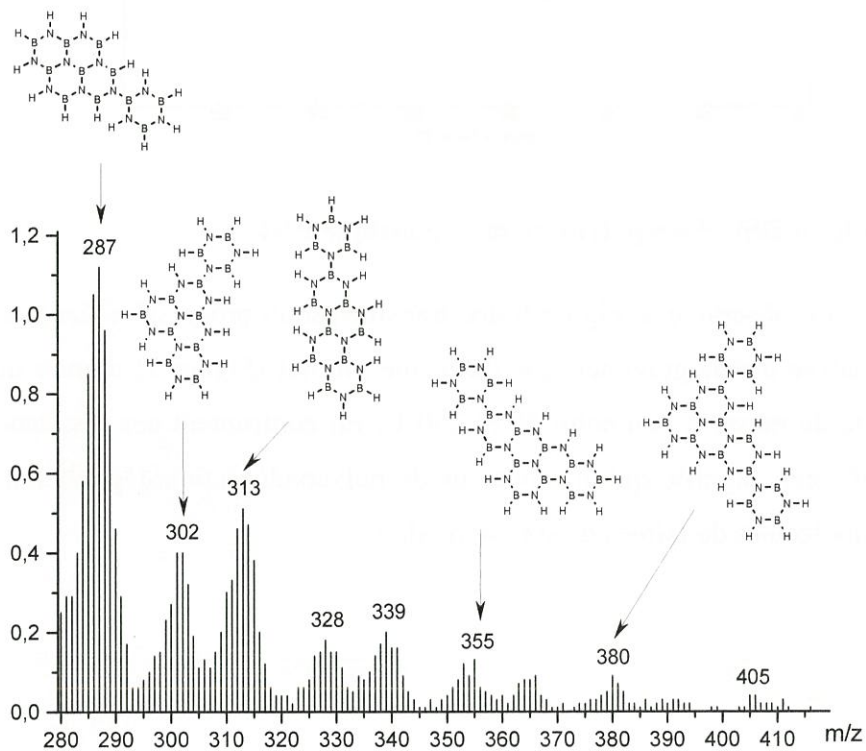
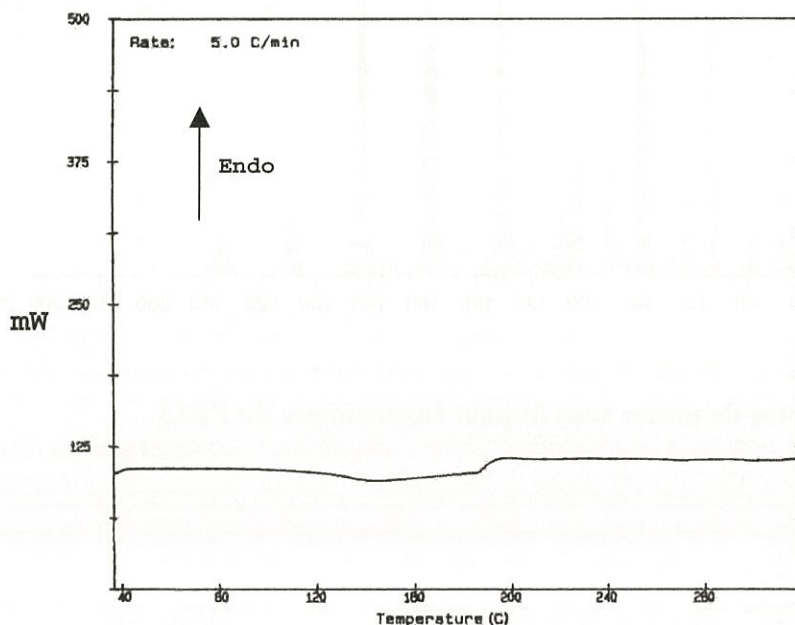


Figure 4 : Agrandissement (280-410) du spectre de masse sous impact électronique du PB13

#### 4.1.4. Analyse thermique (DSC, ATG)

La plupart des résultats obtenus par ATG sont donnés dans les tableaux indiquant les taux de résidu (chapitre 3). Les résultats obtenus avec un oligomère mésophasique, à savoir le PB4, sont rapportés afin de tenter d'observer l'état mésophasique en recherchant des transitions lors d'un cycle de chauffe suivi d'un refroidissement<sup>12</sup>. Ce précurseur a été étudié par DSC (Figure 5 et Figure 6) et ATG (Figure 7).



**Figure 5 : Etude en DSC d'un polymère mésophasique PB4**

En DSC, on observe à la Figure 6 une transformation progressive dans la zone 70-220°C. L'analyse thermogravimétrique du même produit (Figure 7) montre qu'une importante perte de masse a lieu entre 60 et 250°C. En confrontant ces résultats avec ceux de la DSC, cela signifie qu'un processus de polycondensation/dégradation avec élimination de molécules de faibles masses se produit.

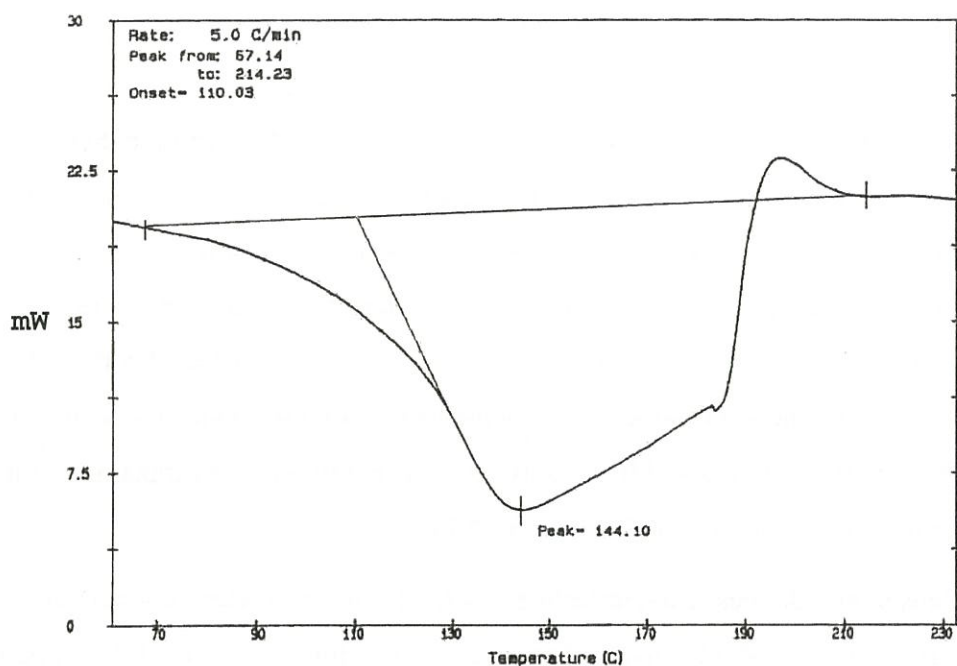


Figure 6 : Etude en DSC d'un polymère mésophasique PB4 (agrandissement du domaine de température 60-230°C)

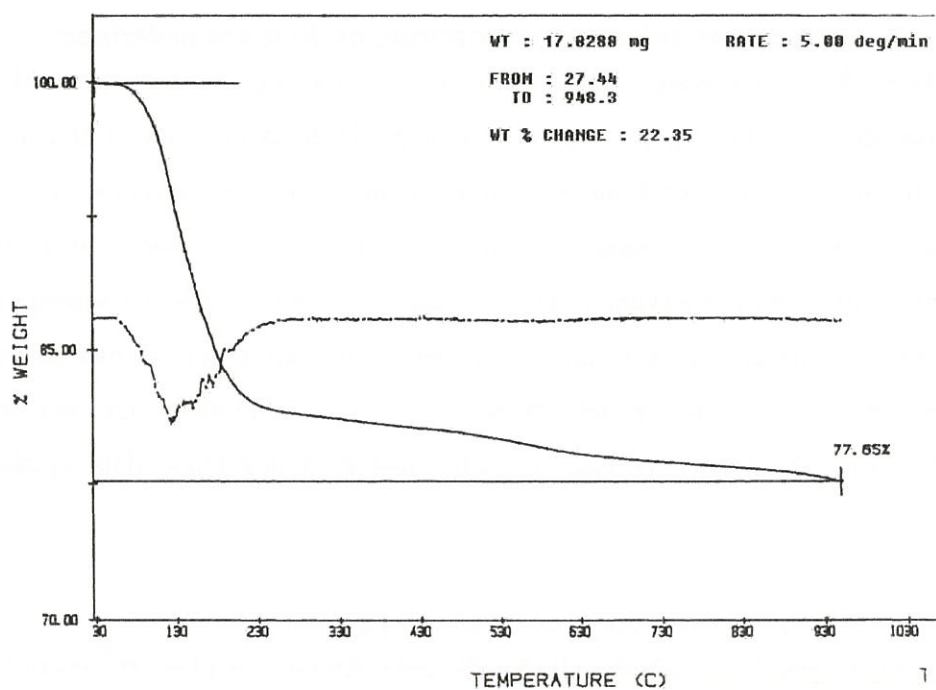


Figure 7 : Etude par ATG du PB4

L'analyse du comportement des BPC a été poursuivie pour des gammes de température plus faibles, comprises entre  $\theta = -140$  °C et  $\theta = 0$  °C. On observe, pour



tous les échantillons, une large et faible transition exothermique autour de  $\theta = -130$  °C, lors d'un réchauffement de l'échantillon. Cette transition ne peut correspondre à la fusion du poly(borazylène), car la fusion est une transition endothermique. Seul un gain en stabilité du système pourrait libérer de l'énergie. Il est possible qu'une partie de l'échantillon passe d'un état totalement amorphe vers un état plus ordonné, dans lequel de tous petits domaines commencent à s'organiser. Lors du refroidissement des échantillons, les transitions observées ne sont plus communes à tous les échantillons. Toutefois, un pic endothermique est généralement observé pour des températures comprises entre  $\theta = -55$  et  $\theta = -130$  °C suivant les échantillons. Ces transitions sont de faible énergie puisqu'elles sont inférieures à 10 J/g.

L'ensemble de ces caractérisations permet une meilleure connaissance des poly(borazylène)s synthétisés, mais n'apporte pas d'information quant à l'apparition d'une mésophase. Seule, l'étude par microscopie optique (au microscope polarisant) devait permettre d'obtenir des informations à ce sujet et de situer nos poly(borazylène)s par rapport à ceux d'Economy *et al.*<sup>11</sup>

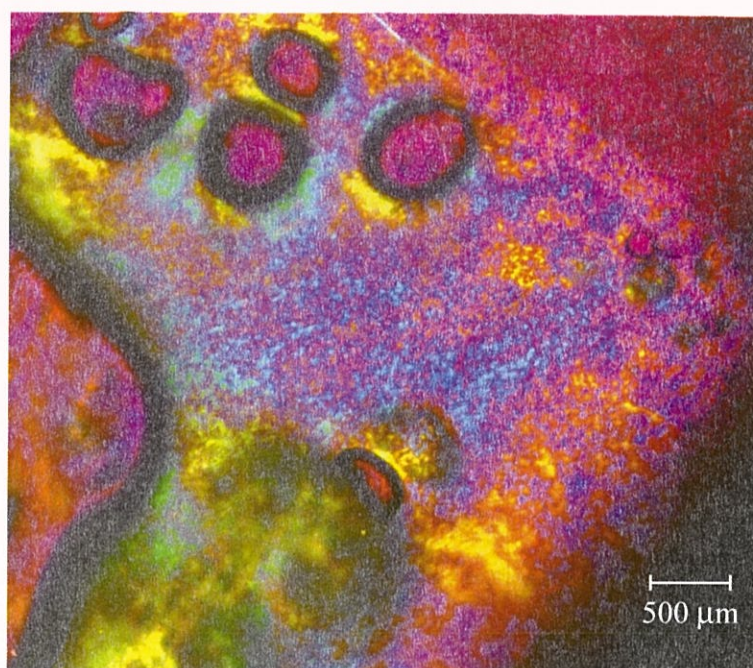
#### **4.2. Etudes en microscopie optique en lumière polarisée**

Lors de leurs travaux, Economy *et al.*<sup>10,11</sup> ont suggéré l'existence d'un état cristal liquide dans un oligomère synthétisé à partir de la borazine. Cet état cristal-liquide disparaissait lors d'un traitement en température; il était réversible après retour à température ambiante. Ces auteurs ont aussi montré qu'il était possible d'améliorer le taux d'anisotropie en conservant le poly(borazylène) durant quelques semaines à une température proche de 0°C. Ce maintien à basse température permet probablement au polymère de se réorganiser lentement, alors que continuent les réactions de polymérisation. Dans tous les cas, il s'agit d'une évidence ténue d'un système mal contrôlé.

##### **4.2.1. Poly(borazylène) sans solvant**

Contrairement au carbone qui absorbe énormément, les observations ont pu être réalisées en transmission. Pour cela, on dépose à la surface d'une lame de verre de silice une goutte d'un échantillon liquide et translucide (donc peu condensé) tel que le PB30 (Figure 8).

On observe de petites bulles et, au centre, une mosaïque bleue et lie de vin. Sur la périphérie, une autre mosaïque constituée de couleurs jaune et lie de vin est observée. Chaque domaine, de couleur jaune ou bleue, est constitué par un empilement de molécules planes orientées parallèlement les unes par rapport aux autres (domaine isocline) et observé sur la tranche. Pour les domaines de couleur lie de vin, une indétermination subsiste : soit la zone est anisotrope avec ses plans orientés parallèlement aux polariseurs, ou perpendiculairement au faisceau, ou bien la zone est isotrope. La rotation de la platine permet de lever partiellement cette indétermination.



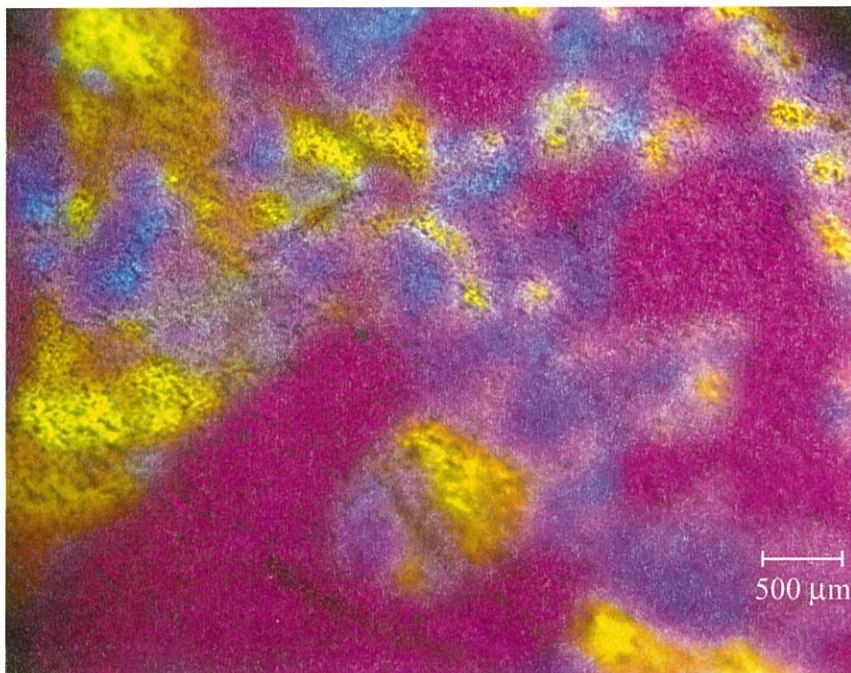
**Figure 8 : Cliché de microscopie optique du PB30 (lumière polarisée avec une lame d'onde)**

Compte tenu de l'échelle, les domaines anisotropes n'ont pas des tailles très grandes, mais on observe toutefois une certaine cohérence dans l'orientation de ces domaines. C'est ainsi qu'il n'y a pas de domaine jaune au cœur de la mosaïque bleue.

Afin d'avoir une uniformité dans l'épaisseur de l'échantillon, on a rajouté sur la préparation une deuxième lame de verre de silice (Figure 9). Instantanément, l'image change d'aspect sous l'effet du champ de cisaillement induit par cette manipulation. Les petits domaines isoclines coalescent pour conduire à des domaines plus grands. Bien que les zones couleur lie de vin couvrent un grand domaine, on observe majoritairement



des zones jaunes ou bleues possédant de larges extensions. *Ces zones isoclines sont caractéristiques de la nature cristal liquide* de l'échantillon. De plus, les mésogènes ont visiblement la faculté de s'aligner lorsqu'on les place dans un champ de contrainte.



**Figure 9 : Cliché de microscopie optique du PB30 entre lames parallèles de verre de silice (lumière polarisée avec une lame d'onde)**

Si l'on compare les résultats de cette étude aux quelques informations données par Economy *et al.*<sup>10,11</sup>, il est légitime de penser que les BPC de cette étude présentent un caractère mésophasique égal et même supérieur à celui des précurseurs préparés par ces auteurs. Cependant si, cette étude vient largement compléter les données de la littérature son apport, à ce stade, n'est pas assez décisif.

#### **4.2.2. Poly(borazylène) solvato par addition de borazine 1**

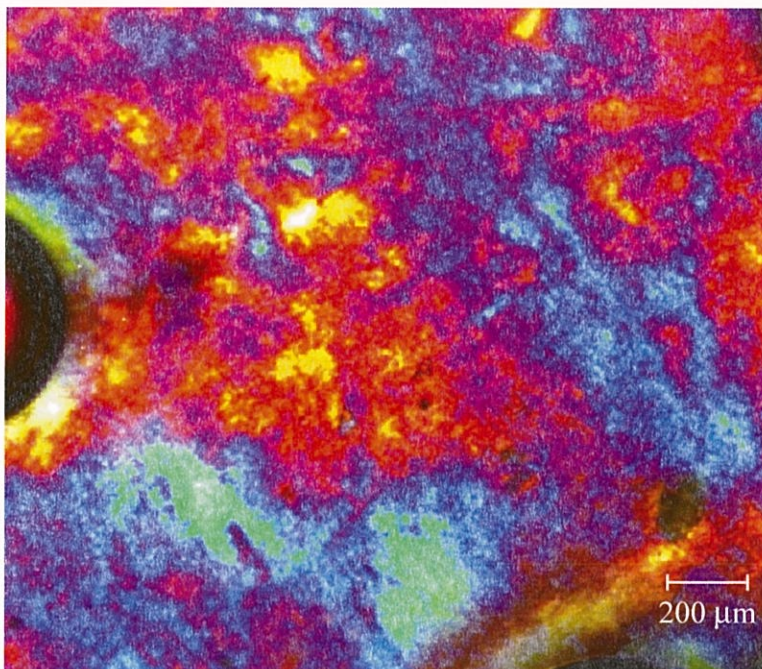
Les raisons qui ont motivé la mise en œuvre de solvants ont déjà été indiquées (plus grande fluidité facilitant la réorganisation et meilleure homogénéité). Le choix de la borazine comme solvant s'imposait car : (i) on pouvait supposer que 1 de par sa nature (unité monomère) serait un excellent solvant des poly(borazylène)s; (ii) il évitait d'introduire tout autre élément que le bore, l'azote ou l'hydrogène déjà présents dans les poly(borazylène)s et (iii) toute réaction éventuelle de 1 ne devait pas transformer fondamentalement le poly(borazylène) mis en solution.



Après une série d'essais d'orientation où il s'avérait qu'une trop grande quantité de **1** augmentait le caractère isotrope du milieu et qu'une trop faible quantité gênait la réorganisation par manque de fluidité, il a été choisi de mélanger, à masses égales, le composé **1** et les PB13 et PB25 constituant ainsi les nouveaux précurseurs :

PB13<sub>1</sub> et PB25<sub>1</sub>

L'étude de ces poly(borazylène)s modifiés a confirmé l'apparition de larges domaines anisotropes colorés en bleus ou jaune-orangés suivant l'orientation comme le montre le cliché de la Figure 10. Le poly(borazylène) absorbe le solvant. Il présente alors une fluidité beaucoup plus élevée qui permet d'affirmer qu'il s'est bien formé un liquide organisé, dont on verra plus loin qu'il s'agit d'une **mésophase solvatée**.



**Figure 10 : Clichés de microscopie optique du PB25<sub>1</sub> (lumière polarisée avec une lame d'onde)**

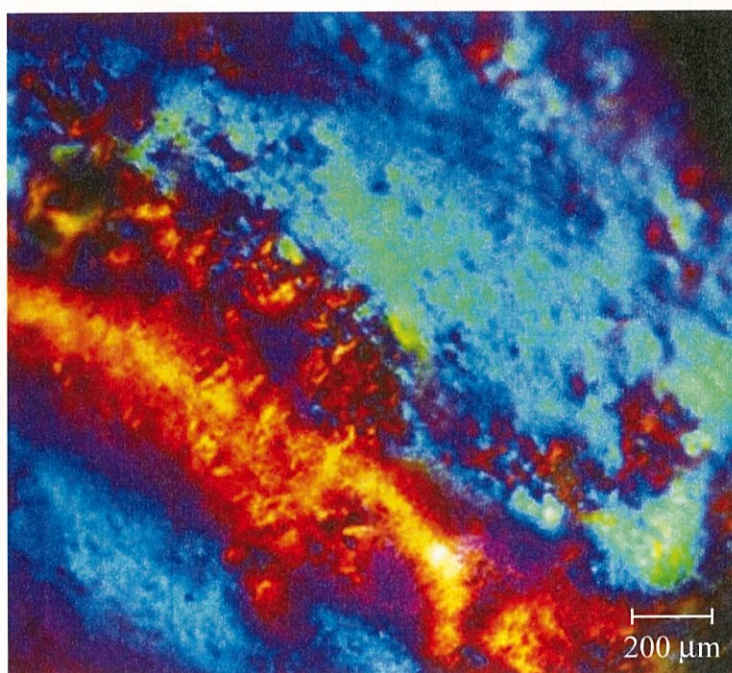
Sur ce cliché, on observe principalement deux grands domaines bleus. Les variations d'intensité, au sein d'un même domaine sont dues aux variations d'épaisseur de l'échantillon. La jonction entre ces domaines est constituée d'un mélange de domaines jaunes-orangés et de domaines couleur lie de vin. La rotation de la platine jusqu'à un angle de 90° permet d'observer des changements progressifs de couleur au sein de l'échantillon. Ainsi est-il possible de constater que la majorité des domaines observés lie de vin sont, après rotation de 45°, de couleur jaune-orangé ou bleu. Cela

signifie que ces zones présentent, pour cet angle, une biréfringence caractéristique. Si l'on poursuit la rotation de la platine, de  $45^\circ$  supplémentaire, ces domaines sont alors à nouveau observés couleur lie de vin.

La rotation progressive de la platine permet de lever une partie de l'ambiguïté concernant les domaines initialement observés couleur lie de vin et montre qu'il s'agit d'une phase présentant quasiment *100% d'anisotropie*.

#### 4.2.3. Poly(borazylène) solvato par addition de benzène B

La borazine, **1** (aussi appelé benzène "minéral") a été remplacée par le benzène lui-même, les mélanges étant toujours effectués à masses égales pour les raisons évoquées ci-avant. Les PB13 et 25 ont été mélangés à masse égale avec le benzène constituant, de la même façon, des liquides anisotropes (PB13<sub>B</sub> et PB25<sub>B</sub>) comme le montre la Figure 11.



**Figure 11 : Cliché de microscopie optique du PB25<sub>B</sub> (lumière polarisée avec une lame d'onde)**

Ce cliché présente principalement trois zones. Deux zones bleues, séparées par un domaine de couleur jaune-orangé. Toutes trois possèdent les caractéristiques d'une anisotropie structurale. Par contre, on n'observe pas, comme précédemment avec la borazine, de domaines étendus de couleur lie de vin. Le mélange semble donc plus homogène en utilisant le benzène plutôt que la borazine.

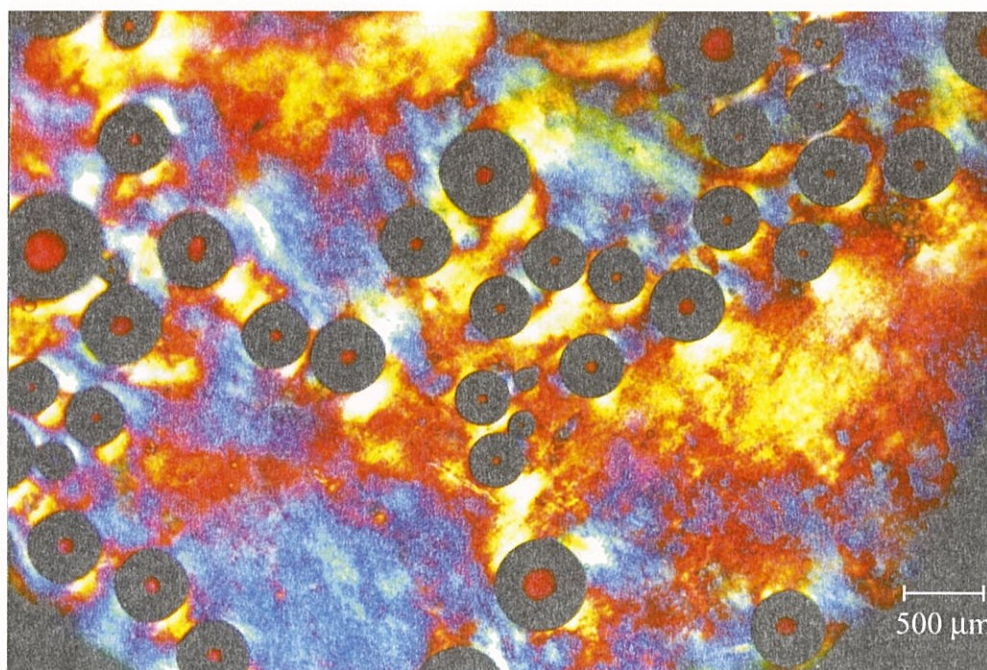


#### 4.2.4. Poly(borazylène) solvatoé par addition de toluène T

C'est avec ce solvant que le plus grand nombre d'essais a été réalisé : le toluène ne présente pas la toxicité du benzène et il est beaucoup moins onéreux et fragile que la borazine. Ainsi, un mélange à masses égales (toujours pour les mêmes raisons) de toluène et des PB15, 22, 25, 28, 29 et 30 a constitué les nouveaux précurseurs référencés :

#### PB15<sub>T</sub>, PB22<sub>T</sub>, PB25<sub>T</sub>, PB28<sub>T</sub>, PB29<sub>T</sub> et PB30<sub>T</sub>

Comme pour la borazine et le benzène, le toluène ajouté à différents poly(borazylène)s forme systématiquement une mésophase solvatoée présentant de larges domaines anisotropes (Figure 12). Les variations de couleurs d'interférences sont liées avant tout aux variations d'épaisseur traversées qui ne sont pas ici contrôlables. Au regard de la mésophase observée précédemment (avec du benzène), on observe une plus faible homogénéité du milieu, avec notamment la présence de nombreux domaines couleur lie de vin.



**Figure 12 : Clichés de microscopie optique du PB25<sub>T</sub> (lumière polarisée avec une lame d'onde)**

Toutefois, ici aussi, l'ambiguïté quant à ces domaines est levée en effectuant une rotation de la platine. A 45°, la majorité de ces domaines sont alors de couleur bleue ou jaune-orange, caractéristique à nouveau d'un ordre structural.



Dans un cas (PB30) les proportions respectives de toluène et de poly(borazylène) ont été variées. Les mélanges à masses égales de solvant et de poly(borazylène) conduisent à des mésophases homogènes. L'augmentation de la dilution a un effet négatif : une proportion massique toluène/poly(borazylène) = 3/1 apporte une diminution considérable du caractère mésophasique et une perte totale pour une proportion de 10/1. Cette expérience confirme que non seulement le poly(borazylène) absorbe le toluène mais que lors des dilutions dans un excès de toluène, le poly(borazylène) se solubilise à son tour. Dans ce cas on montre que l'anisotropie se perd progressivement au fur et à mesure que la dilution augmente par dilution de la mésophase dans le solvant.

#### 4.2.5. Etude en température

Certains des échantillons précédemment observés ont été portés en température tout en poursuivant les observations en lumière polarisée. Toutes ces observations peuvent être résumées de la façon suivante. Dès 100°C, un dégagement gazeux dû à la dégradation du polymère, vient gêner les observations, et ceci jusqu'à une température de 200°C environ. Toutefois, des mouvements de réorganisation persistent jusqu'à 300°C. Au-delà de cette température, l'échantillon semble solide et ne présente plus aucun mouvement.

La structure anisotrope observée au départ (à température ambiante) n'est pas conservée lors de ce type de traitement thermique. La vitesse de chauffe appliquée (20°C/min) est trop élevée, ce qui génère de nombreuses bulles. Seuls les domaines situés sous la surface de ces bulles possèdent encore des signes d'anisotropie, le reste du matériau étant devenu isotrope.

Il convient donc, pour éviter ce phénomène de formation de bulles, d'effectuer des traitements thermiques avec des vitesses de chauffe relativement lentes. Comme on le verra par la suite, un long palier (24h) à la température de 60°C, permet de s'affranchir de ce problème.

## Remarque

### Etude par DSC d'une BPC traitée au toluène : PB4

On observe un large pic exothermique centré vers  $\theta = -130$  °C au cours du réchauffement de l'échantillon (Figure 13). L'absence de pic endothermique dû au toluène libre ( $F = -95$  °C) indique que le toluène est totalement "lié" au poly(borazylène) mésophasique (solvatation). En milieu dilué, le bruit de fond empêche de discerner les phénomènes qui se produisent. Donc, l'addition de toluène joue un rôle fondamental dans l'apparition de la mésophase.

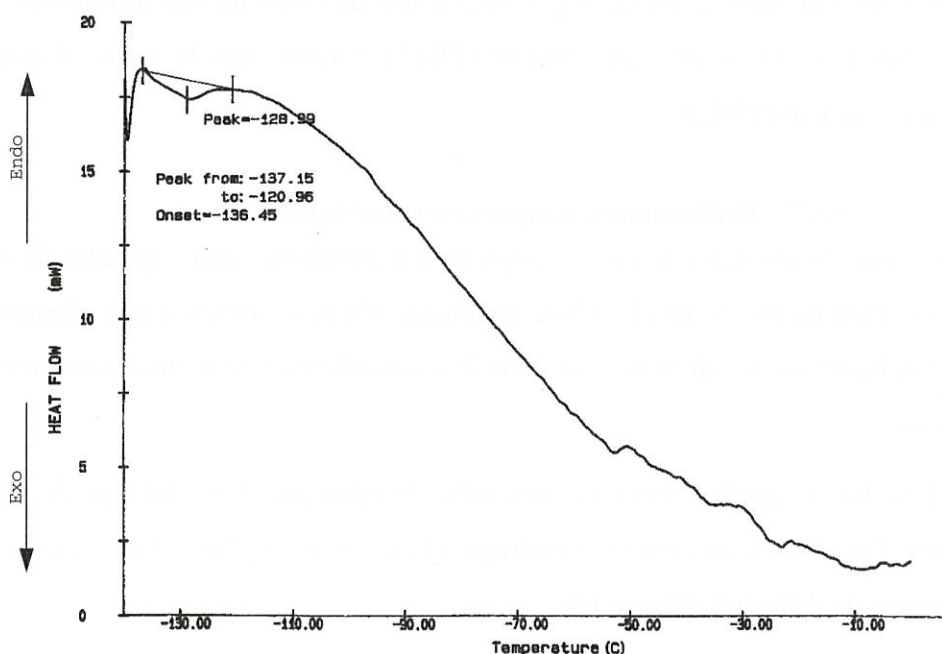


Figure 13 : DSC lors d'un réchauffement du PB4 mélangé avec du toluène.

### **4.3. Etude par diffraction des rayons X**

#### **4.3.1. Introduction – Montage**

Comme les poly(borazylène)s sont liquides à la température ambiante et qu'ils présentent une anisotropie optique, il convenait de connaître le type d'ordre qui existe dans ces liquides. Pour cela, un montage de diffusion aux petits angles a été utilisé\*. La source de rayons X est constituée d'un générateur à anode tournante, l'échantillon est placé dans un tube capillaire de 1,5 mm de diamètre et le détecteur, plan, permet l'acquisition du faisceau diffracté suivant deux directions de l'espace.

Les échantillons sont préparés en boîte à gants, dans des tubes de verre qui sont ensuite scellés à la flamme. Deux poly(borazylène)s de viscosité très différentes ont été utilisés: l'un sous forme de pâte blanche (PB13), l'autre sous la forme d'une huile translucide visqueuse (PB28).

#### **4.3.2. Diffraction à température ambiante**

Le poly(borazylène) le moins visqueux a d'abord été centrifugé afin de séparer les divers constituants éventuels. Cette technique n'a pas conduit à une démixtion au sein de l'échantillon. Ce dernier peut donc être considéré comme étant constitué d'une seule phase.

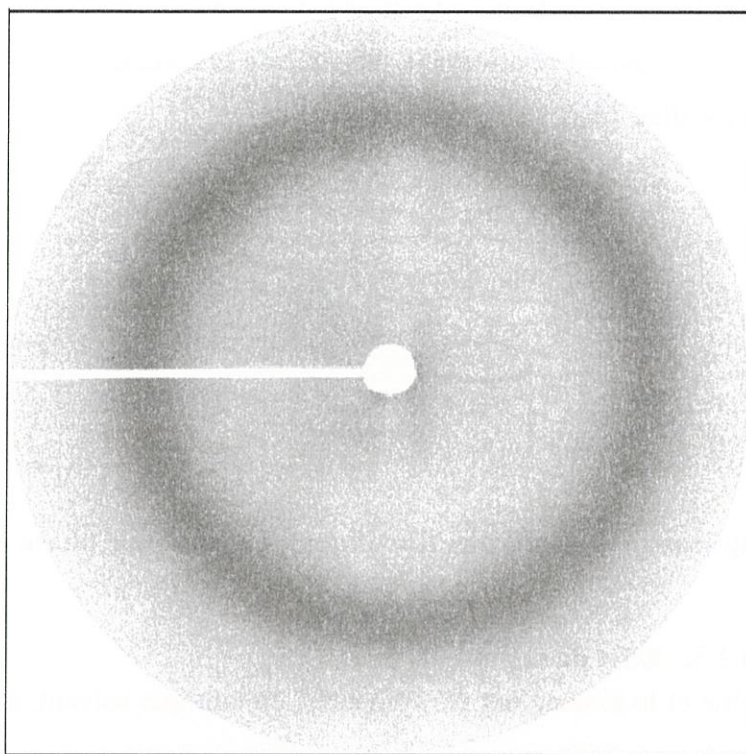
Tous les échantillons observés ont présenté à peu près le même type de figure de diffraction. On observe un anneau symétrique élargi. Il ne s'agit pas d'une raie de Bragg mais d'un pic de diffusion (Figure 14).

En effet, un liquide se définit par un système moléculaire dont les centres de gravité des molécules sont répartis de façon aléatoire. Le spectre diffus de la Figure 14 ne prouve pas, à lui seul qu'il s'agit d'un liquide "ordonné". Par contre, rapproché des résultats précédents (prouvant l'existence d'une anisotropie dans le liquide), ce spectre donne une indication sur la structure de la mésophase. Il s'agit très probablement d'une *structure nématique discotique* pour laquelle seule la fréquence liée à l'ordre d'un disque à l'autre apparaît sous forme d'un pic diffus. Une structure nématique colonnaire se caractériserait par deux pics diffus, relatifs à la distance interplanaire et à la distance d'une colonne à l'autre.

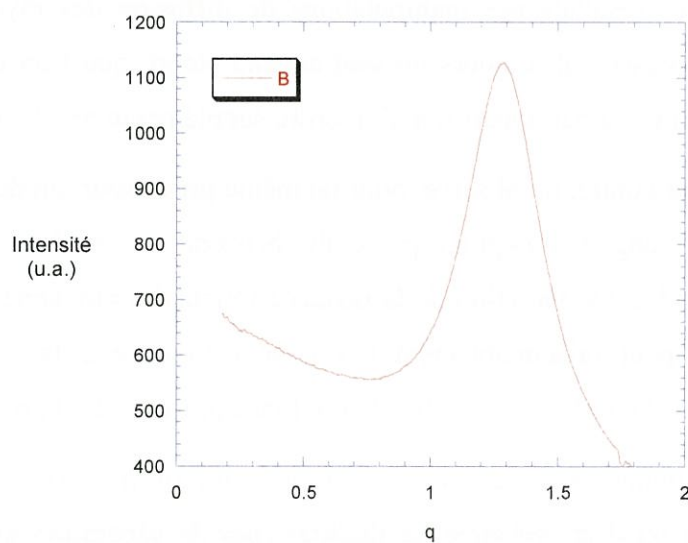
---

\* Nous remercions G. SIGAUD et M.F. ACHARD du CRPP de Bordeaux pour leur aide.





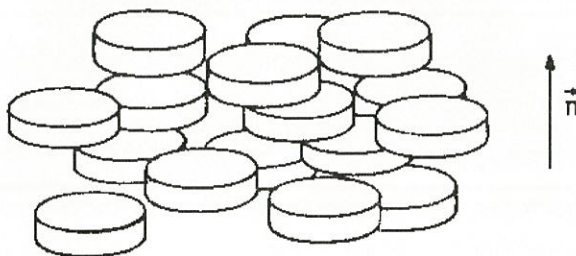
**Figure 14 : Spectre de diffraction d'un poly(borazylène) solvaté**



**Figure 15 : Profil d'intensité de diffraction du PB 13<sub>B</sub>**

De plus, le profil en intensité montre qu'il n'existe pas d'autre pic sur l'ensemble du spectre, même aux plus petits angles (petites valeurs de  $q$ ,  $q=1/d$ ). Il n'y a

donc pas d'ordre supplémentaire. Il s'agit ici d'une phase mésomorphe présentant un ordre de type nématique discotique (Figure 16). Cet anneau est centré à une distance proche de 5 Å, valeur qui est relativement éloignée de la distance interplanaire dans le nitrure de bore cristallisé ( $d_{002} = 3,33 \text{ \AA}$ ).



**Figure 16 : Empilement de molécules discotiques, formant une phase nématique<sup>13</sup>**

#### 4.3.3. Effet de solvant

Le benzène et le toluène ont été comparés, en tant que solvant, à cause de leur encombrement stérique différent. Il s'agit de vérifier si la solvatation de BPC, dans différents solvants aromatiques, conduit à une mésophase solvatée de structure différente.

Les résultats des manipulations de diffusion des rayons X montrent que les spectres présentent toujours un seul anneau élargi, que l'on utilise du benzène ou du toluène. Il n'y a pas apparition d'un ordre supplémentaire dû à la nature du solvant.

Par contre, on observe, pour un même précurseur, un déplacement de ce pic vers les petits angles lorsqu'on passe du benzène au toluène. Cette variation d'angle correspond à une variation de la distance réticulaire moyenne d'environ 0,5 Å (Figure 17). On peut raisonnablement lier cette différence à la variation d'encombrement stérique de la molécule de solvant, le toluène présentant un groupe méthyle.

Compte tenu du fait que les échantillons purs ne sont pas constitués d'une émulsion ou d'un mélange de liquides (pas de séparation par centrifugation), qu'ils possèdent, après ajout de solvant, une biréfringence observée en microscopie optique, et que la position du pic de diffraction varie avec la nature du solvant, on en conclut que le poly(borazylène) mélangé avec un solvant aromatique constitue **une mésophase solvatée**.

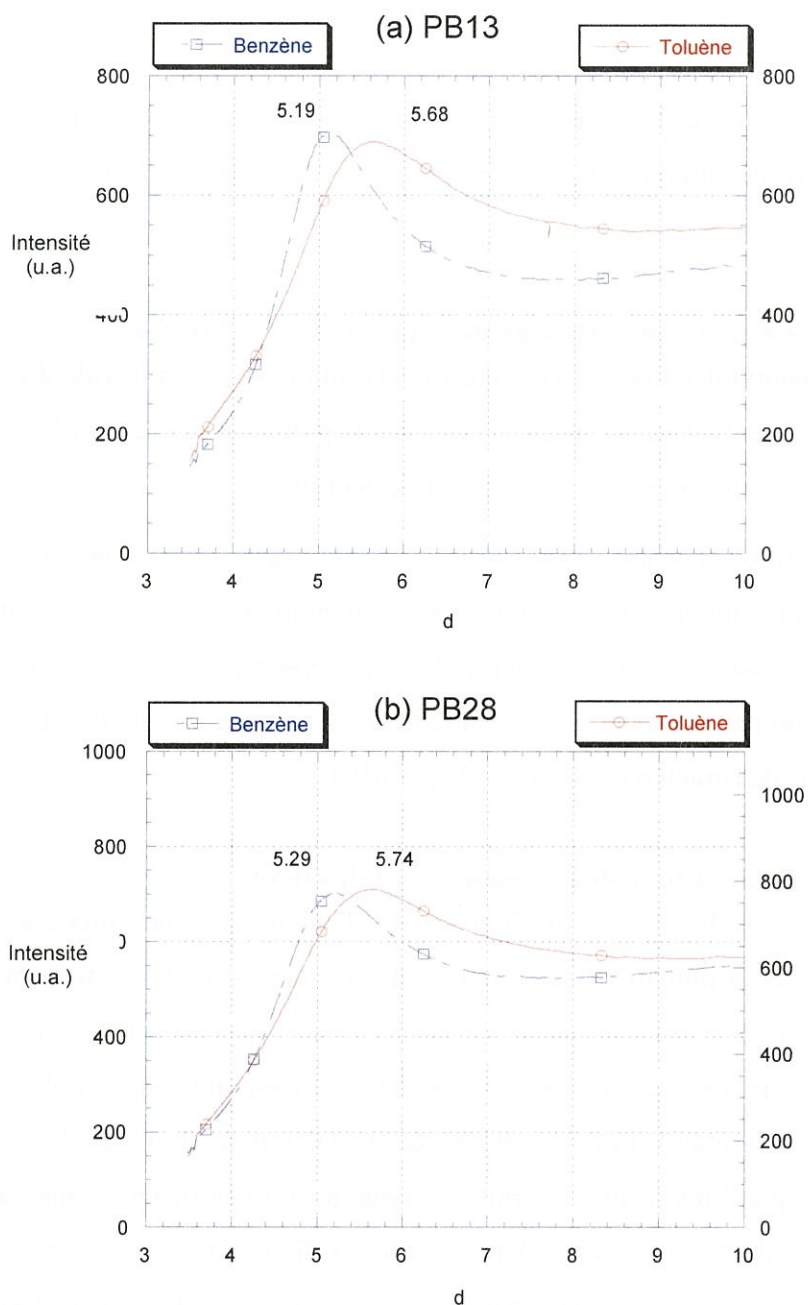


Figure 17 : Profil d'intensité de diffraction pour différents solvants, (a) visqueux, (b) liquide



#### **4.4. Etude du comportement en température par microscopie électronique**

La préparation des échantillons est réalisée en boîte à gants. Le poly(borazylène) est déposé sur une grille de microscope électronique en transmission (MET), recouverte d'une membrane de carbone à trous, par entraînement à l'aide d'un solvant (borazine ou toluène).

##### **4.4.1. Caractérisation de l'état solide ( $T < -110^{\circ}\text{C}$ )**

Les échantillons préparés en boîte à gants sont portés sous le vide du MET avant d'être refroidis. Ceci a pour avantage d'éviter toute pollution par l'eau et l'oxygène mais présente aussi l'inconvénient de dévolatiliser l'échantillon.

L'échantillon, apparaît sous forme de petits grains et possède une structure à cette température qui n'a que peu de points communs avec celle du nitrure de bore hexagonal. Les diagrammes de diffraction laissent penser qu'il existe une contamination de la préparation par la vapeur d'eau résiduelle de la colonne du microscope. Il n'a donc pas été possible de caractériser l'état solide par MET.

##### **4.4.2. Etude de la fusion – cristallisation**

Lorsqu'on réchauffe l'échantillon à partir d'une température inférieure à  $-130^{\circ}\text{C}$ , on observe, dans la plupart des cas, une transition vers  $-110^{\circ}\text{C}$  comme l'a montré la DSC. Cette transition est accompagnée par la fusion de l'échantillon. Il n'a pas été possible de définir si les cristaux observés au MET correspondaient au poly(borazylène) ou à de l'eau de contamination. La figure de diffraction se simplifie. Les groupes de raies observés précédemment disparaissent pour ne former qu'une seule raie élargie, caractéristiques de l'état liquide. Dans ce cas, la figure de diffraction montre trois anneaux diffus : bandes élargies indexées en 002, 10 et 11. Elles correspondent à la diffraction des empilements nématiques et des rangées [100] et [110] de la structure hexagonale. La température est suffisamment basse pour permettre de réaliser un cliché de diffraction électronique dans les conditions de vide poussé ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa soit env.  $10^{-6}$  Torr). On confirme donc les mesures faites par diffraction X. Par contre, la distance interplanaire est systématiquement plus faible (3,6-3,7 Å) que celle mesurée aux rayons X.

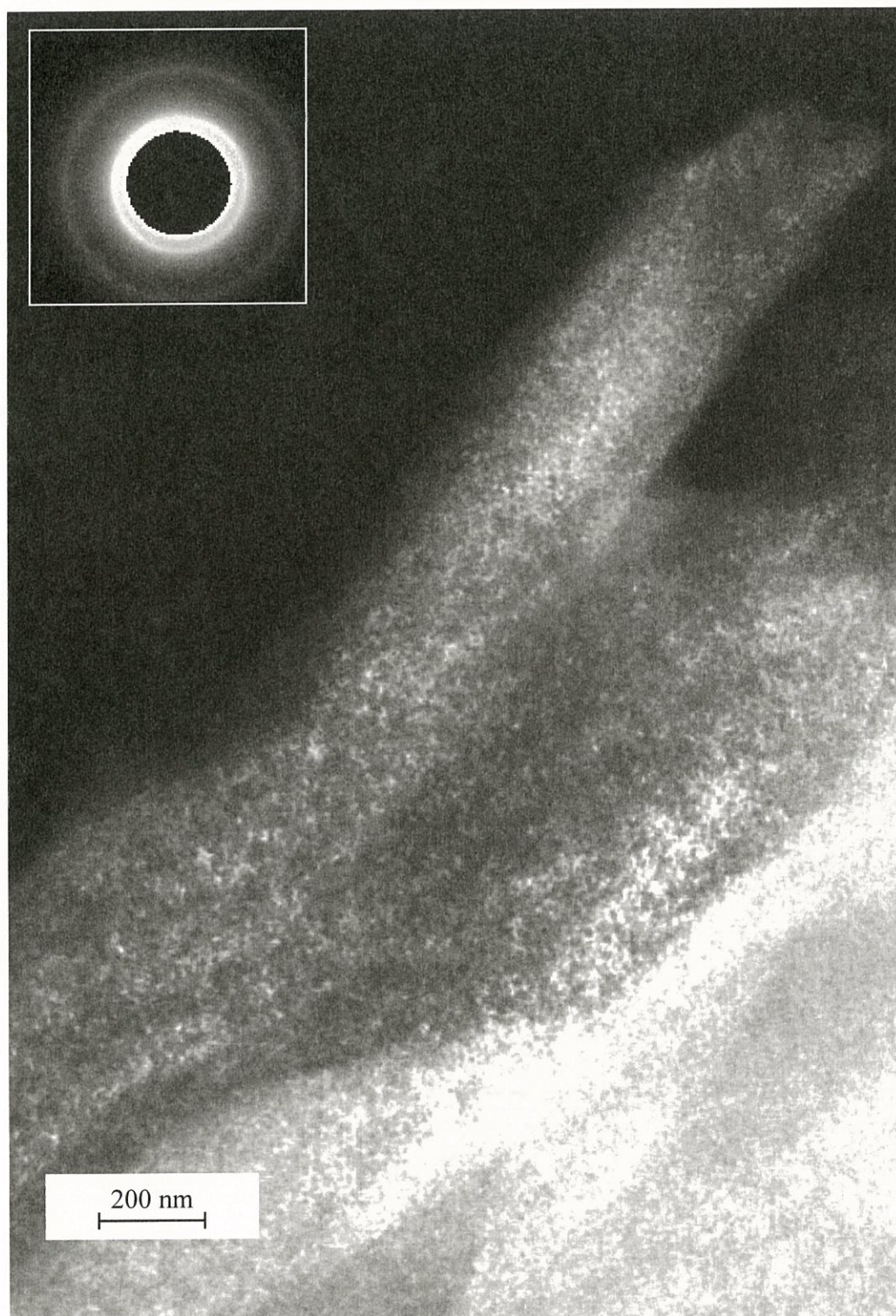
#### 4.4.3. Etude à température ambiante

Le poly(borazylène) est instable sous le faisceau électronique (et à basse pression) s'il n'est pas refroidi. Si la diffraction est rapidement réalisée, l'élargissement des bandes  $hk$  permet de calculer la taille des domaines diffractants. Ainsi, l'on a pu mesurer  $L_a = 1,2$  nm, ce qui pourrait correspondre à des structures contenant 15 à 20 cycles hexagonaux condensés, pour la zone d'observation considérée. La distance  $d_{002}$  correspond à une valeur moyenne de 3,6-3,7 Å.

Après plusieurs jours, la préparation a changé d'aspect (formation de bulles) phénomène qui est probablement lié au départ du solvant. La prise en masse du cristal liquide permet alors des observations qu'il était impossible de réaliser sur la préparation fraîche (instable sous le faisceau).

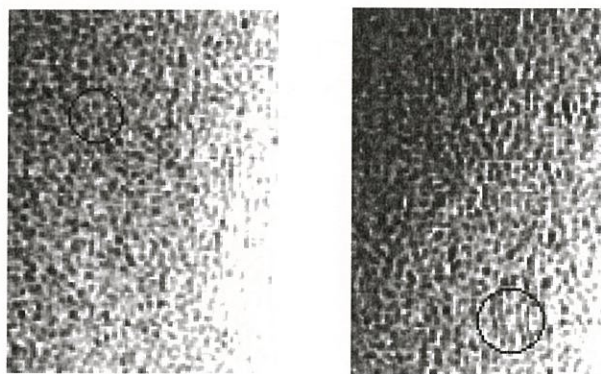
Les observations en fond noir sur les parois des bulles permettent de mettre en contraste de nombreux empilements turbostratiques de petite taille (Figure 18). Ces images montrent à l'instar du carbone, qu'il existe une orientation moléculaire du poly(borazylène) au cours de sa réticulation. L'imagerie en franges de réseau permet de visualiser ces domaines cohérents. Ils sont constitués par des empilements de grosses molécules comme le montre la Figure 19.





**Figure 18 : Image en fond noir du poly(borazylène) (PB13) solubilisé dans la borazine et spectre de diffraction en encart**





**Figure 19 : Images en franges de réseau du poly(borazylène) (PB13)**

#### 4.4.4. Etudes en EELS

La spectroscopie en perte d'énergie des électrons a été mise en œuvre sur les préparations fraîches ou re-solidifiées.

Cette technique permet de mettre en évidence (et de quantifier) les éléments présents. Par ailleurs, les structures fines aux seuils des pics d'absorption (ELNES) permettent de différencier la nature des liaisons (e.g. BN cubique ou BN hexagonal).

Le spectre de la Figure 20 montre l'excitation des électrons des couches profondes des atomes de la cible : seuils K du bore à 188 eV et de l'azote à 401 eV. Les structures fines présentes aux seuils sont caractéristiques de BN hexagonal<sup>14,15</sup> comme le montre la comparaison des deux spectres de référence des Figure 21 et Figure 22 obtenus l'un et l'autre sur du nitrure de bore hexagonal et du nitrure de bore cubique tous deux commerciaux (Sociétés PROLABO et DE BEERS respectivement). Ces structures fines sont dues aux différentes transitions possibles des électrons. Elles sont caractéristiques de l'environnement chimique des atomes<sup>16</sup>.

Ainsi, la comparaison du poly(borazylène) élaboré sous pression (PB13) avec un échantillon de BN hexagonal, montre une grande similitude, les structures fines de chaque spectre étant quasi-similaires. L'analyse élémentaire (EELS) réalisée sur un produit fraîchement préparé montre que le rapport N/B est proche de 1.

Par contre, lorsque le polymère a été partiellement hydrolysé, on note l'apparition d'un large pic à  $E = 532$  eV dû à la présence d'oxygène. Les structures des raies B et N s'élargissent (Figure 23).

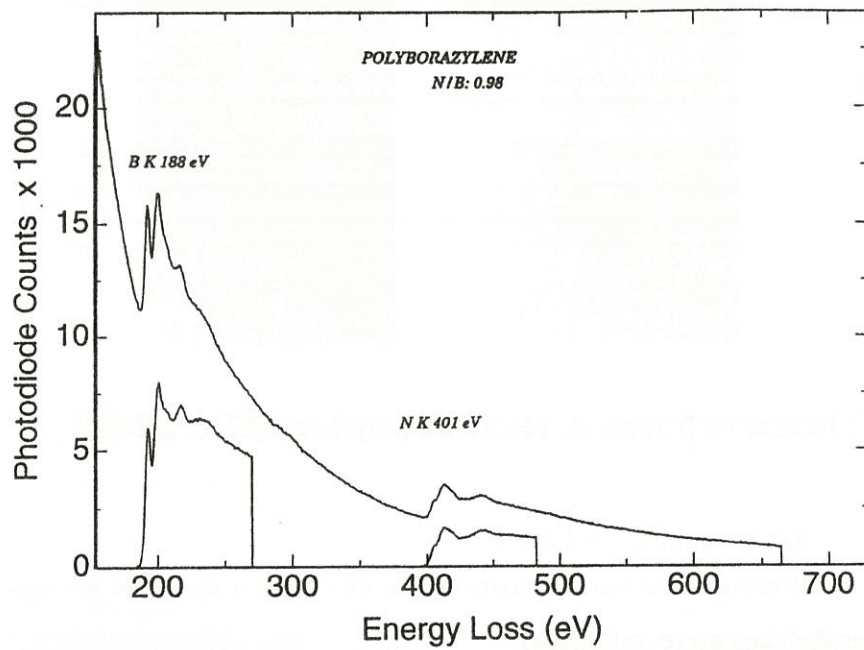


Figure 20 : Pertes d'énergie (EELS) du poly(borazylène) (PB13) (Signal brut et signal traité)

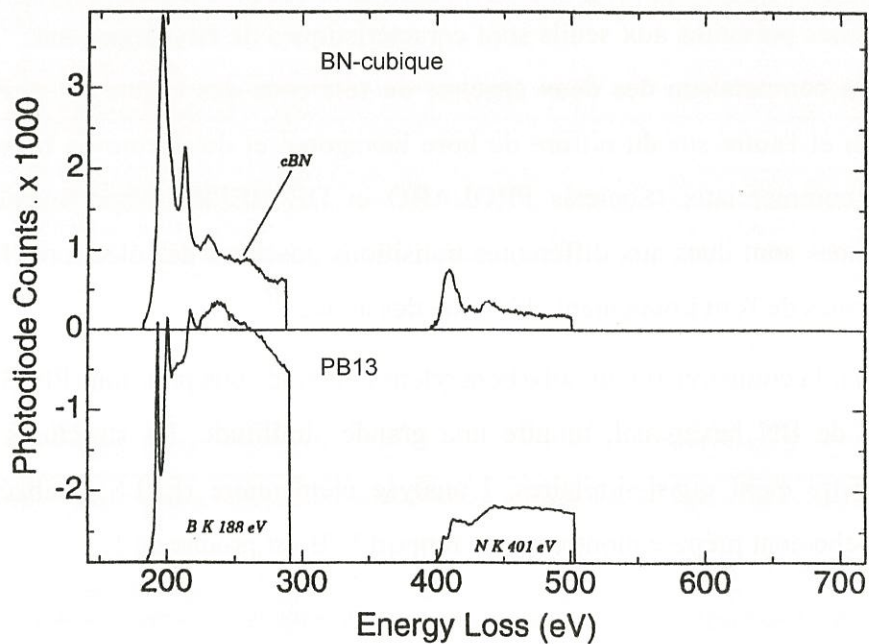


Figure 21 : Comparaison c-BN et poly(borazylène) (PB13)

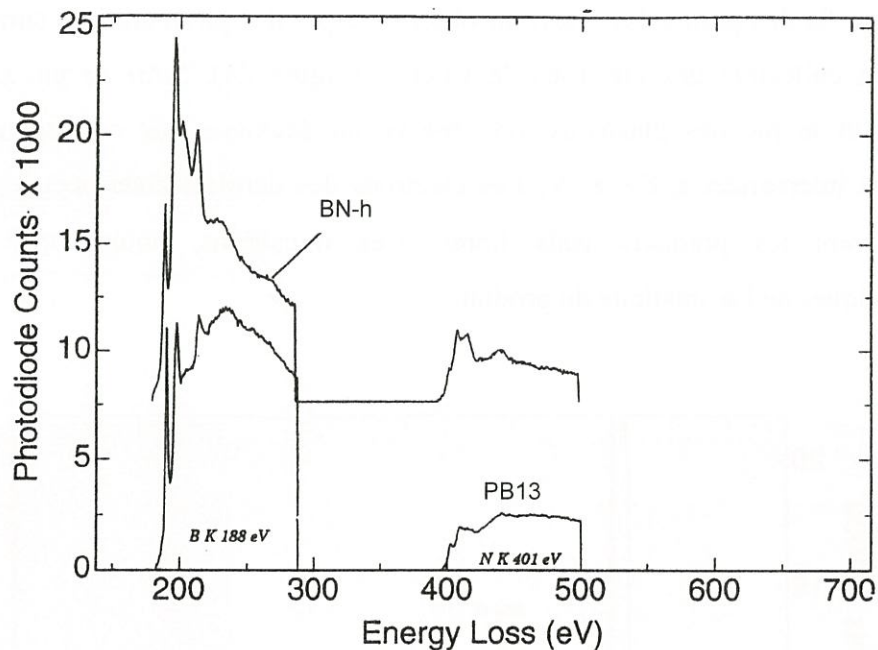


Figure 22 : Comparaison h-BN et poly(borazylène) (PB13)

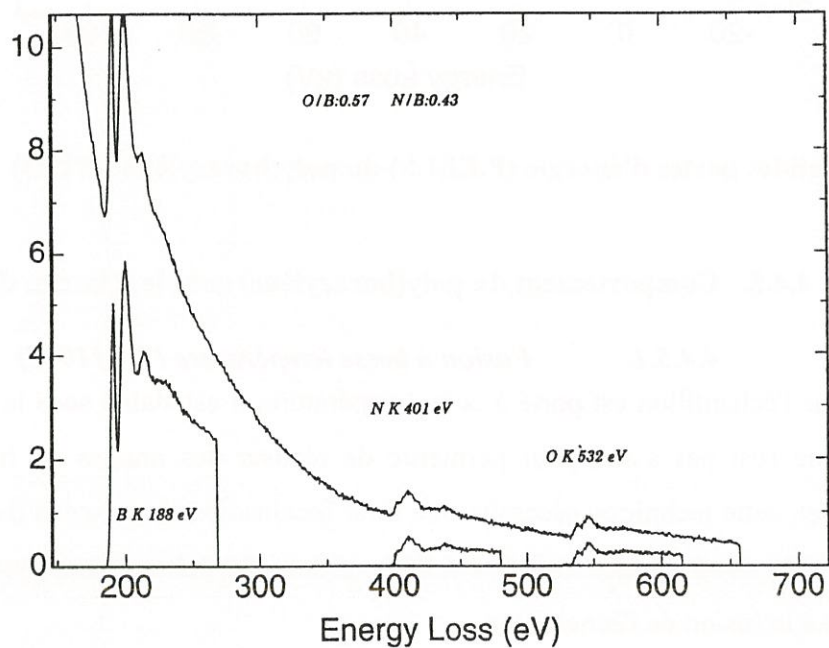
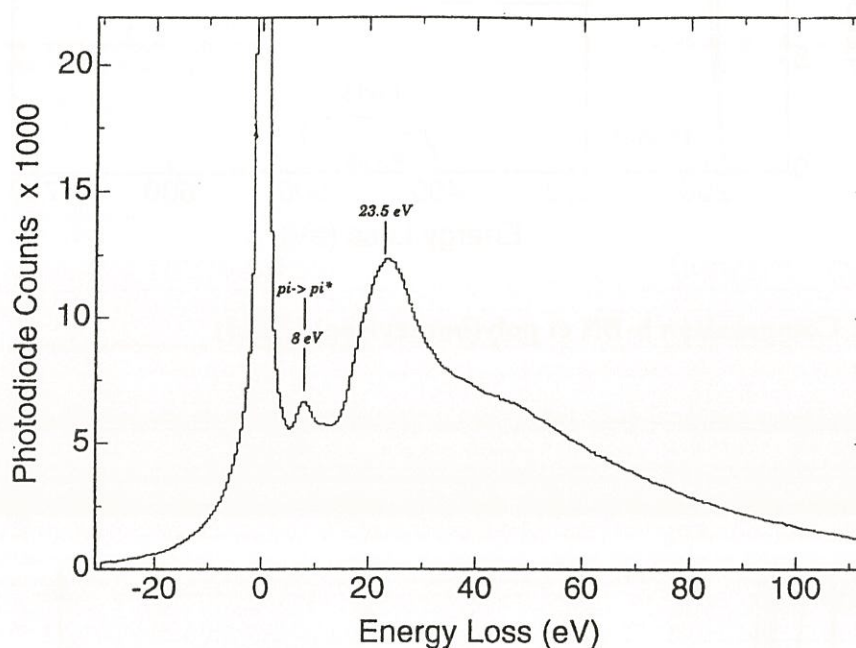


Figure 23 : Poly(borazylène) (PB13) hydrolysé (Signal brut et signal traité)



Aux faibles pertes d'énergie, on observe le pic des plasmons qui correspond à l'excitation collective des électrons de valence (Figure 24). Entre le pic sans perte d'énergie et le pic des plasmons, on observe un deuxième pic correspondant aux excitations interbandes à  $E = 8 \text{ eV}$ . Les électrons des derniers états occupés peuvent "sauter" vers les premiers états libres. Ces transitions, notées  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sont caractéristiques de l'aromaticité du produit.



**Figure 24 : Faibles pertes d'énergie (P.EELS) du poly(borazylène) (PB13)**

#### 4.4.5. Comportement du poly(borazylène) sous le faisceau d'électron

##### 4.4.5.1. Fusion à basse température ( $T < -110^\circ\text{C}$ )

Lorsque l'échantillon est porté à cette température, il est stable sous le faisceau. Toutefois, il ne l'est pas assez pour permettre de réaliser des images en franges de réseau. En effet, cette technique nécessite une forte focalisation du faisceau d'électrons, ce qui a pour effet de réchauffer localement l'échantillon. Cet échauffement peut être tel qu'il conduise à la fusion de l'échantillon.

##### 4.4.5.2. Réticulation à température ambiante

Le même type de comportement est observé à température ambiante. L'échantillon est stable tant que l'intensité du faisceau qui le traverse n'est pas trop

élevée. Au-delà d'une certaine limite, l'échantillon se met à bouger tout en formant des bulles. Ce comportement rappelle celui observé à une autre échelle, en microscopie optique où le phénomène de "bullage" est attribué à la réticulation de l'échantillon.

#### **4.5. Discussion et conclusions**

Les poly(borazylène)s élaborés par polycondensation de la borazine en milieu fermé, ont, comme l'avaient montré Economy *et al.*, une structure constituée de cycles hexagonaux, préfigurant bien la structure du nitrure de bore hexagonal. Toutefois, l'ensemble des analyses mises en jeu ne permet pas de caractériser finement la structure des molécules constituant ces polymères. En effet, la RMN, qui est en générale une technique d'analyse très performante, notamment pour les molécules carbonées, a montré ici ses limites. La particularité du bore, due à son moment quadripolaire, conduit à des spectres ayant un massif de raies très élargies centré à  $\delta = 30$  ppm. Ainsi, est-il possible d'observer la position des différentes raies, mais compte tenu de leur recouvrement entre elles, il n'est pas possible d'obtenir une quantification des atomes de bore ayant différents environnements. Toutefois, dans le cas de polymères peu condensés, l'intensité du pic correspondant à des atomes de bore trivalents et portant un atome d'hydrogène est accrue. Ce résultat, à relier avec l'aspect liquide du précurseur, suggère qu'il reste encore des enchaînements BN peu condensés.

Une autre technique qui généralement est d'une grande utilité est la spectrométrie de masse. Toutefois, compte tenu de la fragilité de nos précurseurs vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, la technique la mieux adaptée a été la spectrométrie de masse sous impact électronique, où l'échantillon peut être analysé sans nécessité de le mélanger avec une matrice. Compte tenu de la polymolécularité des échantillons, et de la présence des deux isotopes du bore ( $^{10}\text{B}$  20% et  $^{11}\text{B}$  80%), les spectres obtenus présentent des pics ayant une distribution élargie, due au recouvrement entre fragments issus de différentes molécules mères. Ce phénomène est observé quel que soit l'état de condensation du poly(borazylène). Les pics observés par cette méthode montrent que les polymères sont constitués de noyaux pouvant contenir jusqu'à cinq cycles, mais étant donné l'état ionisé de l'échantillon, il n'est pas exclu qu'il existe des noyaux plans plus gros.

Les observations réalisées en microscopie optique montrent une différence notable entre les poly(borazylène)s peu condensés et ceux qui sont très polymérisés.



Dans le premier cas, où l'on peut observer en RMN un pic intense correspondant à la borazine, le reliquat de monomère permet d'éviter l'adjonction de solvant pour faire apparaître un état mésophasique. Toutefois, étant donné le faible degré de condensation du polymère, les molécules mésogènes sont en trop faible quantité pour donner naissance à une mésophase possédant des domaines isoclines de grandes extensions. De plus, si l'on rajoute du solvant à ces échantillons, la dilution excessive des motifs mésogènes conduit à un état isotrope. Toutefois, il est possible d'observer un retour vers un état anisotrope en éliminant, par évaporation, une partie du solvant.

Dans le cas de poly(borazylène)s plus condensés (huile visqueuse à pâte épaisse), l'addition d'un solvant aromatique permet d'exalter *instantanément* le caractère mésophasique du précurseur. La viscosité étant abaissée, les molécules constituant le polymère sont plus libres de se mouvoir. Elles peuvent ainsi interagir entre elles de sorte que les noyaux plans les constituant s'alignent et s'empilent. Cependant, cet empilement n'est pas régulier et ne forme pas des colonnes, comme l'a montré la diffraction des rayons X où l'ordre observé est de type *nématique*. Bien que la mésophase engendrée par l'addition d'un solvant ne soit pas colonnaire, il n'en reste pas moins qu'elle présente des caractéristiques similaires à certaines mésophases de carbone "ex-brais". Toutefois, le comportement thermique est différent. La mésophase de carbone est une mésophase thermofusible, tandis que la mésophase de nitrure de bore est *thermodurcissable* pour une même gamme de température (ambiante-500°C). Le comportement en présence d'un solvant est par contre comparable. En effet, on observe un effet non négligeable dû à la nature du solvant employé. Si l'on compare les BPC en présence de benzène avec celles en présence de toluène, on observe un déplacement du pic de diffusion des rayons X. Compte tenu des résultats observés en microscopie optique (anisotropie), du pouvoir diffusant des échantillons solvatés, de la non séparation de phase après centrifugation et de la présence d'un pic de diffusion unique en diffraction X se déplaçant avec la nature du solvant, on en déduit que le poly(borazylène) mélangé avec un solvant aromatique conduit à **une mésophase solvatée de BPC**.

Les observations de cette mésophase en microscopie électronique corroborent celles réalisées en microscopie optique et en diffraction des rayons X. Dans le cas où l'échantillon est dévolatilisé lors de sa rentrée dans le microscope, on observe des domaines cohérents, nommés unités structurales de base (USB), qui ont des tailles



correspondant à une vingtaine de cycles condensés. Etant donné que ces USB ne sont pas toutes alignées suivant la même direction, il en résulte un spectre de diffraction formé d'anneaux élargis. Par contre, lorsque l'échantillon est refroidi afin de garder le solvant avant sa rentrée dans le microscope on observe ici encore un spectre constitué d'anneaux, mais correspondant à des distances réticulaires plus élevées. Ces dernières sont en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X à température ambiante de poly(borazylène)s solvatés.

L'analyse élémentaire de poly(borazylène)s dévolatilisés montre que l'on a un précurseur quasi stœchiométrique de nitrure de bore. Sous l'effet du bombardement électronique, les réactions de déshydrogénécondensation se poursuivent. Cela a pour effet de stabiliser le précurseur vis-à-vis de l'oxydation à température ambiante. De plus, l'analyse EELS montre qu'il s'agit d'un précurseur ayant une symétrie hexagonale et présentant des signes caractéristiques d'aromaticité (pic des plasmons).

Le premier effet est la diminution de la température de fusion des borazines polycondensées par rapport à celle des borazines non condensées. Cette diminution est due à la formation de liaisons intermoléculaires plus faibles que les liaisons covalentes des borazines non condensées. Le second effet est la diminution de la conductivité thermique des borazines polycondensées par rapport à celle des borazines non condensées. Cette diminution est due à la formation de liaisons intermoléculaires plus faibles que les liaisons covalentes des borazines non condensées.

Le troisième effet est la diminution de la stabilité thermique des borazines polycondensées par rapport à celle des borazines non condensées. Cette diminution est due à la formation de liaisons intermoléculaires plus faibles que les liaisons covalentes des borazines non condensées. Le quatrième effet est la diminution de la stabilité chimique des borazines polycondensées par rapport à celle des borazines non condensées. Cette diminution est due à la formation de liaisons intermoléculaires plus faibles que les liaisons covalentes des borazines non condensées.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> Hamada T., Nishida T., Sajiki Y., Matsumoto M., "Structures and Physical Properties of Carbon Fibers from Coal Tar Mesophase Pitch", *J. Mater. Res.*, **2**, **1987**, 850-857.
- <sup>2</sup> Singer L. S., "Carbon fibers from mesophase pitch", *Fuel*, **60**, **1981**, 839-847.
- <sup>3</sup> Otani S., "Carbonaceous Mesophase and Carbon Fibers", *Mol. Cryst. Liq.*, **63**, **1981**, 249-264.
- <sup>4</sup> Beachley O.T. Jr, " The Unsymmetrically Substituted N- and B-Methylborazines", *Inorg. Chem.*, **8**, **1969**, 981-985.
- <sup>5</sup> P.J. Fazen, J.S. Beck, A.T. Lynch, E.E. Remsen, L.G. Sneddon, "Thermally Induced Borazine Dehydropolymerisation Reactions. Synthesis and Ceramic Conversion of a New High-Yield Polymeric Precursor To Boron Nitride", *Chem. Mater.*, **2**, **1990**, 96-97.
- <sup>6</sup> Fazen P.J., Remsen E.E., Beck J.S., Carroll P.J., McGhie A.R., Sneddon L.G., "Synthesis, Properties, and Ceramic Conversion Reactions of Polyborazylene. A High-yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 1942-1956.
- <sup>7</sup> Porter R.F., Solomon J.J., " Chemical Ionization Mass Spectrometry of Borazine", *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, **1971**, 56-61.
- <sup>8</sup> Mamantov G., Margrave J.L, " Decomposition of liquid borazine", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, **1961**, 348-351.
- <sup>9</sup> Laubengayer A.W., Moews P.C., Porter R.F., " The Condensation of Borazine to Polycyclic Boron-Nitrogen Frameworks by Pyrolytic Dehydrogenation", *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, **1961**, 1337-1342.
- <sup>10</sup> Cofer C.G., Kim D.P., Economy J., "Formation of an Ordered Boron Nitride Matrix for Fiber Reinforced Composites", *Ceram. Trans.*, **46**, **1995**, 189-197.
- <sup>11</sup> Kim D.P, Economy J., "Occurrence of Liquid Crystallinity In a Borazine Polymer", *Chem. Mater.*, **6**, **1994**, 395-400.
- <sup>12</sup> Collyer A.A., "Introduction to Liquid Crystal Polymers", *Rheology and processing of liquid crystal polymers*, eds D. Acierno and A.A. Collyer, Chapman & Hall, **1996**.
- <sup>13</sup> Gasparoux H., Cristaux Liquides et Mésophase Carbonée", *Journal de Chimie Physique*, **81**, **1984**, 759-767.
- <sup>14</sup> Terrones M., Hsu W.K., Terrones H., Zhang J.P., Ramos S., Hare J.P., Castillo R., Prassides K., Cheetham A.K., Kroto H.W., Walton D.R.M., "Metal Particle Catalysed Production of Nanoscale BN Structures", *Chem. Phys. Lett.*, **259**, **1996**, 568-573.
- <sup>15</sup> Dietrich D., Martin P.W., Nestler K., Stockel S., Weise K., Marx G., "Transmission Electron Microscopic Investigations on SiC- and BN-coated Carbon Fibres", *J. Mater. Sci.*, **31**, **1996**, 5979-5984.
- <sup>16</sup> Roder M., Hahn J., Schulze S., Richter F., Hietschold M., "Electron Microscopic Phase Analysis of BN Thin Films", *Mikrochim. Acta*, **125**, **1997**, 283-286.







---

## Pyrolyse des précurseurs







---

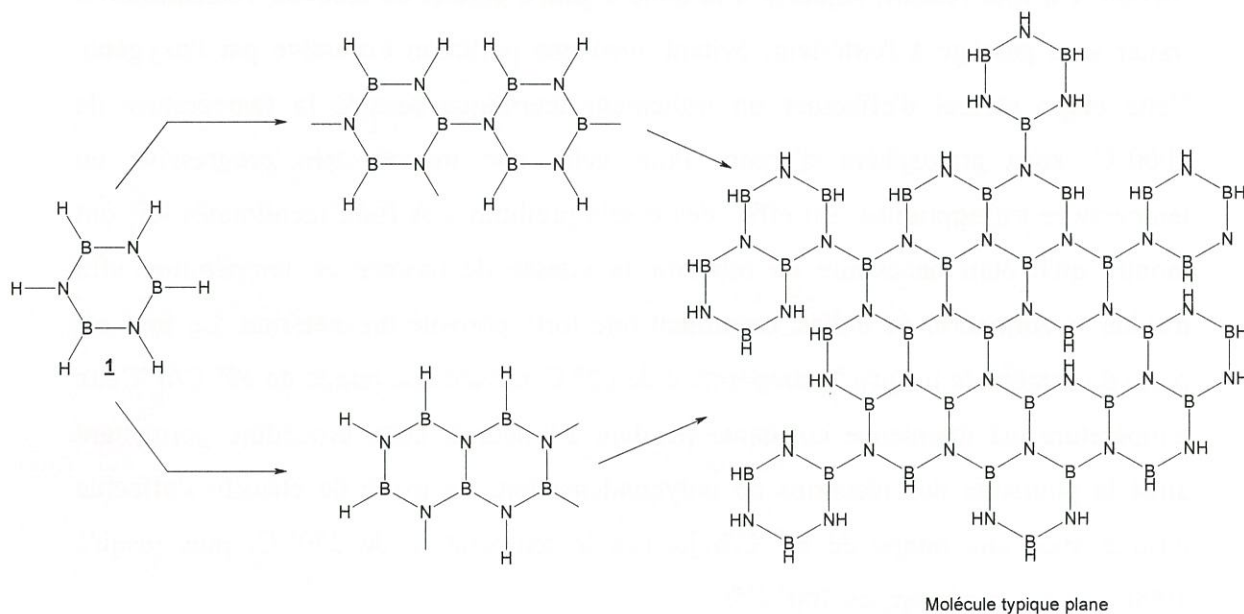
<b>5. PYROLYSE DES PRECURSEURS</b>	<b>135</b>
<b>5.1. PYROLYSE DES PRECURSEURS</b>	<b>136</b>
5.1.1. ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	138
5.1.2. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	140
5.1.3. SPECTROMETRIE IR / RAMAN	143
<b>5.2. RESISTANCE A L'OXYDATION DES CERAMIQUES</b>	<b>147</b>
<b>5.3. TRANSFORMATION DE PRECURSEURS MESOPHASIQUES EN FIBRES DE NITRURE DE BORE</b>	<b>149</b>
5.3.1. PROCEDE MIS EN ŒUVRE	150
5.3.1.1. Fibrage du précurseur polymérique anisotrope	151
5.3.1.2. Stabilisation du précurseur fibreux	152
5.3.1.3. Pyrolyse à moyenne et haute température	153
5.3.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	154
5.3.2.1. Caractérisation chimique	154
5.3.2.2. Caractérisation mécanique	154
5.3.2.3. Caractérisation structurale	156
5.3.3. RESULTATS	156
5.3.3.1. Fibrage et stabilisation du précurseur :	156
5.3.3.2. Caractérisation chimique	158
5.3.3.3. Tests mécaniques	161
5.3.3.4. Caractérisation structurale	164
5.3.4. CONCLUSIONS	169
<b>5.4. FILMS MINCES (INTERPHASES) DE NITRURE DE BORE ET MINICOMPOSITES HI-NICALON/BN/SiC</b>	<b>170</b>
5.4.1. PREPARATION	170
5.4.2. CARACTERISATION DE LA TEXTURE PAR MEB/TEM	172
5.4.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES	174
5.4.3.1. Dispositif de traction sur mèches à température ambiante	174
5.4.3.2. Résultats expérimentaux	176
5.4.3.3. Estimation de la contrainte de cisaillement interfaciale	184
<b>5.5. CONCLUSIONS</b>	<b>186</b>



## 5. Pyrolyse des précurseurs

Le poly(borazylène) a été utilisé comme précurseur de matrice BN<sup>1-5</sup> pour conduire à des composites à fibres de carbone ou de carbure de silicium, de type C/BN et SiC/BN. Mais, il a également été employé pour former des fibres, des interphases et des films minces<sup>6</sup>.

La résistance à l'oxydation du nitrure de bore est meilleure que celle du carbone. Sa cinétique d'oxydation devient notable vers 850 °C alors que celle du carbone l'est dès 450 °C. Il est donc possible de protéger des composites non-oxydes (C/C, C/SiC ou SiC/SiC) par un revêtement de nitrure de bore, revêtement effectué à l'aide d'un précurseur polymérique, comme le poly(borazylène)<sup>7,8</sup>. Ce dernier est élaboré, comme cela a été vu dans les chapitres précédents, à partir de la borazine et conduit à un polymère dont les molécules contiennent des noyaux condensés plans (Figure 1). Selon Cofer *et al.*<sup>9</sup>, ce type de précurseur est à même de donner par pyrolyse une céramique très ordonnée pour une température d'élaboration relativement faible, i.e. 1200°C.



**Figure 1 : Principe de synthèse de précurseurs de nitrure de bore<sup>11</sup>**

Dans un premier temps, la céramique obtenue après pyrolyse à diverses températures des précurseurs poly(borazylène) décrits aux chapitres précédents, est caractérisée afin de connaître ses propriétés. Les précurseurs ont ensuite été utilisés



comme précurseurs de fibres, et de matériaux d'interphase. Ils ont ainsi été utilisés pour élaborer un composite modèle SiC/BN/SiC afin de caractériser l'aptitude de l'interphase BN ex-poly(borazylène) à dévier les fissures matricielles : c'est à dire autoriser des fissures se propageant en mode I (perpendiculairement à la fibre) à être déviées en mode II (parallèlement à la fibre) au sein même de l'interphase.

### **5.1. Pyrolyse des précurseurs**

Les BPC préalablement synthétisées sont traitées à différentes températures afin de conduire à une céramique, la quantité de solvant introduite ayant été fixée à un équivalent massique (lorsque cet ajout a été effectivement réalisé).

Les échantillons sont préparés en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Le poly(borazylène) est mélangé avec un équivalent massique de solvant préalablement distillé sur sodium. Cette procédure a pour but d'exalter le caractère mésophasique du précurseur comme cela a été décrit dans le chapitre précédent. Le produit est placé dans un creuset en alumine et est ensuite maintenu sous vide afin d'éliminer partiellement le solvant. Un four résistif, adjacent à la boîte à gants, permet de recevoir l'échantillon à traiter sans passage à l'extérieur, évitant ainsi une pollution excessive par l'oxygène. Cette étape permet d'effectuer un traitement thermique jusqu'à la température de 1000°C, sous atmosphère d'argon. Pour cela, une montée très progressive en température est appliquée. En effet, des essais préliminaires (non mentionnés ici) ont montré qu'il était nécessaire de modérer la vitesse de montée en température afin d'éviter la formation de bulles, entraînant une forte porosité du matériau. Le four est porté de l'ambiante jusqu'à la température de 60° C suivant une rampe de 60° C/h. Cette température est maintenue constante pendant 24 heures, cette procédure permettant ainsi la poursuite des réactions de polycondensation. Le cycle de chauffe s'effectue ensuite avec une rampe de 60° C/h jusqu'à la température de 350° C, puis jusqu'à 1000° C avec une rampe de 300° C/h.

Les pertes de masses sont calculées en prenant comme référence la masse de l'échantillon restante après évaporation du solvant, c'est à dire avant pyrolyse.

Un deuxième traitement thermique jusqu'à 1400° C est appliqué à l'aide d'un four à chauffage par induction. L'échantillon, placé dans un creuset en alumine, est mis en place à l'intérieur d'un suscepteur en graphite. Cette opération s'effectue à l'air (le

produit n'étant alors quasiment plus sensible à l'atmosphère ambiante). L'enceinte du four est alors mise sous un vide secondaire durant 12 heures. Le dispositif est ensuite parcouru par un balayage d'argon (qualité N55) avant de commencer la montée en température du four. Toujours sous courant d'argon, la température est maintenue à 1400 °C durant 2 heures.

Les pertes de masses enregistrées pour les différents essais réalisés sont regroupées dans le Tableau 1.

Précurseur		Solvant	Précurseur / solvant (rapport massique)	% résidu 1000°C	% résidu 1400°C
PB	Pyrolysat PPB				
PB4	PPB1	borazine	1:1	80	76
PB4	PPB2	toluène	1:1	62	49
PB14	PPB3	-	-	64	56
PB14	PPB4	toluène	1:1	49	41
PB20	PPB5	toluène	1:1 (pas d'évaporation)	44	41
PB20	PPB6	toluène	1:1	85	80

**Tableau 1 : Pyrolyse de BPC mésophasiques**

La pyrolyse du poly(borazylène) a déjà été étudiée par Fazen *et al.*<sup>10</sup>. Ces auteurs ont montré que ce type de précurseur peut conduire à une céramique avec un taux de conversion élevé, généralement compris entre 80 et 95 %. Ici, le précurseur est préalablement mélangé avec un solvant, ce qui a pour effet d'abaisser le taux de résidu. En effet, les taux de résidus pour des précurseurs identiques sont intimement liés à la nature du solvant ajouté. Dans le cas où la borazine est utilisée comme solvant, le taux de résidu est en général plus élevé qu'avec le toluène, suggérant qu'une partie de la borazine restante réagirait avec le précurseur, tandis que le toluène, moins réactif, serait plus facilement éliminé. Ce même comportement est observable avec un précurseur dont l'état quasi-liquide ne nécessite pas l'adjonction de borazine, puisque déjà présente dans le précurseur. Naturellement, lorsque le solvant n'est pas évaporé (PPB5), la pyrolyse conduit à un solide dans une proportion bien plus faible que si le solvant avait été partiellement évaporé.



### 5.1.1. Etude par spectrométrie de masse

Durant le premier traitement thermique (jusqu'à 1000 °C) dans un four résistif, l'analyse des gaz entraînés par le courant d'argon a pu être effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse (Leybold, Transpector H300M). La technique d'ionisation est l'impact électronique et la gamme de masses mesurées est ici limitée à  $m/z=100$ . Cela permet de détecter le toluène ( $m/z=91$ ), la borazine ( $m/z=53$ ;  $m/z=80$ ), l'eau ( $m/z=18$ ) et l'argon ( $m/z=20$ ;  $m/z=40$ ) qui sert ici de gaz vecteur.

Lorsque le précurseur est mélangé avec de la borazine, il n'existe pas, dès le départ, de signal intense ( $m/z=80$ ) dû à ce composé. Le suivi d'autres espèces ( $H_2$ ,  $N_2$ ) a permis d'observer un comportement reproductible pour tous les produits, y compris ceux réalisés à partir de toluène. Un graphe montrant l'évolution, en fonction du temps, des quantités de gaz émis, i.e. eau ( $m/z=18$ ), dihydrogène ( $m/z=2$ ), toluène ( $m/z=91$ ), diazote ( $m/z=28$ ), dioxygène ( $m/z=32$ ), borazine ( $m/z=80$ ) est reporté à la Figure 2. En abscisse est porté le nombre d'acquisitions et en ordonnée les quantités relatives exprimées en ppm, en référence au gaz vecteur, l'argon.

Dans un premier temps, lors de l'étape de stabilisation à 60°C, d'une durée 24 heures, un accroissement rapide du signal correspondant à la masse  $m/z=80$  est observé, puis cette intensité décroît lentement. L'intensité de ce signal réaugmente à mesure que la température croît avant d'atteindre un maximum vers 300°C. Au-delà de cette température, la proportion de cette espèce ne cesse de décroître (Figure 3). Ce résultat est à corrélérer avec les ATG de ces produits, où en effet, au-delà d'une température de 300°C, les pertes de masses deviennent faibles.

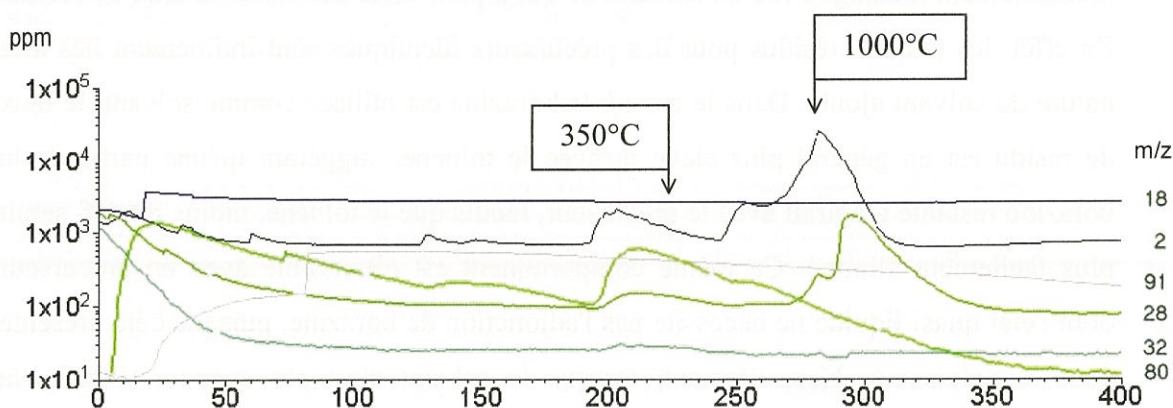
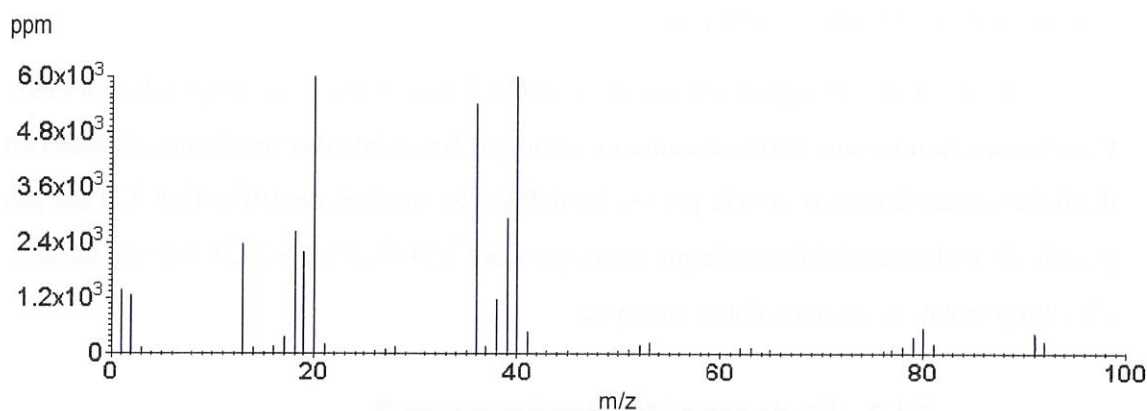
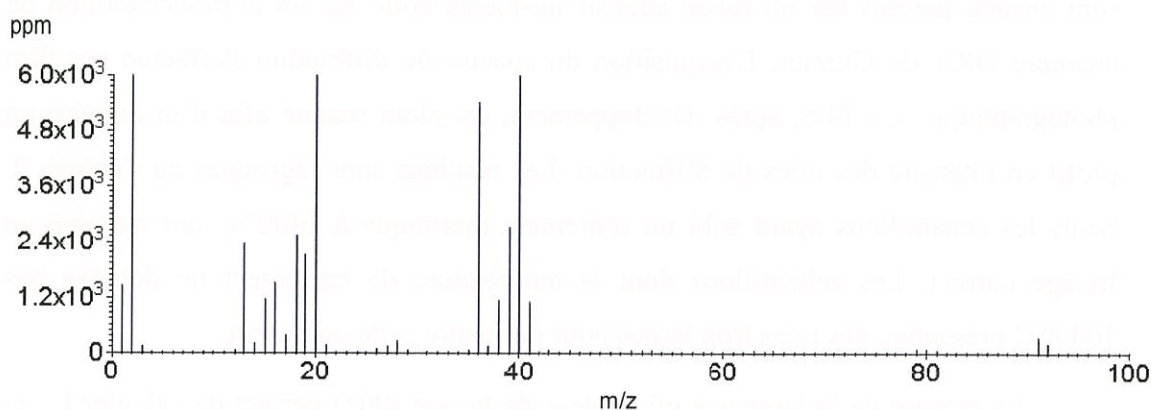


Figure 2 : Courbe d'évolution des gaz issus de la pyrolyse ( $\Delta t = 8 \text{ min / scan}$ )





**Figure 3 : Spectre de masse des gaz à 350°C, après une étape de stabilisation à 60 °C**



**Figure 4 : Spectre de masse des gaz au cours du traitement à 1000°C**

Le signal du dihydrogène ( $m/z=2$ ) a, aux basses températures, un comportement similaire à celui de l'espèce correspondant à  $m/z=80$  (borazine). Par contre au-delà de 350°C, on observe une accentuation de l'intensité du signal du dihydrogène, qui atteint son maximum à 1000°C. Il reste donc encore une quantité significative d'hydrogène dans le résidu de pyrolyse. En ce qui concerne le diazote, le même profil d'émission que le dihydrogène est observé mais avec un retard dans son évolution. Les signaux de faible intensité situés à  $m/z=53$  et  $m/z=63$  ont déjà été identifiés par Economy *et al*<sup>11</sup>, comme faisant partie de molécules issues de la dégradation thermique de leur précurseur.

Le spectre réalisé à 1000°C (Figure 4) présente des pics intenses. A cette température les signaux relatifs au toluène ( $m/z = 91$ ) sont plus intenses que ceux

correspondant à la borazine ( $m/z = 80$ ), ce qui laisse penser qu'il reste encore du carbone dans les pyrolysats obtenus.

Il est à noter le signal intense et constant à  $m/z = 18$ , et correspondant à l'eau. Ceci laisse craindre une certaine contamination par l'oxygène des matériaux élaborés en dépit des précautions qui ont été prises. Toutefois, les spectres de diffraction X n'ont pas permis de mettre en évidence de pic correspondant à  $B_2O_3$  ( $d_{310} = 3,21 \text{ \AA}$ ) ; ce dernier, s'il était présent, serait sans doute amorphe.

### 5.1.2. Etude par diffraction des rayons X

Les poudres de BN issues de la pyrolyse des poly(borazylène) sont finement broyées dans un mortier en agate, à l'air (on a noté une nette odeur d'ammoniac lors du broyage de certains échantillons ayant subi un traitement thermique à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Elles sont ensuite placées sur un ruban adhésif lui-même collé sur un porte-échantillon de chambre DRX de Guinier. L'acquisition du spectre de diffraction s'effectue sur film photographique. Ce film, après développement, est alors scanné afin d'en déduire un profil en intensité des raies de diffraction. Les résultats sont regroupés au Tableau 2. Seuls les échantillons ayant subi un traitement thermique à  $1400^\circ \text{C}$  ont autorisé un lissage correct. Les échantillons dont la température de traitement ne dépasse pas  $1000^\circ \text{C}$  présentent des raies trop larges pour permettre cette opération.

La mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) permet de calculer  $L_c$ , et ainsi d'en déduire un nombre moyen de plans atomiques BN.

Ce calcul est effectué à l'aide de la relation :

$$L_c = k \cdot \frac{\lambda}{\Gamma \cdot \cos(\theta)} \quad \text{avec } k = 0,89 \text{ pour le pic (002) de BN-hex}$$

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement ( $\lambda = 1,54058 \text{ \AA}$ )

$\Gamma$  : largeur à mi-hauteur de la raie en radians

$\theta$  : angle de diffraction de la raie étudiée

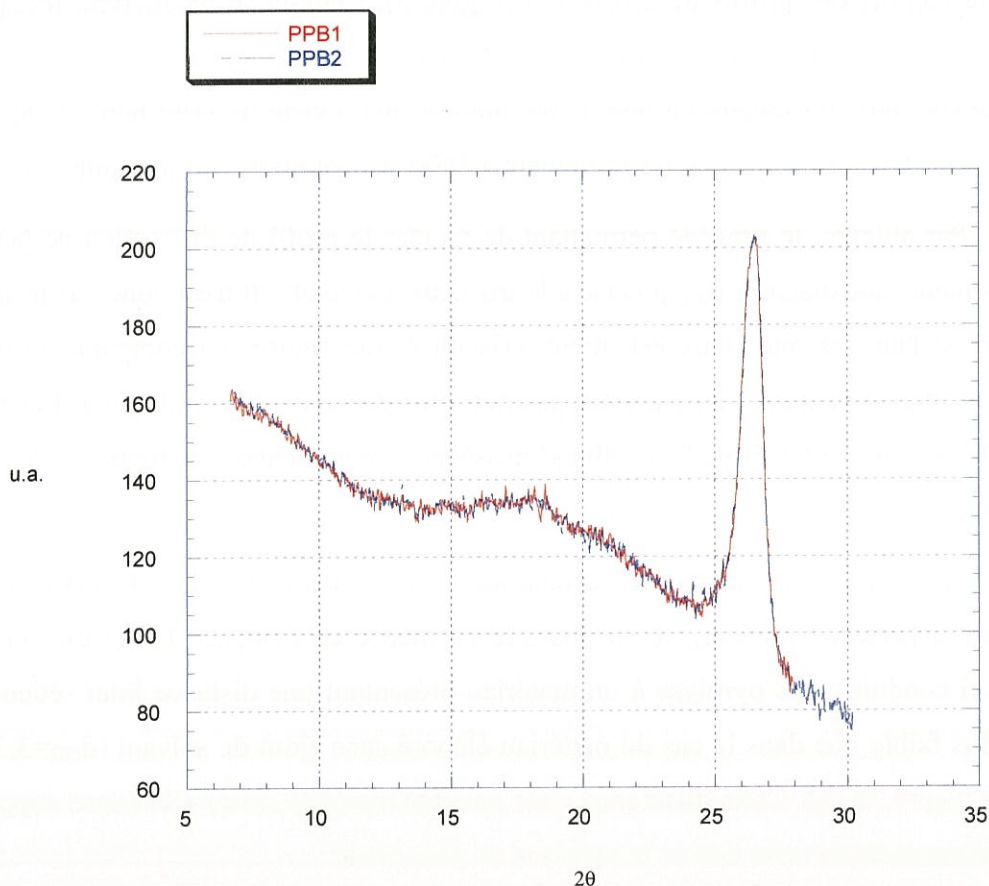
La plupart des poudres issues de la pyrolyse des précurseurs poly(borazylène) ont des spectres DRX caractéristiques de nitrure de bore turbostratique<sup>12</sup>, avec un pic (002) centré entre  $3,36$  et  $3,53 \text{ \AA}$ . Toutefois, on remarquera dans le cas des échantillons PPB1 et PPB2, dont les précurseurs contenaient un solvant différent (Tableau 1) une

parfaite identité des profils de diffraction (Figure 5). Ceux-ci se recouvrent, indiquant une structure similaire. Or, la diffraction X réalisée sur le précurseur polymérique solvaté (benzène ou toluène) a permis de montrer qu'il existe un effet non négligeable du solvant (Chapitre 4). Ici, après traitement à 1400 °C, cet effet n'est plus apparent.

Par ailleurs, le procédé permettant de recréer le profil de diffraction ne permet pas d'obtenir une distance  $d_{002}$  précise à la troisième décimale. Il n'est donc pas possible de dire si l'un des matériaux est mieux cristallisé que l'autre. La comparaison de la grandeur caractéristique  $L_c$  ne permet pas non plus de lever cette ambiguïté. Les deux matériaux sont constitués de "cristallites" possédant, en moyenne, une trentaine de plans parallèles.

Par contre, dans le cas des échantillons PPB3 (élaboré sans solvant) et PPB4 (élaboré à l'aide de toluène), il est possible de mettre en évidence l'effet du toluène. Celui-ci conduit après pyrolyse à un matériau présentant une distance inter réticulaire  $d_{002}$  plus faible que dans le cas du matériau élaboré sans ajout de solvant ( $d_{002}=3,37 \text{ \AA}$  contre  $d_{002}=3,38 \text{ \AA}$ ). Cette différence n'est pas très marquée, mais elle laisse supposer une influence du toluène lors de la pyrolyse du précurseur.





**Figure 5 : Profils de diffraction X de deux échantillons portés à 1400°C, où le solvant varie : pour l'échantillon PPB1 le solvant initial était la borazine, alors qu'il était le toluène pour PPB2 (Tableau 1)**

De plus, l'influence du solvant est plus marquée en utilisant un précurseur dont la viscosité est élevée. Les échantillons PPB5 et PPB6 ont été élaborés suivant deux modes opératoires similaires, à la différence près que dans le cas du PPB5, le solvant (toluène) n'a pas été évaporé avant pyrolyse. La largeur à mi-hauteur des raies des spectres DRX des produits de pyrolyse pour un traitement thermique à 1400 °C est très grande, et leur position est relativement éloignée par rapport au nitrure de bore hexagonal ( $d_{002}=3,33 \text{ \AA}$ ). Ceci montre qu'un précurseur de viscosité élevée, même mélangé avec un solvant, ne semble pas être adapté pour conduire à du nitrure de bore hexagonal avec un ordre de translation tridimensionnel. Mais cela montre aussi qu'il existe un certain effet dû à l'évaporation du toluène ajouté. La position de la raie (002) du pyrolysat est d'autant plus proche de la valeur théorique que la quantité de toluène présente avant pyrolyse est élevée. Toutefois, cette position peut aussi être due à

l'évaporation du solvant avant pyrolyse qui a pour effet de désorganiser le précurseur. En effet, lorsque le solvant n'est pas évaporé, il se volatilise lentement durant la phase de stabilisation à 60°C, limitant ainsi les défauts au sein du précurseur.

Référence	HTT (°C)	(002) 2 $\theta$ (deg)	$\Gamma$ (deg)	$d_{002}$ (Å)	$L_c$ (Å)
PPB1	1400	26,48	0,913	3,36	88
PPB2	1400	26,53	0,905	3,36	89
PPB3	1400	26,37	1,107	3,38	73
PPB4	1400	26,46	0,877	3,37	92
PPB5	1400	25,57	5,700	3,48	14
PPB6	1400	25,21	5,173	3,53	15
Economy <sup>9</sup>	1200		1,61	3,41	

**Tableau 2 : Spectres de diffraction des RX des différents pyrolysats**

### 5.1.3. Spectrométrie IR / Raman

Les spectres infrarouges sont réalisés sur pastille après broyage des pyrolysats et mélange avec une poudre de KBr. La pastille est réalisée en boîte à gants à l'aide d'une presse afin d'obtenir un échantillon d'épaisseur constante et d'éviter une interaction avec l'atmosphère ambiante.

Les échantillons, qu'ils soient traités à 1000 ou 1400 °C, présentent tous des bandes d'absorption caractéristiques du nitrure de bore hexagonal<sup>3</sup> (Figure 6). Pour un même échantillon, lorsque la température de traitement est augmentée, on observe un élargissement de la bande centrée vers 1400 cm<sup>-1</sup> relative à la vibration B-N. Parallèlement, on note un affaiblissement de l'intensité des raies relatives aux vibrations N-H (3440 cm<sup>-1</sup>) et B-H (2490 cm<sup>-1</sup>) dues principalement aux réactions de deshydrogénécondensation se produisant au cours de l'élévation de température.

Par ailleurs, on observe systématiquement pour tous les échantillons, qu'ils soient traités à 1000 ou 1400°C, deux raies de faibles intensités mais nettes, situées à 2850cm<sup>-1</sup> et 2920 cm<sup>-1</sup>. Ces raies sont caractéristiques de vibrations C-H. Leur présence n'est pas inattendue dans le cas de pyrolysats élaborés à partir de BPC traitées au toluène. L'intensité des raies est toutefois quasiment identique pour deux traitements

thermiques différents. La réaction du toluène avec les oligomères du précurseur peut conduire à la formation de groupes B-CH<sub>3</sub>. Par contre, la présence de ces raies dans les produits issus de BPC traitées à la borazine seule n'est pas normale. Une contamination par des traces d'hydrocarbures lors de la réalisation des pastilles en boîte à gants pourrait expliquer la présence de ces raies ainsi que l'invariabilité de l'intensité des signaux.

L'hypothèse concernant la présence de traces d'hydrocarbures dans la boîte à gants utilisée pour la préparation des pastilles destinées à la caractérisation infrarouge est étayée par l'analyse en spectroscopie Raman.



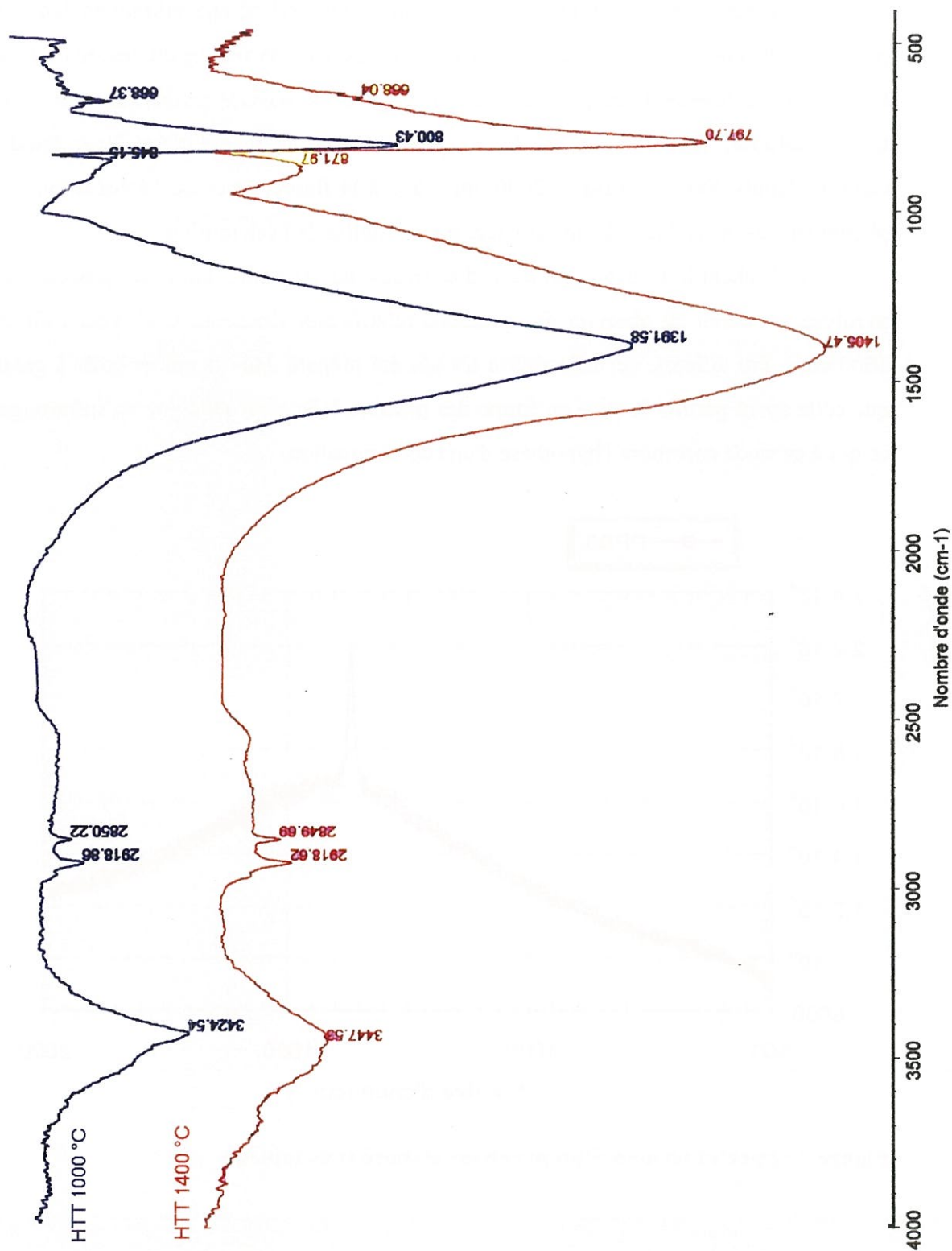
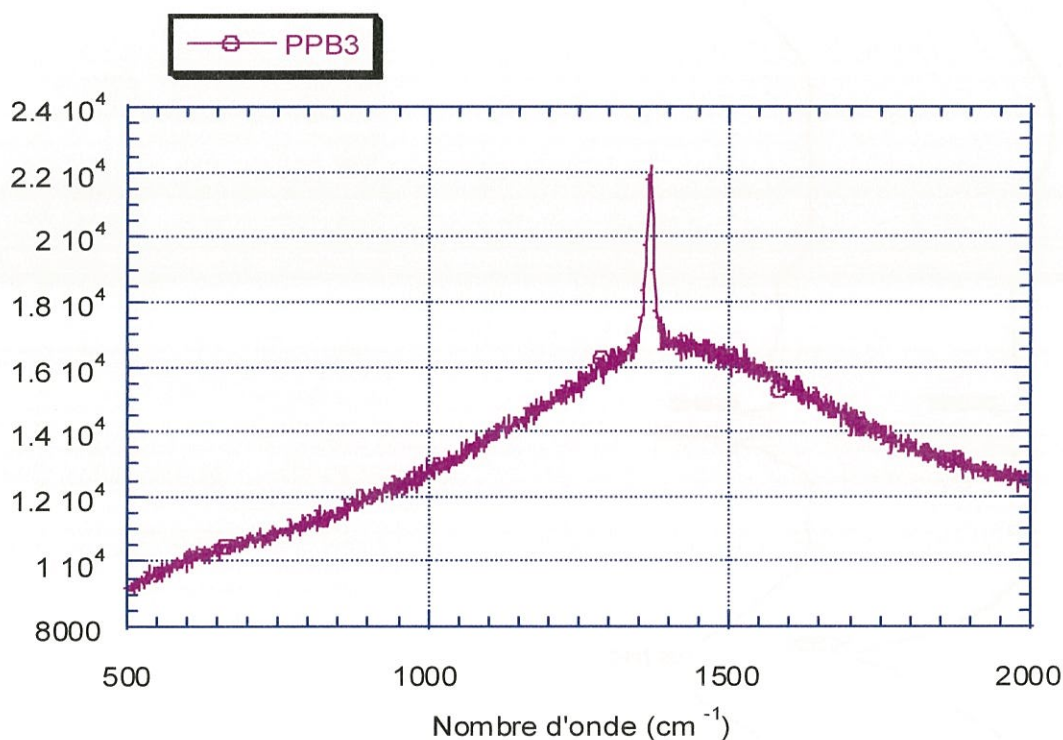


Figure 6 : Spectre IR des pyrolysats PPB5 portés à 1000°C et 1400°C

Le spectre Raman (Figure 7) présente un seul pic relatif aux vibrations dans les plans des liaisons B-N. Ce pic, centré à  $1370\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique du nitrure de bore hexagonal. La finesse de ce pic indique qu'il s'agit d'une mesure réalisée sur une zone très cristallisée. Toutefois, le spectre se présente sous la forme d'une large bande, étendue depuis  $500\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $2000\text{ cm}^{-1}$ , due à la fluorescence de l'échantillon. Ce phénomène est sans doute dû au caractère polycristallin de l'échantillon.

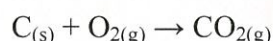
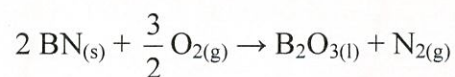
Si l'échantillon avait contenu des traces de carbone, dues au procédé de pyrolyse, on aurait dû observer deux massifs relatifs aux vibrations C-C, vers  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, cet échantillon n'a pas été préparé dans la même boîte à gants que celle ayant permis la mise en forme des pastilles KBr pour l'analyse en infrarouge, ce qui à ce stade corrobore l'hypothèse d'une contamination.



**Figure 7 : Spectre Raman d'un pyrolysat élaboré sans toluène**

## 5.2. Résistance à l'oxydation des céramiques

Le nitrure de bore hexagonal est connu pour être plus résistant à l'oxydation que le carbone graphitique. En effet, ce dernier s'oxyde à l'air dès 450°C, tandis que le nitrure de bore résiste jusque vers 850°C. L'oxydation sous air sec à 900°C des produits de pyrolyse des poly(borazylène) se fait selon deux mécanismes : l'oxydation de BN et celle de C dans la mesure où du carbone est encore présent dans les échantillons :



Seule la première équation conduit à un produit condensé : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fond à 470 °C et se vaporise à partir de 1100°C. Si l'échantillon est constitué de BN pur, on observe alors une prise de masse, d'autant plus importante que l'échantillon est mal cristallisé<sup>7</sup>. Par contre, s'il contient du carbone, il y a compétition entre la prise de masse due à la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la perte de masse due à celle de CO<sub>2</sub>. Les résultats des différents tests d'oxydation sont présentés à la Figure 8.

Les courbes obtenues présentent toutes la même allure : une légère perte de masse en début de test, puis une prise de masse plus ou moins élevée à mesure que la durée du traitement croît.

Trois échantillons présentent une faible variation de masse (gain de masse compris entre 0 et 3 %, pour t=1,5.10<sup>4</sup>s et θ = 900 °C). Il s'agit des échantillons PPB1, PPB2 et PPB4 traités à 1400°C, i.e. des trois produits présentant en diffraction X une distance interplanaire (3,36 et 3,37 Å) proche de la valeur théorique (3,33 Å). Ces échantillons, les mieux cristallisés de la série présentent donc une *bonne résistance à l'oxydation*. Inversement, ce sont les pyrolysats les moins cristallisés, PPB5 et PPB6 (d<sub>002</sub> = 3,48 et 3,53 Å respectivement) qui présentent la plus forte prise de masse (15 à 20 % pour t=1,5.10<sup>4</sup>s et θ = 900 °C).



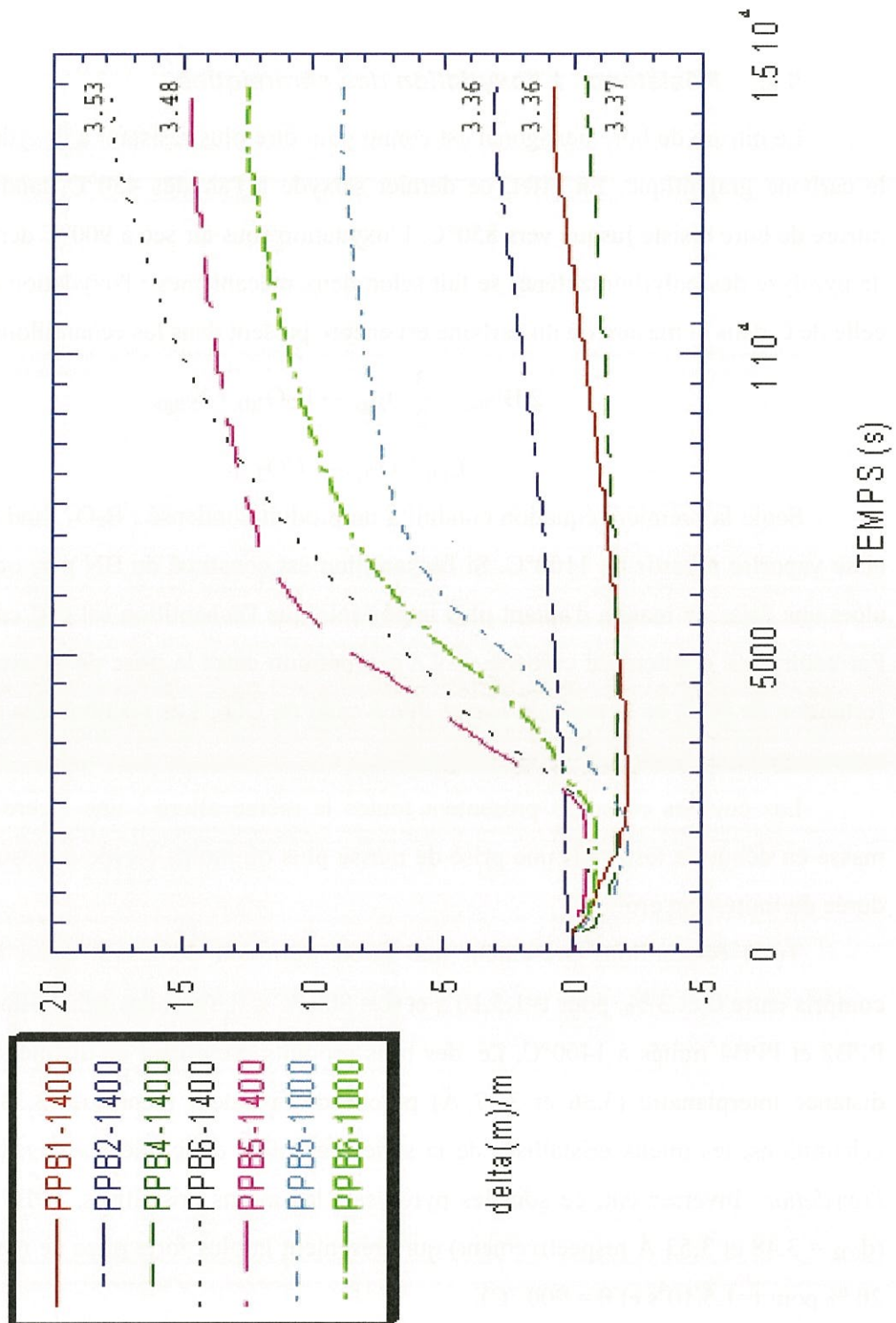


Figure 8 : Oxydation des pyrolysats de poly(borazylène) à 900°C, sous air sec (la distance d002 (Å) est portée sur chaque courbe)

Le comportement intermédiaire des produits PPB5 et PPB6 traités à seulement 1000°C est à noter. La prise de masse de ces échantillons est moins marquée que pour leurs homologues traités à 1400°C, ce qui laisserait penser que l'oxydation est moins prononcée. En fait, ce comportement s'explique par la présence de carbone dans les produits de pyrolyse obtenus à 1000°C. On assiste alors à une compétition entre le départ de CO<sub>2</sub>, qui se fait avec perte de masse, et la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condensé qui correspond à un gain de masse.

### **5.3. Transformation de précurseurs mésophasiques en fibres de nitrure de bore**

L'élaboration de fibres de nitrure de bore à partir d'un précurseur polymère est une voie qui a été relativement peu explorée. Les premiers travaux relatifs à ce type de procédé datent de la fin des années 80. Auparavant, la méthode généralement employée consistait à réaliser une nitruration de fibres d'oxyde de bore filées à partir du liquide. Economy fut l'un des pionniers en ce domaine. Il a réalisé de nombreux travaux afin d'optimiser cette voie, et de produire des fibres possédant des propriétés mécaniques acceptables (Tableau 3). Ainsi, a-t-il pu élaborer des fibres possédant un module d'élasticité supérieur à 200 GPa et une contrainte à rupture relativement élevée (plus de 2000 MPa) après plus de 10 ans de recherche.

Les premiers travaux de Lindquist *et al.*<sup>23</sup> à partir d'un précurseur polymère n'ont pas permis la caractérisation mécanique de ces fibres. Toutefois, les auteurs ont remarqué qu'une organisation le long de l'axe de la fibre s'établissait préférentiellement en surface de la fibre; le coeur de celle-ci étant désorganisé. Les premières caractérisations mécaniques de fibres BN ex-polymère furent effectuées par une équipe japonaise<sup>20</sup>. Leurs propriétés mécaniques étaient relativement médiocres, mais des travaux ultérieurs ont permis de les améliorer, notamment en changeant le type de précurseur<sup>24</sup>.

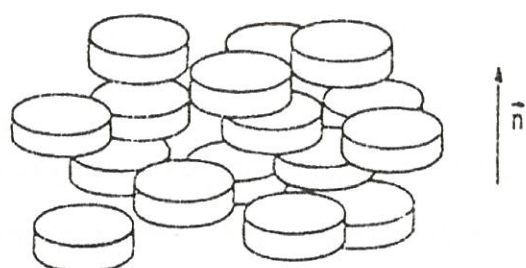
Référence	Année	Précurseur	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	La (nm)	Lc (nm)	$d_{002}$ ( $\text{\AA}$ )
Economy <sup>13</sup>	1967	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	5-10	27-83	350-900	61-73	23-34	3.41-3.45
Economy <sup>14</sup>	1971	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	10	42	206-680	110	70	3.33
Economy <sup>15</sup>	1972	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	5	235	577			
Economy <sup>16</sup>	1973	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	4-6	35-70	340-1300			
Economy <sup>17</sup>	1976	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	4-6	215	680			
Economy <sup>18</sup>	1977	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>		27-83	350-900			
Economy <sup>19</sup>	1977	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>		206-276	2068	14	10	3.38
Kimura <sup>20-22</sup>	1989	B,B,B-tri(methylamino)-borazine, laurylamine	10	0.98	78			
Lindquist <sup>23</sup>	1992	trichloroborazine, dis(triméthylsilane)amine	5-50				12	3.37
Wideman <sup>24</sup>	1996	polyborazylène, dipentylamine	30	14	180			
Wideman <sup>25</sup>	1998	polyborazylène, dipentylamine	30	14	180			
Cornu <sup>26</sup>	1999	B(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20-25					

**Tableau 3 : Propriétés de fibres de nitrure de bore élaborées à partir de divers précurseurs**

### 5.3.1. Procédé mis en œuvre

Afin d'élaborer des filaments de nitrure de bore, une recherche pour déterminer quel est le poly(borazylène) le plus apte au filage a d'abord été effectuée. Plusieurs poly(borazylène) thermodurcissables ont été préparés avec des degrés de condensation divers. Les précurseurs obtenus présentent, comme on pouvait s'y attendre, une viscosité croissante avec la durée de la réaction de deshydrogénécondensation. Toutefois, étant donné que la viscosité de ces précurseurs peut empêcher le réarrangement des molécules entre elles, un solvant aromatique ou borazinique (toluène ou borazine) est ajouté dans le but de rendre les molécules plus mobiles, en vue de favoriser leur réorganisation en une phase nématique discotique<sup>27</sup> (Figure 9) permettant ainsi leur empilement et leur alignement. Ceci permet d'améliorer considérablement l'orientation des molécules des précurseurs puisque ces derniers présentent alors de larges plages anisotropes en microscopie optique en lumière polarisée.





H. Gasparoux

**Figure 9 : Phase nématique discotique**

Référence	Précurseur	Solvant
SB02	PB21	borazine
SB04	PB21	borazine
SB07	PB21	borazine
SB08	PB21	borazine
SB17	PB14	toluène
SB18	PB21	toluène

**Tableau 4 : Précurseurs et solvants utilisés lors de l'étirage**

Les fibres élaborées ont été portées dans un premier temps à une température de 1000°C. Certains de ces filaments ont été traités, au cas par cas, à des températures plus élevées afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques.

### 5.3.1.1. Fibrage du précurseur polymérique anisotrope

Dans un premier temps, une évaluation rapide du caractère filable du polymère est faite par étirage manuel entre les deux parois opposées d'un creuset en alumine ou en carbone afin de former un filament. Cette démarche à caractère exploratoire est justifiée par la disponibilité en trop faibles quantités des précurseurs. Ce n'est qu'après avoir identifié les conditions d'étirage que des essais à l'aide d'une filière sont effectués.

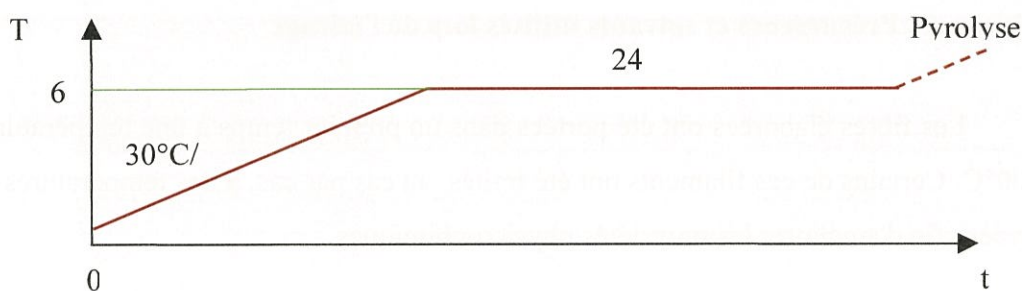
Une tentative de filage en voie liquide (wet-spinning) du précurseur solvato, à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille ( $\text{Ø} = 100 \mu\text{m}$ ) ou d'un capillaire très fin ( $\text{Ø} = 50 \mu\text{m}$ ), a été effectuée. Un bain de coagulant (éther de pétrole) est placé à la sortie de l'aiguille ou du capillaire, le poly(borazylène) étant insoluble dans ce solvant tandis

que le toluène et la borazine le sont. Le bain d'éther de pétrole entraîne la solidification et le gonflement du précurseur en un filament. Ce filament, extrêmement fragile, ne pouvant être manipulé sans destruction, cette voie n'a pas été explorée plus avant.

### 5.3.1.2. Stabilisation du précurseur fibreux

Les fibres courtes obtenues à partir du précurseur sont stabilisées de manière à les rendre infusibles pour qu'elles puissent supporter sans dommage l'élévation ultérieure de température. Les conditions et surtout leur optimisation ont nécessité une longue mise au point.

Tout d'abord, la température d'étirage (70-75°C) est la température limite à ne pas dépasser lors de l'étape de stabilisation. En effet, pour des températures supérieures à 75°C, les fibres fondent, provoquant des liaisons entre-elles et générant des défauts. Ensuite, il faut s'assurer que la durée de la stabilisation est suffisante car encore une fois, une stabilisation incomplète provoque une fusion partielle ou totale des fibres lors de l'étape suivante de pyrolyse. Ainsi, après avoir procédé à de nombreux essais, la stabilisation est effectuée à une température de 60°C, légèrement en dessous de la température d'étirage des filaments de poly(borazylène) et ceci pendant 24 heures :



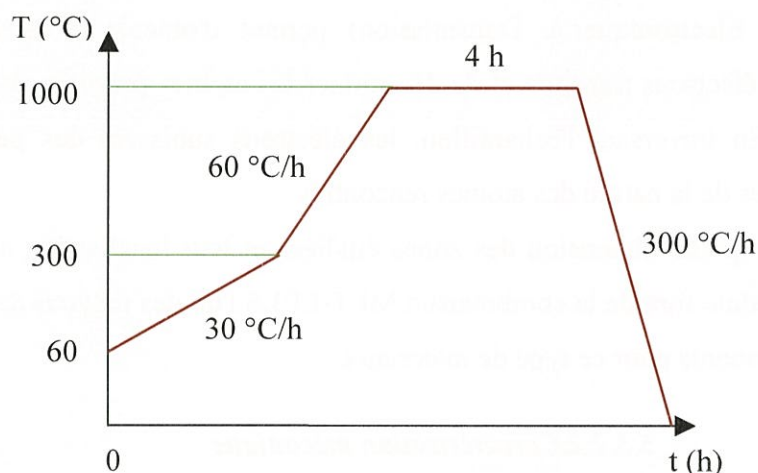
Le mécanisme associé au traitement de stabilisation est différent de celui se produisant dans les fibres de carbone. En effet, il ne s'agit pas d'une stabilisation par oxydation ménagée, mais d'un mécanisme de déshydrogéné-condensation sous atmosphère inerte (argon) conduisant à la formation de liaisons B-N intermoléculaires. De plus, par rapport à la stabilisation des fibres de carbone, les températures de traitement doivent être beaucoup plus basses afin d'éviter la fusion ; ceci entraîne de ce fait des durées de stabilisation beaucoup plus longues.

Au cours de la stabilisation, des échantillons sont prélevés et portés à plus haute température afin de vérifier si les fibres sont devenues infusibles. Une pyrolyse peut alors être effectuée.

### 5.3.1.3. Pyrolyse à moyenne et haute température

#### 5.3.1.3.1. Pyrolyse à moyenne température :

La pyrolyse, en atmosphère inerte sous courant d'argon, à moyenne température (1000°C) pendant 4 heures (la stabilisation à 60 °C et la pyrolyse à 1000 °C se faisant à la suite dans le même four à la sortie de la boîte à gants) transforme le précurseur fibreux infusible en une fibre de nitrure de bore. Une rampe de montée très lente (entre 30 et 60 °C/h) est appliquée afin d'achever la réticulation. Le protocole du traitement thermique est illustré ci-dessous :



#### 5.3.1.3.2. Pyrolyse à haute température :

Un traitement thermique final à haute température ayant pour but de structurer le nitrure de bore<sup>9,11,22</sup> et de conduire à une fibre BN-hex est alors effectué. Pour cela, les fibres sont introduites dans un creuset en graphite chauffé rapidement par radiofréquence sous courant d'argon jusqu'à une température comprise entre 1200 et 1650 °C, et maintenues à cette température pendant deux heures.



## **5.3.2. Techniques de caractérisation**

### ***5.3.2.1. Caractérisation chimique***

Les filaments obtenus ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par spectroscopie en perte d'énergie des électrons à haute résolution (EELS : Electron Energy Loss Spectrometry).

#### **5.3.2.1.1. Microsonde de Castaing**

L'analyse par microsonde de Castaing (EPMA) est une analyse permettant d'obtenir les compositions atomiques et massiques des différents éléments constituant les filaments élaborés, à une échelle de l'ordre du micron.

#### **5.3.2.1.2. Caractérisation en perte d'énergie (EELS)**

Un spectromètre PEELS à la sortie de la chambre d'observation du MET (Microscopie Electronique à Transmission) permet d'obtenir le spectre de perte d'énergie des électrons transmis et de déterminer les atomes présents ainsi que le type de liaisons. En traversant l'échantillon, les électrons subissent des pertes d'énergie caractéristiques de la nature des atomes rencontrés.

La très petite dimension des zones étudiées et leur localisation avec une haute résolution spatiale font de la combinaison MET-EELS l'un des moyens de microanalyse les plus performants pour ce type de matériaux.

### ***5.3.2.2. Caractérisation mécanique***

Dans un composite, la fonction principale des fibres est de supporter l'effort appliqué au matériau. On cherche donc en général à obtenir des fibres à résistance à rupture et rigidité élevées. L'étude du comportement mécanique en traction des monofilaments élaborés est réalisée sur une machine de microtraction.

#### **5.3.2.2.1. Collage des monofilaments**

Les monofilaments de nitrure de bore sont collés sur des cadres en papier spécifiquement conçus pour les essais de microtraction. Pour une étude approfondie et complète, il est nécessaire de faire des essais de microtraction sur différentes longueurs de jauge (10 et 25 mm) et de préparer suffisamment d'échantillons.

## 5.3.2.2.2. Mesure du diamètre par interférométrie laser :

Afin de calculer la contrainte à rupture des monofilaments en traction, il est nécessaire de déterminer leur diamètre. Ceci est réalisé par la méthode d'interférométrie laser<sup>28</sup> en utilisant l'approximation de Fraunhofer<sup>29</sup>. Le laser He-Ne utilisé possède une longueur d'onde de 0,6328  $\mu\text{m}$ . Les bords des monofilaments jouent le rôle de fente de diffraction. La valeur du diamètre (**F**) est obtenue grâce à la relation suivante:

$$F = \frac{2 \cdot d \cdot \lambda}{i}$$

$\lambda$  : longueur d'onde du laser,

d : distance du monofilament à l'écran,

i : distance entre deux franges d'interférence consécutives.

La mesure corrigée est obtenue par la relation :

$$F_v = \frac{F - 0,22}{1,0365}$$

## 5.3.2.2.3. Essais de microtraction

Les essais sont réalisés à l'aide d'une machine de microtraction. Les cadres en papier, sur lesquels sont collés les monofilaments de nitrure de bore, sont placés entre les mors de la machine. Ces cadres sont ensuite coupés de manière à désolidariser la fibre du cadre et à exercer une traction sur les monofilaments. La déformation appliquée est de 0,008 mm / minute. Une cellule de charge, associée à une table de déplacement, permet d'enregistrer la force appliquée ainsi que l'allongement des monofilaments. Le module d'élasticité est déduit de la pente de la courbe force-élongation en traction et corrigé de la complaisance apparente  $C_a$  déterminée sur plusieurs longueurs L de cadre différentes :

$\Delta L$  : allongement du filament subissant la force F,

$$C_a = \frac{\Delta L}{F} = \frac{4 \cdot L}{p \cdot E \cdot d^2} + C_s$$

d : diamètre du filament,

$C_s$  : complaisance du système utilisé.

La mesure de la force et de l'élongation à rupture en traction des monofilaments de BN permet de calculer les contraintes et déformations à rupture de ceux-ci. Les

données sont transmises à un ordinateur afin d'obtenir aussitôt la courbe force-élongation sur papier grâce à une table traçante. Les données, exprimées en Volt, sont ensuite retranscrites en contrainte et déformation.

### **5.3.2.3. Caractérisation structurale**

#### **5.3.2.3.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission**

La structure des filaments a été étudiée, soit sur échantillon broyé, soit sur fibre amincie par amincissement ionique, pour l'analyse EELS. Les filaments de BN ont été collés à l'aide de laque d'argent sur une grille de cuivre. Ils sont ensuite amincis par bombardement ionique (Duomill, Gatan). Pour les analyses, les broyages sont obtenus en creuset d'agate. La poudre est dispersée sur une grille. Les préparations ont été analysées à l'aide d'un MET Philips CM 30 fonctionnant sous une tension de 300 KV

#### **5.3.2.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage :**

L'appareil utilisé est un HITACHI S-4500 ayant une résolution de l'ordre de 1,5 à 4 nm dans la gamme de tension utilisée. L'échantillon est balayé par une sonde électronique et émet des informations de natures diverses qui sont transformées en signal électrique utilisé pour moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope à balayage synchrone. Les monofilaments rompus après les essais de microtraction sont examinés au MEB afin d'étudier leur faciès de rupture pour relier le comportement mécanique au type de défauts provoquant la rupture.

### **5.3.3. Résultats**

#### **5.3.3.1. Fibrage et stabilisation du précurseur**

Les conditions nécessaires à l'obtention d'un précurseur fibrable ne sont pas aisées à déterminer. Le précurseur doit être suffisamment fluide pour permettre un étirage, mais doit aussi posséder une certaine tenue afin de ne pas casser durant cet étirage.

Les filaments de BN ont été élaborés à partir de précurseurs relativement peu condensés. Tous ces précurseurs ont été dilués à l'aide de quelques gouttes de solvant (borazine ou toluène) pour faciliter leur fibrage (environ 10 % en masse).



Un étirage manuel du mélange précurseur - solvant sur les parois opposées d'un creuset, après l'avoir chauffé à 70°C pendant des durées variables, a permis d'élaborer des fibres de 2 à 3 cm de longueur en moyenne. Toutefois, cette longueur est suffisante pour effectuer des tests de microtraction. Au cours du chauffage, le caractère fibrable du précurseur est estimé à l'aide d'une petite pince.

Des essais ont également été conduits à l'aide de mélanges de deux poly(borazylène), le moins polycondensé jouant le rôle de solvant. Ils ne furent pas concluants car les filaments obtenus ne résistaient pas aux montées en température qui suivaient la première étape d'élaboration.

L'expérimentation a été étendue à une filière (dry-spinning) pour les poly(borazylène) ayant pu être fibrés manuellement. Le chauffage du polymère s'effectue à l'extérieur de la filière de manière à contrôler le moment où celui-ci a la bonne viscosité nécessaire au filage.

Le précurseur n'a jamais pu être filé selon cette méthode.

En effet, en chauffant au préalable ces poly(borazylène) à 70-75°C comme lors du fibrage manuel, il n'a pas été possible d'obtenir un filament continu (une pâte est obtenue en sortie de filière). La réduction du temps de chauffage, toujours à 70°C, n'a pas permis d'améliorer les conditions de filage.

Pour des raisons pratiques, des essais ont été effectués à l'aide d'une seringue et d'un capillaire, toujours en chauffant à 70-75°C. Une goutte se forme à la sortie de l'aiguille de la seringue ( $\phi = 100 \mu\text{m}$ ) ou du capillaire ( $\phi = 50 \mu\text{m}$ ) et le filage à sec n'a pas été possible suivant ce mode opératoire. Une dernière tentative de filage à température ambiante dans un bain coagulant a été menée (filage humide). Des filaments assez épais sont obtenus par cette méthode mais leur manipulation est impossible en raison de leur extrême fragilité.

On observe que le précurseur mésophasique présente les caractéristiques nécessaires au filage puisque des fibres de quelques microns de diamètre et de 2 à 3 cm de longueur sont obtenues très facilement au bout d'une pince. Par contre, le fibrage à l'aide d'une filière est très délicat car le solvant s'évapore en sortie de filière ce qui induit une évolution rapide de la viscosité. Cette instabilité n'a pas permis d'obtenir une fibre continue.

Les différentes caractérisations ont donc été effectuées sur des monofilaments tirés manuellement d'un bout à l'autre du creuset.

Les filaments de poly(borazylène) obtenus par étirage manuel ont ensuite subi les différentes étapes de stabilisation et de pyrolyse. Lors de la montée en température, certains filaments, étirés sur les deux parois opposées d'un creuset, s'allongent considérablement formant ainsi une sorte de boucle au-dessus du creuset et subissent ainsi des contraintes internes qui provoquent leur rupture. En fait, le poly(borazylène) gonfle lors de la montée en température ce qui explique la rupture de certains filaments.

A la fin de la dernière étape d'élaboration, 30% à 50% des filaments sont perdus. Toutefois, les filaments obtenus suggèrent que les étapes de stabilisation et de pyrolyse sont assez bien maîtrisées.

### ***5.3.3.2. Caractérisation chimique***

L'analyse de la composition des monofilaments par microsonde de Castaing (EPMA) a montré la présence de quantités notables d'oxygène sur les fibres de BN pyrolysées à basse température (1000°C) (Tableau 5). Ces filaments ont été au contact de l'air pendant une journée ce qui explique la présence d'oxygène. Il existe également des traces de carbone, dues probablement à une pollution lors du traitement dans le four, ces échantillons ayant été élaborés sans ajout de solvant carboné. De plus, le carbone constituant le creuset utilisé pour l'étirage des monofilaments peut se sublimer sous vide poussé malgré les faibles températures appliquées, ce qui entraîne une réaction entre les filaments et le carbone du creuset. Mise à part la présence d'oxygène et de carbone, certains monofilaments de nitrure de bore sont relativement proches de la stœchiométrie ( $B/N \text{ (at.)} = 1$ ).

Pour les fibres ayant subi l'étape de pyrolyse à haute température (1200°C), la présence d'oxygène a toujours été détectée mais avec un taux plus faible que pour une pyrolyse à 1000°C. L'oxygène réagit avec le bore pour former l'oxyde  $B_2O_3$  qui se volatilise aux alentours de 1100°C, ce qui explique la sur-stœchiométrie en azote. Par ailleurs, l'abaissement du taux de carbone s'explique par la réaction avec l'oxygène présent pour former CO et  $CO_2$ .



Référence	Température d'élaboration (°C)	B	N	C	O	$\frac{B}{N}$
SB02	1000	38,9	41,8	4,7	14,6	0,93
SB04	1000	38,3	43,7	2,3	15,7	0,88
SB04	1200	40,8	47,8	1,9	9,5	0,85

**Tableau 5 : Analyse élémentaire de filaments de nitrure de bore (% atomiques) par EPMA**

Une très faible quantité de carbone est observée, même suite à un traitement thermique à 1200°C. Ces fibres ont été au contact de l'air ce qui explique la présence d'oxygène. Il faut donc prendre assez de recul pour analyser ces résultats au niveau de l'oxygène et du carbone.

En complément aux analyses par EPMA, l'analyse des fibres crues, c'est-à-dire celles obtenues juste après l'étape de fibrage, ainsi que celles concernant les fibres pyrolysées à 1000 et 1200°C (Tableau 6), a été effectuée.

Après étirage, certains filaments de nitrure de bore sont quasi-stoechiométriques (fibres SB17 à partir du précurseur PB14) ( $B/N = 0,96$ ) et la présence d'oxygène et de carbone n'est pas détectée. Le spectre de la Figure 10 montre l'excitation des électrons des couches profondes des atomes de la cible : seuils K du bore à 188 eV et de l'azote à 401 eV. Après pyrolyse à 1000°C, les fibres présentent un rapport B/N proche de l'unité mais avec une présence assez importante de carbone.

Le toluène ayant servi à solvater le précurseur est relativement bien éliminé lorsque l'échantillon est porté sous le vide du microscope. Ceci n'est pas le cas avec un vide primaire, vide effectué avant de l'étape de pyrolyse pour éliminer lentement le maximum de solvant possible.

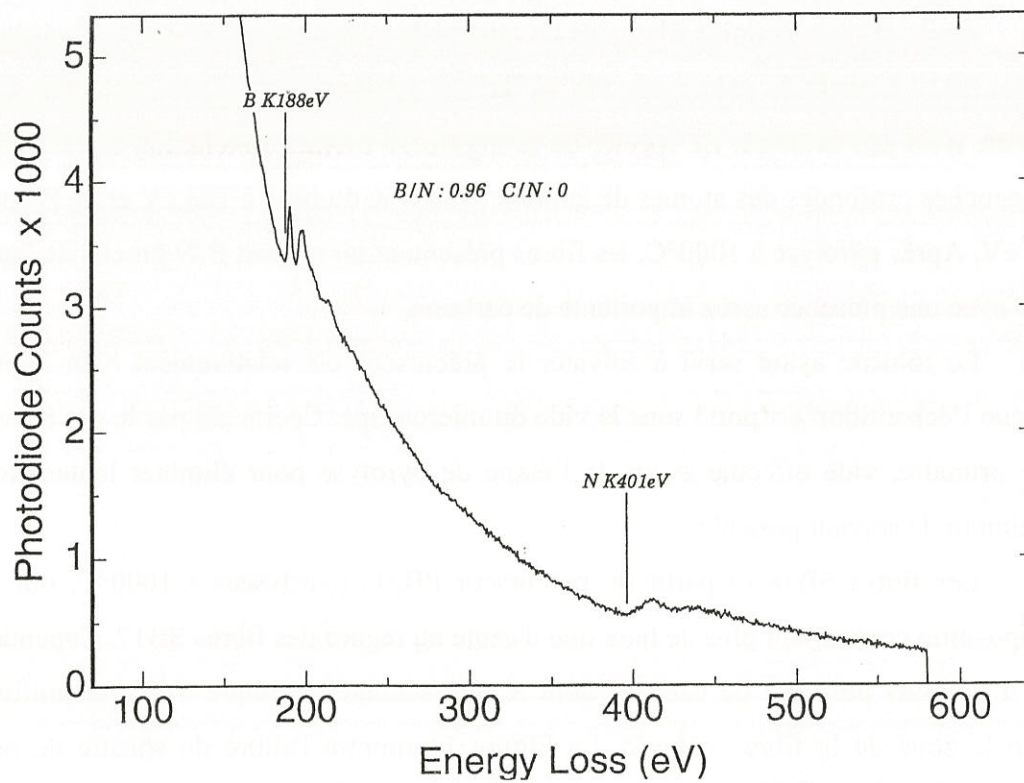
Les fibres SB18 (à partir du précurseur PB21) pyrolysées à 1000°C, ont une composition comportant plus de bore que d'azote au regard des fibres SB17. Cependant, il y a toujours présence de carbone dont le pourcentage atomique n'est pas uniforme selon la zone de la fibre analysée. La Figure 11 montre l'allure du spectre de perte d'énergie, ainsi que les massifs liés aux différents constituants après soustraction du signal de fond. Outre les massifs dus aux atomes de bore et d'azote, un nouveau massif apparaît correspondant au seuil K du carbone à 284 eV.

Comme précédemment, le toluène, utilisé comme solvant, permet d'expliquer la présence de ces traces de carbone.

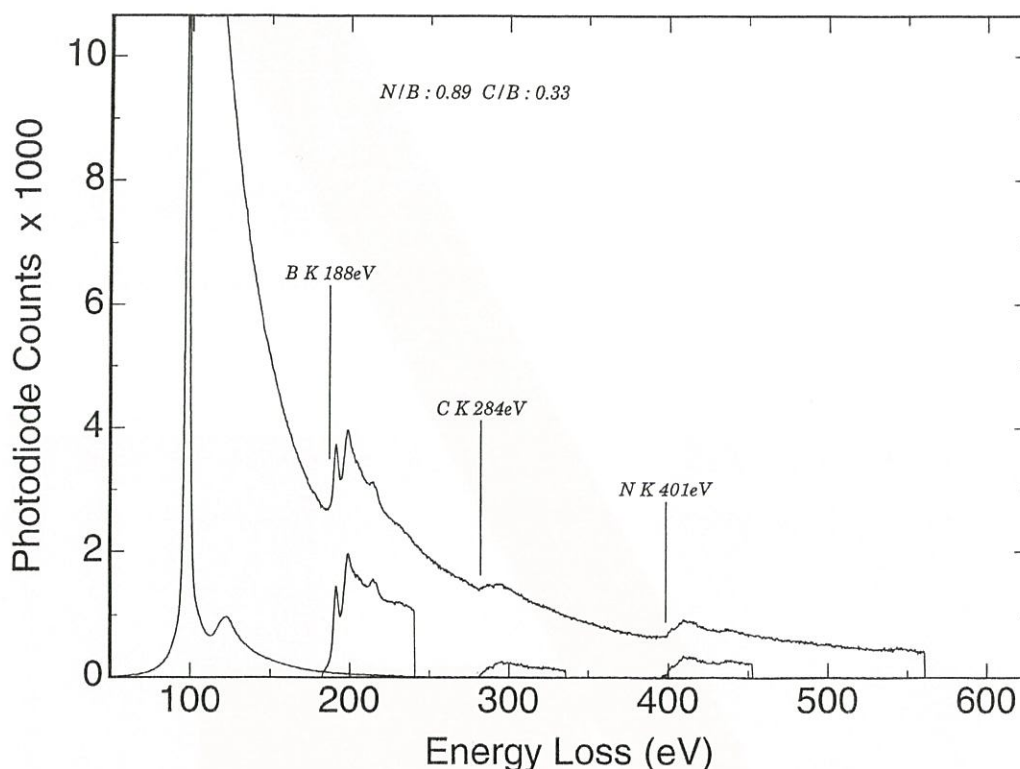


Référence	Température d'élaboration (°C)	$\frac{B}{N}$ (at.)	$\frac{C}{N}$ (at.)	$\frac{C}{B}$ (at.)
SB17	25	0.96	0	0
	1000	1.05	0.63	0.60
SB18	1000	1.12	0.37	0.33
	1000	1.11	0.09	0.08
	1200	1.19	0.24	0.20

**Tableau 6 : Analyse élémentaire de filaments de nitrure de bore déterminée par EELS**



**Figure 10 : Spectre EELS d'une fibre crue élaborée en présence de toluène**

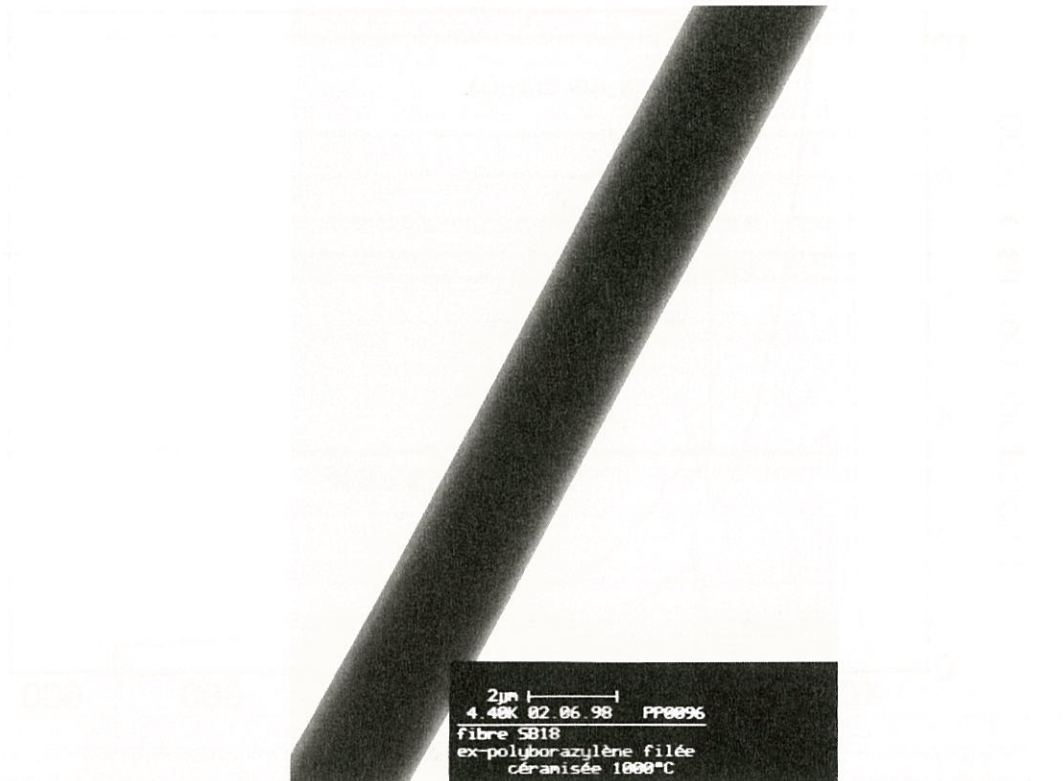


**Figure 11 : Spectre EELS d'une fibre élaborée en présence de toluène et pyrolysée à 1000°C**

### 5.3.3.3. Tests mécaniques

Le diamètre moyen des filaments obtenus par étirage manuel est assez élevé : environ 30  $\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas favorable à l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques. Cependant, il a été possible d'obtenir dans certains essais d'étirage des fibres de diamètre extrêmement fin, inférieur à 5  $\mu\text{m}$ . A titre d'illustration, le cliché de la Figure 12 montre une fibre BN d'un diamètre apparent de 3  $\mu\text{m}$  obtenue après étirage manuel. De façon générale, les fibres possèdent de nombreux défauts tels que des bulles et des variations de diamètre. Ceci n'est pas non plus favorable pour atteindre de bonnes caractéristiques mécaniques.

Les fibres SB07 soumises à des tests de traction ont été pyrolysées à la température de 1500°C pendant deux heures. Seuls, quelques essais sur des cadres de 10 mm ont pu être effectués. En effet, il s'avère très délicat de manipuler ces fibres, pour les coller sur les cadres de 25 mm, sans qu'elles ne cassent.



**Figure 12 : Cliché MET d'une fibre BN de faible diamètre obtenue par étirage manuel**

Référence	HTT (°C)	Diamètre e (μm)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)	E (GPa)
SB07	1500	32	0.34	25	7
		36	0.26	15	6
SB08	1650	29	0.27	25	9

**Tableau 7 : Tests mécaniques sur fibres BN élaborées en présence de borazine**

Les propriétés mécaniques des fibres de diamètre élevé ont pu être évaluées (Tableau 7), les plus fines se cassant lors de l'étape de collage sur le cadre-support. Les fibres d'un diamètre moyen de 30 microns possèdent une contrainte à rupture extrêmement faible, i.e. de l'ordre de 20 MPa, un module d'élasticité inférieur à 10 GPa ainsi qu'une déformation à rupture peu élevée. L'augmentation de la température de pyrolyse, qui doit induire une augmentation de la cristallinité, a permis effectivement



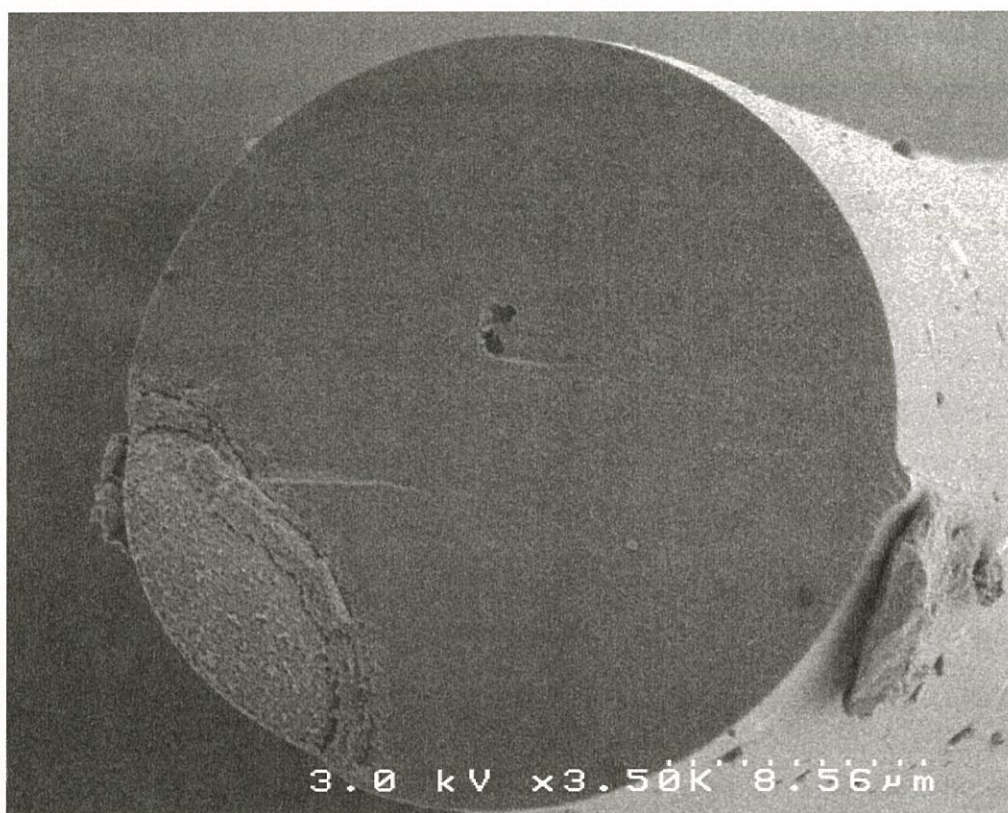
une augmentation de 30% du module d'élasticité. Ces valeurs sont très éloignées de celles des fibres de nitrure de bore élaborées à partir de  $B_2O_3$ <sup>19</sup>. En revanche, les premières fibres de nitrure de bore développées suivant une voie polymère, par Kimura *et al.*<sup>20-22</sup>, avaient un module trois fois plus faible. Par contre, la contrainte à rupture rapportée par ces auteurs était beaucoup plus forte.

Les fibres élaborées par étirage manuel dans le cadre du présent travail présentent de nombreux défauts, comme on pouvait l'attendre de produits non optimisés. Les faciès de rupture montrent qu'il existe, généralement à cœur, des porosités entraînant la rupture précoce du matériau (Figure 13). De plus, il peut arriver que des défauts de surface, tel que celui présent sur la Figure 14, augmentent la fragilité du matériau.

Ces deux types de défaut (défauts en volume et défauts de surface) ainsi que le manque de texture au cœur de la fibre proviennent vraisemblablement du procédé d'étirage utilisé. En effet, une élaboration à l'aide d'une filière serait à même de conserver une phase liquide sans bulle en surface du précurseur, et de favoriser l'orientation des molécules suivant l'axe de la fibre lors de l'extrusion.



**Figure 13 : Porosité interne d'une fibre BN portée à 1500 °C**



**Figure 14 : Faciès de rupture d'une fibre BN portée à 1500 °C**

#### ***5.3.3.4. Caractérisation structurale***

Les fibres élaborées à 1000 °C ne possèdent pas une organisation structurale marquée, comme le montre le cliché MET-HR de la Figure 15. Quelques domaines organisés sont visibles, mais leur extension n'est pas très grande. A l'échelle macroscopique, la structure est isotrope dans la mesure où il n'est pas possible de déterminer une orientation privilégiée de ces domaines. L'analyse de cette organisation par diffraction des électrons (Figure 16) montre que les plans sont distants d'environ 3,60 Å, et sous forme de piles de 3 à 4 couches.



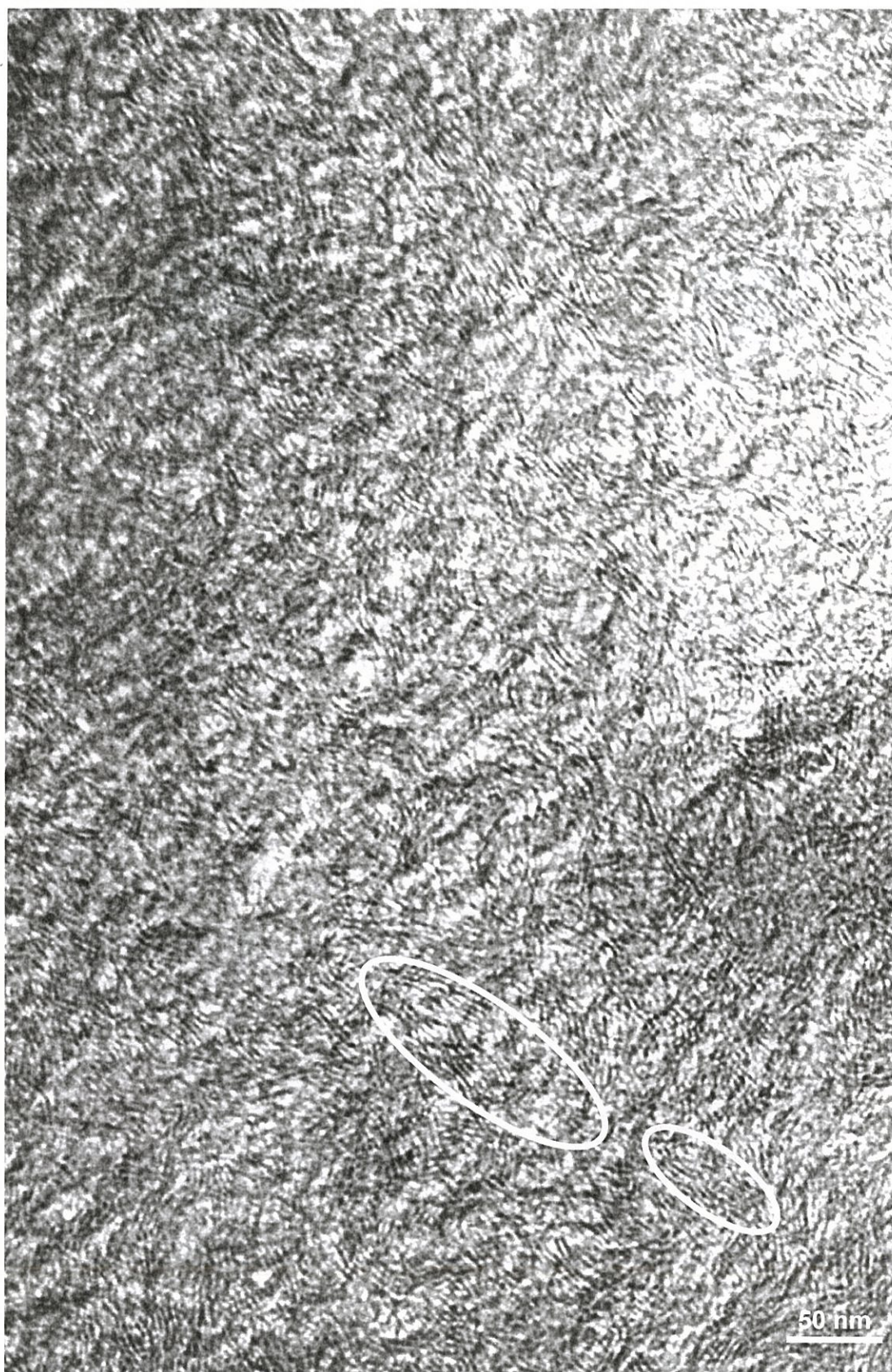


Figure 15 : Cliché en franges de réseau (002) d'une fibre BN portée à 1000 °C



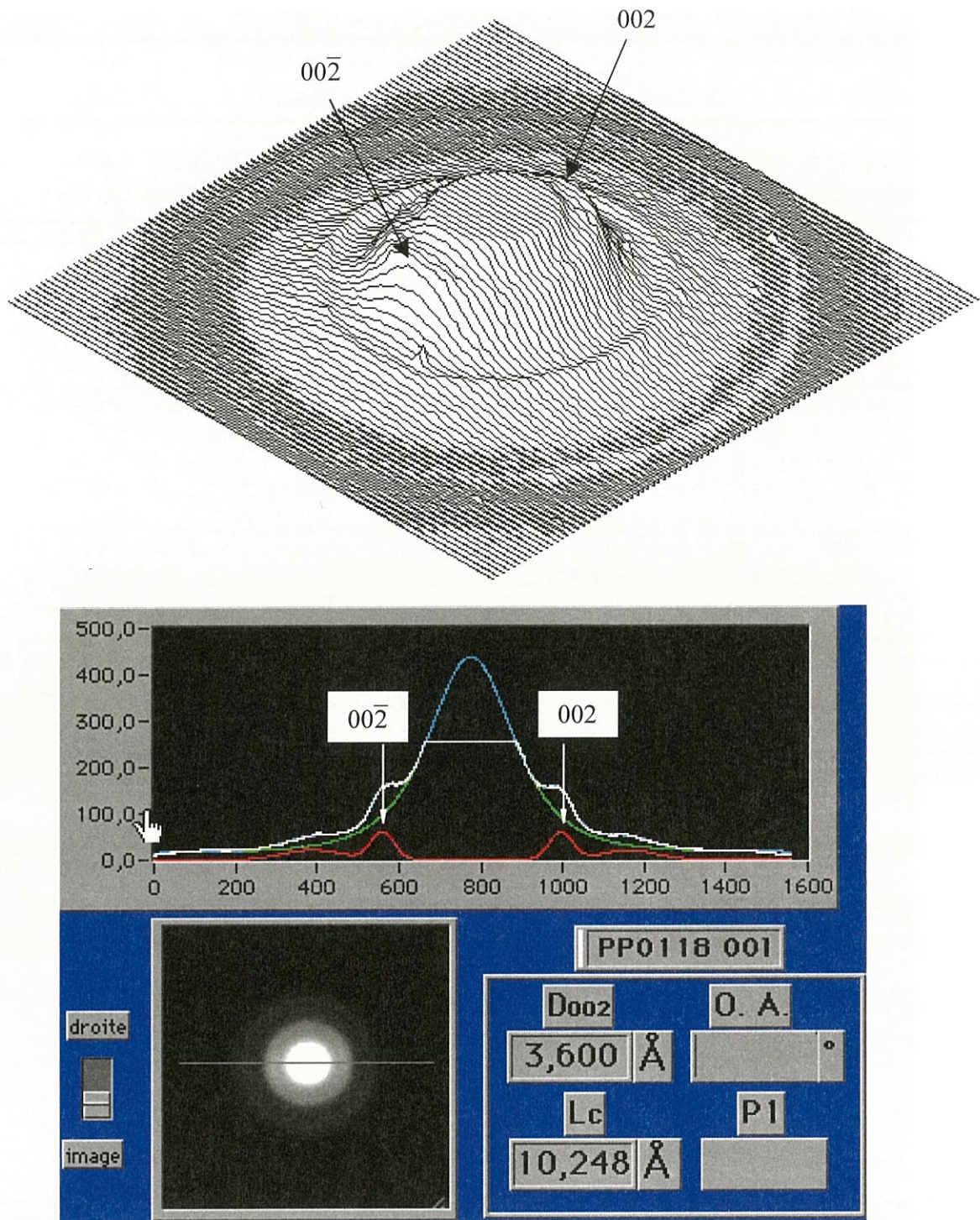


Figure 16 : Fibre BN portée à 1000 °C. Figure 3D du diagramme de diffraction\* (en haut), Profil d'intensité suivant un axe (milieu), Orientation de l'axe et quantification de  $d_{002}$  et  $L_c$  (en bas)

\* Surface réalisée à l'aide du logiciel AnaDiff



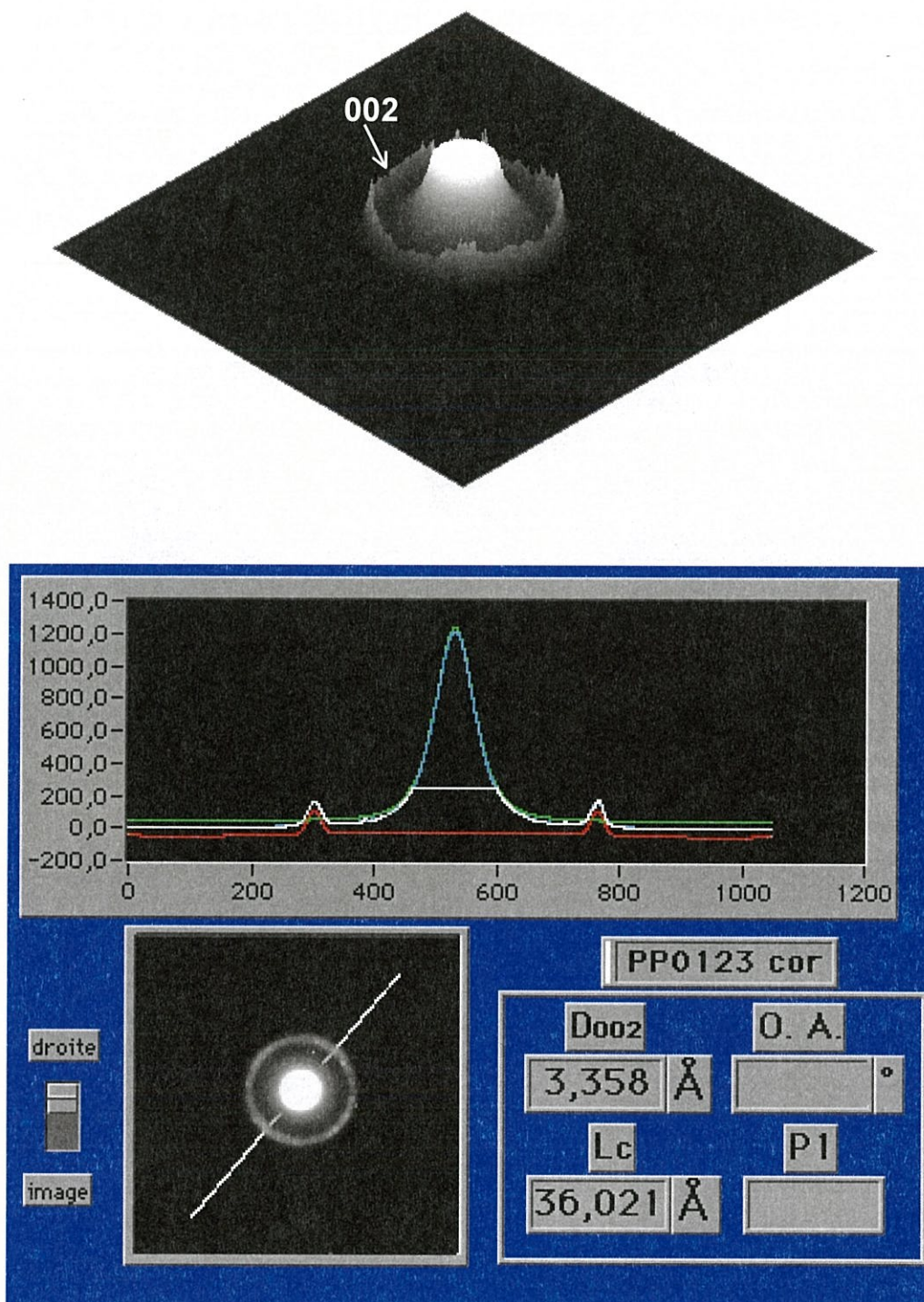


Figure 17 : Fibre BN portée à 1250 °C. Figure 3D du diagramme de diffraction (en haut), Profil d'intensité suivant un axe (milieu), Orientation de l'axe et quantification de  $d_{002}$  et  $L_c$  (en bas).





**Figure 18 : Cliché en franges de réseau (002) d'une fibre BN portée à 1250 °C**



Lorsque ces filaments sont portés à 1250 °C la distance  $d_{002}$  chute brutalement à 3,36 Å (Figure 17) tandis que la hauteur moyenne des piles atteint une douzaine de plans. Ce résultat est conforme à ce qui a déjà été observé dans cette gamme de température pour un précurseur similaire<sup>11</sup> mais non mésophasique. Le cliché de la Figure 18 permet de se rendre compte de la taille des empilements, ainsi que de l'extension des plans. On peut y observer deux zones fortement organisées, l'une située en bas et constituée de plans horizontaux, l'autre dans la partie supérieure constituée de plans légèrement inclinés.

Toutefois, la distance interplanaire est encore relativement éloignée de la valeur théorique ( $d_{002} = 3,33$  Å), ce qui suggère de poursuivre la pyrolyse à plus haute température (1500 voire 1800°C) pour obtenir un nitrure de bore fibreux encore mieux organisé.

#### 5.3.4. Conclusions

Le poly(borazylène) mésophasique solvatoé semble présenter les caractéristiques nécessaires au filage puisque des monofilaments de quelques microns de diamètre sont obtenus facilement par étirage manuel à l'aide d'une pince, mais le filage à l'aide d'une filière s'avère délicat à cause de l'instabilité du précurseur (évolution de la masse moléculaire au cours du chauffage de la filière, évaporation du solvant).

Malgré la présence de traces d'oxygène et de carbone, les fibres de nitrure de bore possèdent un rapport B/N proche de la stoechiométrie. Par contre, les résultats préliminaires obtenus (en terme de caractérisation structurale et mécanique) ne permettent pas de conclure dans un sens ou dans l'autre sur l'intérêt de ce précurseur pour la fabrication de fibres susceptibles d'avoir des caractéristiques mécaniques acceptables, i.e. une résistance à rupture de 1 à 2 GPa et un module d'Young de 250 GPa. Le nitrure de bore cristallise durant la pyrolyse, mais la fibre reste polycristalline et isotrope à 1000°C, dans l'état actuel de développement des précurseurs et de l'étirage. Cependant, les résultats encourageants obtenus après pyrolyse à 1250°C, permettent de penser que la structure des fibres de nitrure de bore pourrait fortement s'organiser dès 1200-1300 °C.

Par ailleurs, des monofilaments de nitrure de bore d'un diamètre de 30 microns en moyenne ont été obtenus au cours d'essais préliminaires d'étirage manuel. Il a été possible dans certains cas d'obtenir des filaments très fins, d'un diamètre de 2-3

microns, mais qui comportent une quantité notable de défauts. La poursuite de cette étude supposerait une optimisation approfondie de la structure du précurseur poly(borazylène) et des conditions de fibrage qui n'a pu être réalisée faute de temps.

#### **5.4. Films minces (interphases) de nitrure de bore et minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC**

##### **5.4.1. Préparation**

Généralement, le dépôt d'un film de nitrure de bore sur un substrat est effectué par CVD. Cette technique, largement utilisée pour des applications en électronique, permet de déposer à la surface de semi-conducteurs de fines couches isolantes. Pour cela, un gaz ou un mélange de gaz précurseurs est décomposé à proximité de la surface du substrat pour former un film de nitrure de bore. De nombreux précurseurs sont possibles, dont  $BX_3/NH_3$  ( $X=F, Cl$ ),  $B_2H_6/NH_3$ ,  $H_3B:NR_3$  ( $R=C_nH_{2n+1}$ ) et  $B_3N_3H_6$ . Les réactions de ces gaz peuvent être induites par décomposition, thermique, au sein d'un plasma ou bien par un procédé photolytique. Ces techniques présentent certains inconvénients, dont un coût élevé, la formation de films contenant un taux élevé d'hydrogène, de carbone et d'oxygène, des stœchiométries B/N variables ainsi que des morphologies pouvant induire une sensibilité à l'humidité. Mais, leur principal inconvénient réside dans l'attaque chimique du substrat, fibres, par exemple, par les précurseurs halogénés. En effet, les fibres doivent conserver leurs propriétés mécaniques après dépôt du film pour conduire à un composite de bonne qualité.

Ici, le précurseur de l'interphase est déposé à *température ambiante*, ce qui permet d'effectuer le dépôt sans dégrader les fibres. Cette technique est donc une façon originale pour déposer de fines couches de nitrure de bore à la surface de fibres. Cette approche est d'ailleurs cohérente avec des travaux antérieurs relevant du domaine de la microélectronique. Par "spin-coating", il a été possible de déposer un poly(borazylène)  $(B_3N_3H_{-4})_x$  à la surface d'un substrat en silicium<sup>6</sup>, afin de conduire à du nitrure de bore après pyrolyse à 1250°C. Par ailleurs, seuls quelques travaux relatifs à la formation d'une matrice de nitrure de bore à partir d'un précurseur similaire sont rapportés dans la littérature<sup>1-5,9</sup>.



Nature des constituants			$E_0$ (GPa)	$\epsilon_e$ (%)	$\epsilon_r$ (%)	$\tau$ (MPa)
Mèche	Interphase	Matrice				
Hi-Nicalon	BN	SiC	355	0,14	1,05	42
Hi-Nicalon traînée	BN	SiC	355	0,14	0,93	34

**Tableau 8 : Propriétés mécaniques de composites Hi-Nicalon/BN/SiC comportant une interphase ex- $\text{BCl}_3/\text{NH}_3$**

Au Laboratoire, de récents travaux<sup>31</sup> ont permis d'élaborer et de caractériser des minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC<sup>†</sup>. Le nitrure de bore a été déposé par CVI pulsée en pression (P-CVI) à partir d'un mélange  $\text{BCl}_3/\text{NH}_3$ . Les principales caractéristiques des minicomposites élaborés suivant cette voie sont rassemblées au Tableau 8.

La réalisation d'une interphase BN par voie liquide à partir des précurseurs poly(borazylène) mésophasiques solvatés a supposé une manipulation du rapport poly(borazylène) / solvant. En effet, les caractérisations des mélanges précurseur-solvant (mésophasé solvaté) en microscopie optique rapportées aux chapitres précédents ont été effectuées pour des mélanges équimassiques. Ce rapport précurseur / solvant n'est toutefois pas adapté au dépôt de films minces (des essais, non mentionnés ici, ont montré qu'il était préférable d'utiliser un mélange plus dilué). Ainsi, pour obtenir après pyrolyse des films minces de BN susceptibles de jouer le rôle d'interphase dans les composites à matrice céramique, faut-il disposer d'un précurseur ayant un Mn faible ( $M_n \approx 400$ ) auquel on ajoute 2 équivalents massiques de solvant.

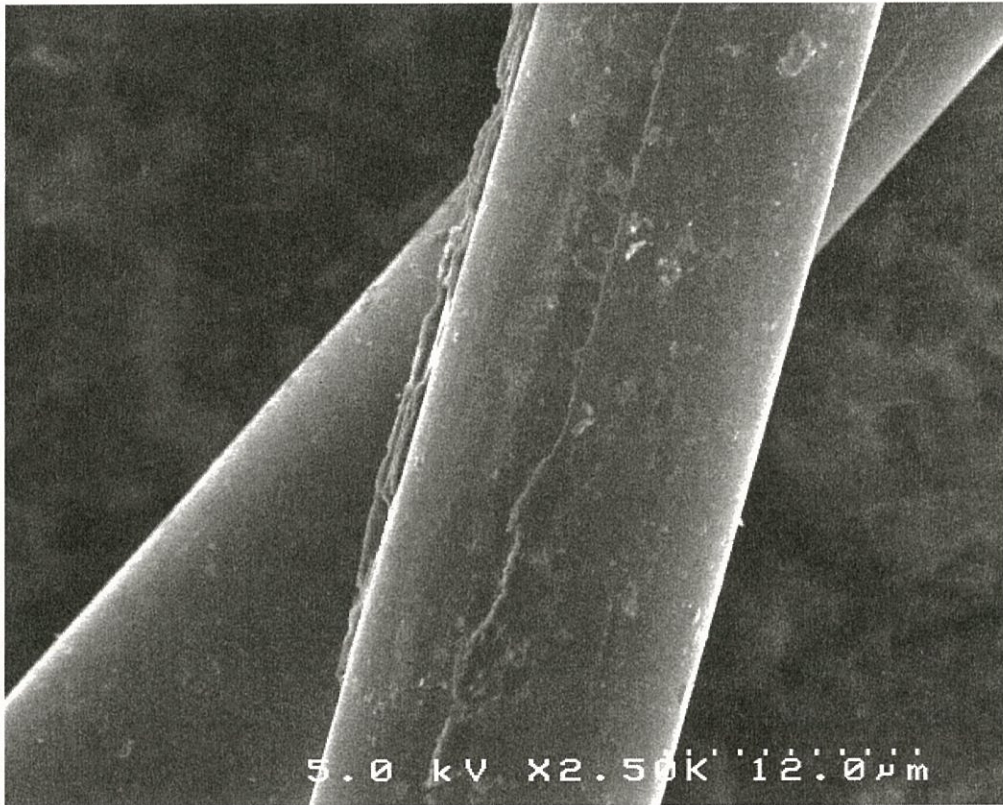
La solution ainsi préparée est utilisée pour imprégner en boîte à gants, par trempage ou "dip-coating", une fibre multibrin de type Hi-Nicalon<sup>†</sup>. Ces mèches sont ensuite transférées dans le four adjacent à la boîte à gants afin de stabiliser et pyrolyser le dépôt suivant le même cycle de chauffe que celui utilisé précédemment jusqu'à la température de  $1000^\circ\text{C}$ . La mèche subit ensuite une étape de densification à  $\approx 900^\circ\text{C}$  avec du carbure de silicium à partir de précurseurs gazeux ( $\text{H}_2$ , MTS), suivant le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) qui a été décrit par ailleurs<sup>30</sup>.

<sup>†</sup> Hi-Nicalon : fibre multibrin à base de SiC (C/Si = 1,15) exempte d'oxygène, commercialisée par Nippon Carbon, Tokyo



#### 5.4.2. Caractérisation de la texture par MEB/TEM

Les clichés réalisés au MEB permettent de constater la présence d'un dépôt d'épaisseur inférieure au micron à la surface des fibres (Figure 19).



**Figure 19 : Cliché MEB montrant l'épaisseur du dépôt de nitrure de bore**

Le minicomposite Hi-Nicalon/BN/SiC comportant une interphase issue du précurseur mésophasique présente un faciès de rupture en traction caractérisé par un déchaussement important des fibres ou "pull-out" (Figure 20), ce qui suggère un couplage fibre/matrice faible. La Figure 21 montre un agrandissement de la zone interfaciale constituée par le matériau issu du poly(borazylène) mésophasique. On observe une structure en feuillets au voisinage des fibres. A plus grande distance, la texture devient plus désorganisée avec la présence de porosité, mais conserve un aspect lamellaire.





**Figure 20 : Cliché MEB du composite modèle 1D Hi-Nicalon/BN/SiC (CVI) montrant le déchaussement des fibres**



**Figure 21 : Cliché MEB montrant la texture de l'interphase issue de la pyrolyse du précurseur poly(borazylène) mésophasique**

### 5.4.3. Caractérisations mécaniques

#### 5.4.3.1. Dispositif de traction sur mèches à température ambiante

Les essais de traction sur des minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC à matrice multicouche ont été réalisés sur une machine d'essai de traction sur mèche, conçue au laboratoire<sup>‡</sup>. Les extrémités des échantillons (longueur 60 mm) sont collées dans des talons (tubes en aluminium). L'utilisation d'un gabarit de collage permet un bon centrage de l'échantillon. La longueur de jauge est 20 mm. Le séchage de la colle s'effectue en plaçant les éprouvettes dans une étuve à la température de 60°C pendant 2 heures. La machine de traction est constituée de:

- deux mors en demi-coquille qui permettent le serrage des tubes.
- un capteur de force, d'une capacité de 500 N (précision 0,05 N).
- deux capteurs de déplacement LVDT (+/- 1 mm) (précision 0,1 µm).
- un moteur pas à pas permettant le pilotage de la traverse inférieure mobile, à une vitesse constante de déplacement de la traverse de 50 µm.min<sup>-1</sup>.

Le système mécanique présente une complaisance de 0,3 µm/N, déterminée dans des études précédentes sur des minicomposites SiC/SiC et des fibres de SiC (Hi-Nicalon)<sup>31</sup>. L'acquisition des données se fait par une table traçante et par un ordinateur avec un temps d'acquisition des données de 2 s.

La contrainte de cisaillement interfaciale  $\tau$ , représentative du couplage fibre/matrice dans les minicomposites SiC/SiC peut être estimée en utilisant trois modèles. Le premier utilise la largeur des boucles d'hystérésis obtenue lors des cycles de décharge-recharge.  $\tau_1$  est obtenu à partir de l'équation suivante, établie pour les microcomposites<sup>32</sup> et validé par des études développées au Laboratoire<sup>31</sup>:

$$\tau_1 = \frac{\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{N} \cdot (1 - \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{V}_f)^2 \cdot \mathbf{R}_f}{2 \cdot \mathbf{V}_f^2 \cdot \mathbf{E}_m} \cdot \left( \frac{\sigma_p^2}{\delta \Delta} \right) \cdot \left[ \frac{\sigma}{\sigma_p} \cdot \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_p} \right) \right] \quad (1)$$

<sup>‡</sup> Conçue et développée par différents stagiaires

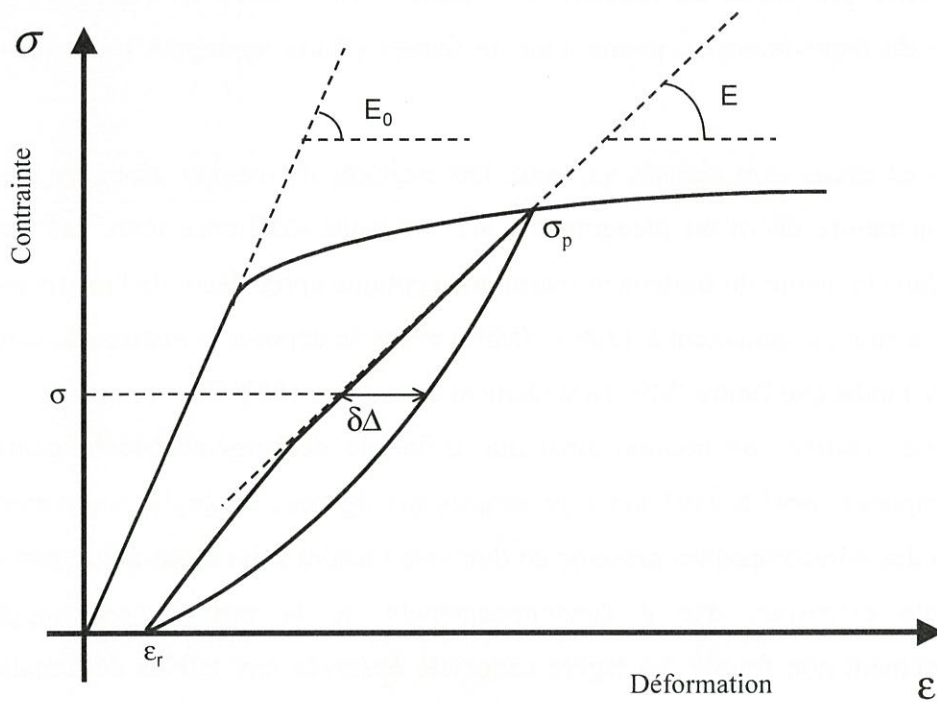


avec,

$$a_1 = E_f / E_c \quad (2)$$

$$b_2 = \frac{(1+\nu) \cdot E_m \cdot [E_f + (1-2\nu) \cdot E_c]}{E_f \cdot [(1+\nu) \cdot E_f + (1-\nu) \cdot E_c]} \quad (3)$$

où  $N$  est le nombre de fissures sur la totalité de l'échantillon testé,  $V_f$  la fraction volumique de fibres,  $R_f$  le rayon de la fibre,  $\delta\Delta$  la largeur de la boucle d'hystérésis,  $\sigma$  la contrainte appliquée correspondante durant le cycle de décharge-recharge,  $\sigma_p$  le niveau de charge maximal avant la phase de décharge,  $E_c$ ,  $E_f$ ,  $E_m$  respectivement le module d'Young du composite, des fibres, de la matrice, et  $\nu$  le module de Poisson, pris égal à celui de la fibre (0,2).



**Figure 22 : Méthode d'analyse des cycles déchargement-chargeement**

Les deux autres modèles utilisent la distance entre les fissures matricielles à la saturation. Les équations suivantes ont été respectivement établies par Marshall *et al.*<sup>33</sup> et par Aveston *et al.*<sup>34</sup> :

$$\tau_2 = \frac{\sigma_s \cdot R_f}{2 \cdot V_f \cdot l_s \cdot \left( 1 + \frac{E_f \cdot V_f}{E_m \cdot V_m} \right)} \quad (4)$$

$$\tau_3 = \frac{\sigma_s \cdot R_f \cdot V_m}{2 \cdot V_f \cdot l_s} \quad (5)$$

où  $\sigma_s$  est la contrainte à la saturation de la fissuration matricielle.

#### 5.4.3.2. Résultats expérimentaux

Lors de la préparation des échantillons, les mèches collées sur des cadres en carbone se densifient en prenant une forme d'arc vraisemblablement en raison d'une dilatation différentielle entre le carbure de silicium du minicomposite et le carbone du cadre-support. Les mèches ainsi densifiées ne sont donc pas linéaires. Les mesures enregistrées lors des essais de traction correspondent alors en partie à la force nécessaire pour réaligner la mèche. Ce réalignement a pour effet de créer un champ de cisaillement à proximité des points de fixation des mèches. On observe un *comportement non linéaire* du minicomposite, même pour de faibles efforts appliqués, avec une rupture précoce.

Les essais sont réalisés sur deux lots élaborés de manière similaire suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 5.4.1. La seule différence entre ces deux lots réside dans la nature du traitement thermique appliqué après dépôt de l'interphase. L'un des lots a subi un traitement à 1200°C (M93) avant de déposer la matrice de carbure de silicium, tandis que l'autre (M97) a seulement été traité à 1000°C.

Les courbes de traction ainsi que celles de déchargement-rechargement des minicomposites M93 et M97 sont représentées aux figures 23 à 26. Le comportement en traction des minicomposites présente un domaine linéaire suivi d'une partie non linéaire de faible extension, due à l'endommagement de la matrice, qui suggère un comportement non fragile. La légère concavité observée aux faibles déformations est due au réalignement des fibres constituant la mèche. Ce réalignement a pour effet de créer un champ de cisaillement à proximité des points de fixation des mèches. Les courbes de déchargement-rechargement possèdent des profils similaires, avec apparition d'une déformation résiduelle de l'ordre de 0,02% après le premier cycle. Dans tous les cas, il n'a pas été possible de poursuivre les sollicitations des minicomposites au-delà d'un cycle. Le comportement est non-linéaire mais avec une rupture précoce pour  $\epsilon_c^R = 0,3$  à 0,5 % (alors que la déformation à rupture intrinsèque de la fibre Hi-Nicalon est de l'ordre de  $\epsilon_f^R = 1$  %<sup>35</sup>). Cette situation n'est pas sans rappeler celle qui avait été observée pour les premiers composites 2D-Nicalon/C/SiC.

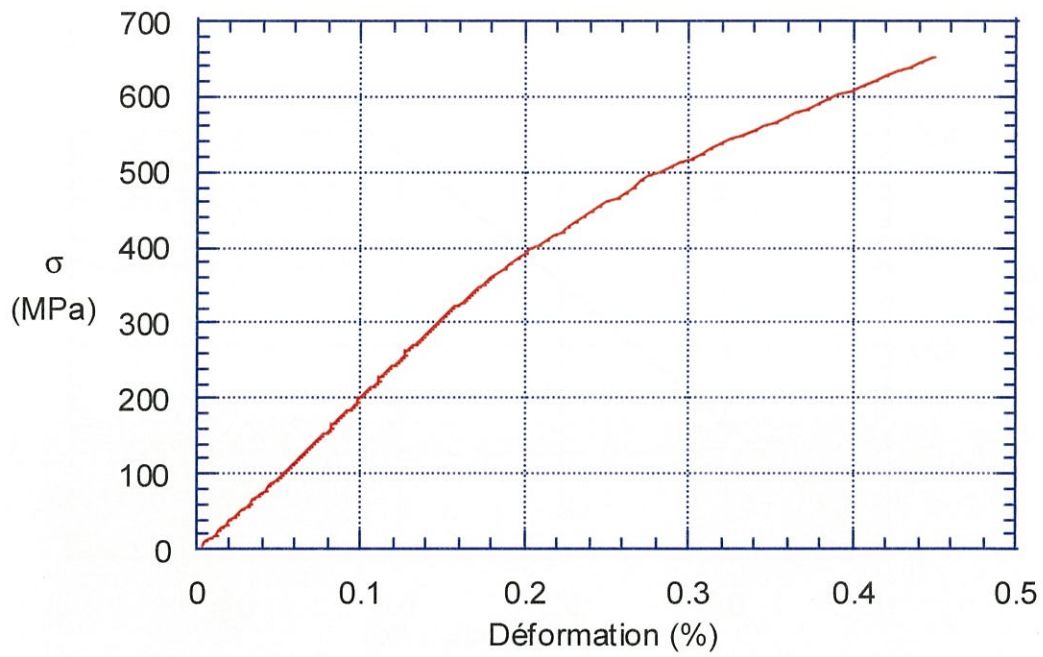


Figure 23 : Courbe de traction (M93)

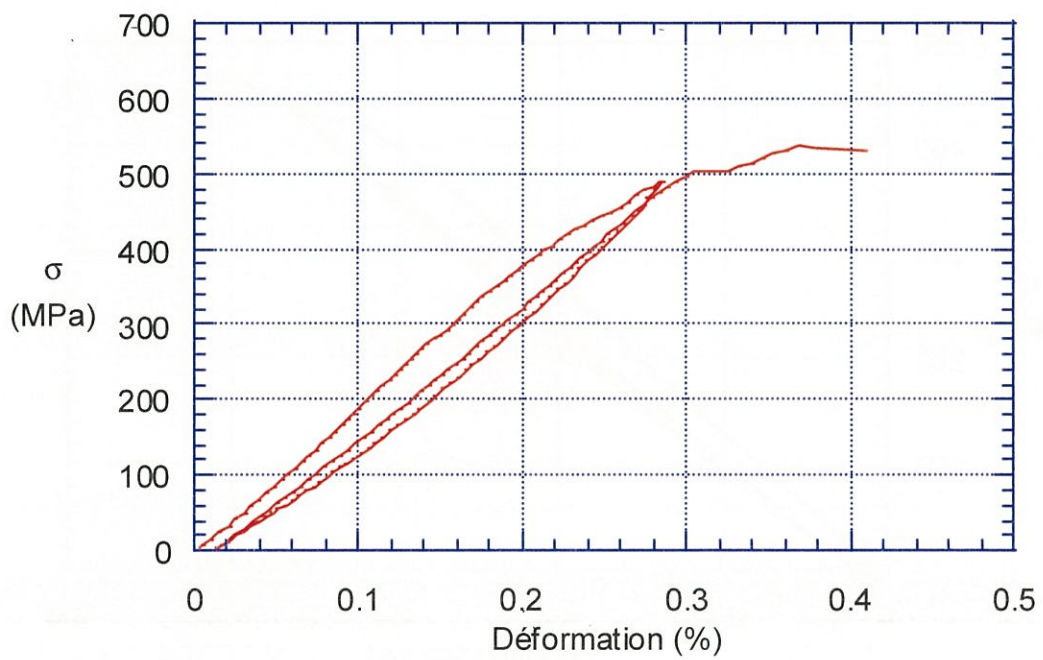


Figure 24 : Courbe de traction charge-décharge (M93)



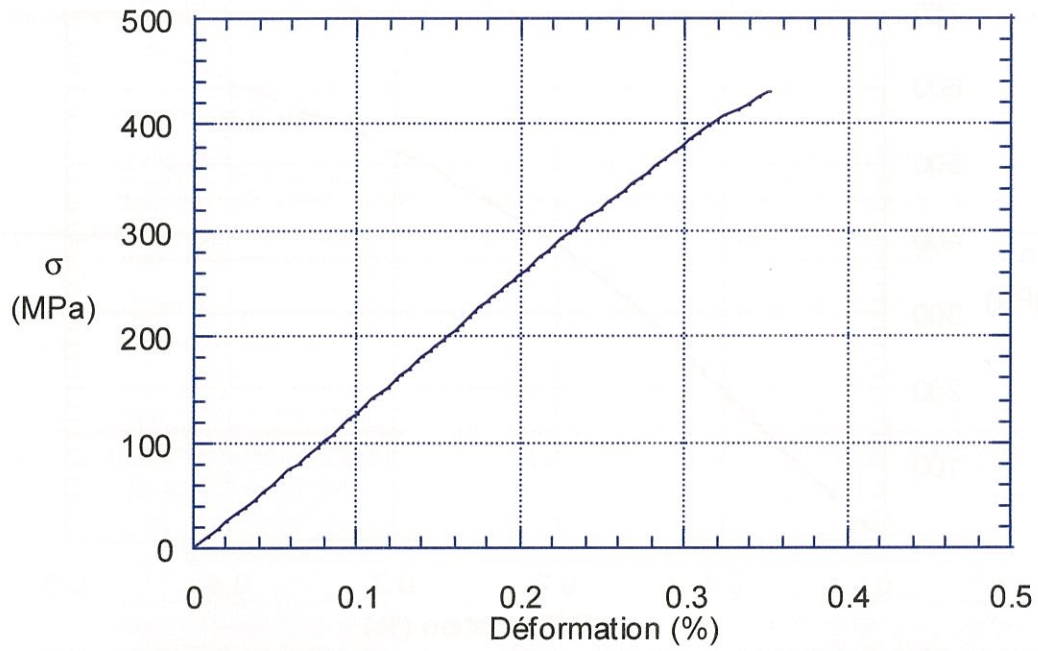


Figure 25: Courbe de traction (M97)

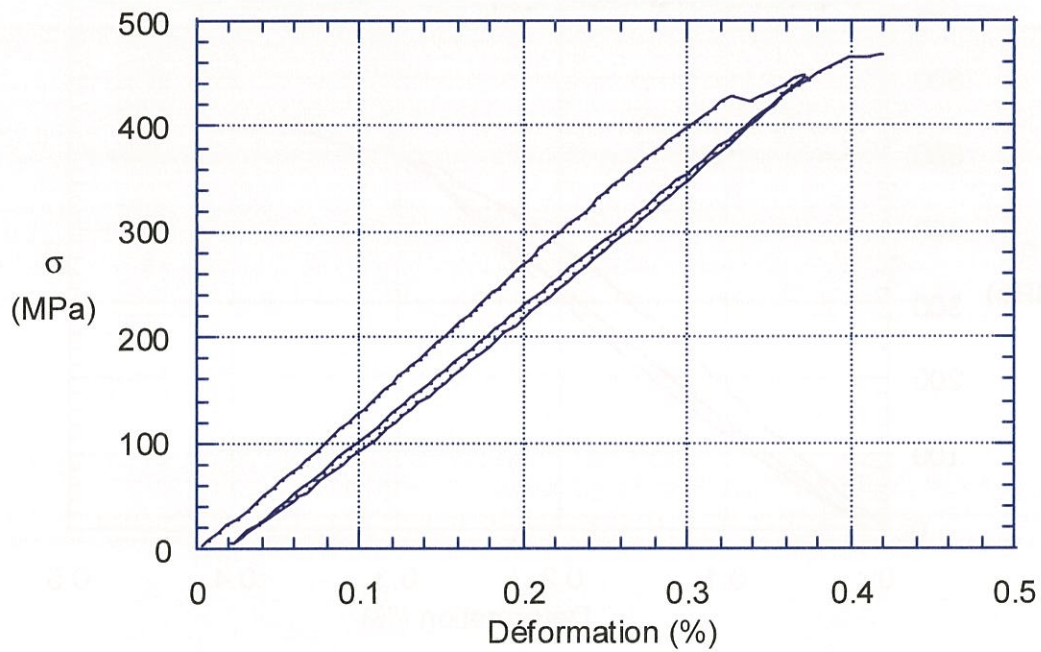


Figure 26 : Courbe de traction charge-décharge (M97)

Dans le cas du minicomposite M97, on observe même, à la Figure 26, une chute brutale de la contrainte lors de la montée en charge pour une déformation de 0,34%. Ce phénomène est vraisemblablement dû à la rupture brutale d'une fraction des fibres, la pente de la courbe au-delà de ce point étant plus faible.

Les propriétés des minicomposites sont regroupées aux Tableaux 9 et 10. La fraction volumique de fibres ( $V_f$ ) a été déterminée par analyse d'image. On note une variation des valeurs du module d'élasticité  $E$ , de la déformation en fin du domaine linéaire  $\varepsilon_e$  et de la contrainte à rupture  $\sigma_r$ . L'effet du traitement thermique à 1200 °C effectué sur la fibre revêtue de l'interphase sur le comportement du composite M93 provoque une nette augmentation du module d'élasticité du composite, associée à une diminution de la déformation en fin du domaine linéaire. L'incertitude est portée entre crochets et en dessous de la valeur calculée. Ce traitement induit un meilleur comportement à la rupture du composite avec une augmentation notable de la contrainte à rupture  $\sigma_r$ , associée à un faible accroissement de la déformation à rupture. Par ailleurs, l'extension du domaine non linéaire est plus importante.

Référence	E (GPa)	$V_f$	Domaine linéaire		Rupture	
			$\varepsilon_e$ (%)	$\sigma_e$ (MPa)	$\varepsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (MPa)
M93	201 [84]	0,50	0,18 [0,01]	358 [6]	0,42 [0,03]	590 [85]
M97	133 [5]	0,50	0,34 [0,01]	424 [17]	0,38 [0,06]	448 [26]

**Tableau 9 : Propriétés mécaniques des minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC**

Les modules d'élasticité calculés sont beaucoup plus faibles que ceux attendus. En effet, la loi des mélanges prédit un module théorique  $E_{th}$  proche de 340 MPa. Cette prédiction a par ailleurs été vérifiée sur des composites Hi-Nicalon/(BN/SiC)<sub>n</sub>/SiC<sup>31</sup> dont l'interphase multicouche avait été élaborée par P-CVI. De plus, la comparaison de la pente du domaine linéaire initial et de celle du premier cycle décharge-charge, donne un rapport  $\frac{E}{E_0}$  constant et égal à 0,92 pour chaque composite. Ces résultats suggèrent que le *couplage fibre/matrice pourrait être faible* et la rigidité du composite principalement due à la seule contribution des fibres (dans cette hypothèse  $E \approx E_f V_f \approx$



135 GPa en prenant  $E_f = 270$  GPa et  $V_f = 0,5$ ). Pour répondre à cette question, l'étude des faciès de rupture et le calcul de la contrainte de cisaillement interfaciale ont été abordés.

Référence	$E_{exp}$ (GPa)	$\frac{E}{E_0}$	$V_f$	$E_f$ (GPa)	$E_m$ (GPa)	$E_{th}$ (GPa)	$E_{BS}^{31}$
M93	201	0,92	0,5	280	400	340	355
M97	133	0,92	0,5	280	400	340	355

**Tableau 10 : Modules d'élasticité des constituants et des composites (calcul effectué à partir du premier cycle décharge/recharge)**

D'une façon générale, après rupture du composite, l'interphase est plutôt collée aux fibres. De plus, de grandes longueurs de décohésion sont apparentes, ce qui permet d'observer une bonne couverture des fibres par le nitrure de bore, ainsi que le relief de l'interphase due à la proximité de deux fibres (Figure 27). L'interphase du composite M93 a toujours été observée solidaire de la fibre, à quelques défauts d'arrachement près (Figure 28). De plus, cet arrachement permet de confirmer la non-attaque du dépôt sur les fibres. Les fissures les plus facilement observables se situent à proximité du point de rupture (Figure 29). Leur nombre relativement peu important, surtout loin du point de rupture, a empêché la mesure effective d'un pas de fissuration. Ce cliché permet par ailleurs de mettre en évidence l'homogénéité du revêtement, ainsi qu'un excédent d'interphase entraînant la jonction de deux fibres par du nitrure de bore. Lorsque le composite a été traité à seulement 1000°C, de grandes longueurs de décohésion sont à nouveau observées (Figure 30) ainsi que l'homogénéité du film de nitrure de bore. Celui-ci a parfois été observé au contact de la matrice dans le composite M97 (Figure 31), mais généralement, comme pour le M93 l'interphase reste majoritairement collée aux fibres (Figure 32). La mesure du pas de fissuration de la matrice n'a pas été possible dans la mesure où loin de la rupture le nombre de fissures est très faible.



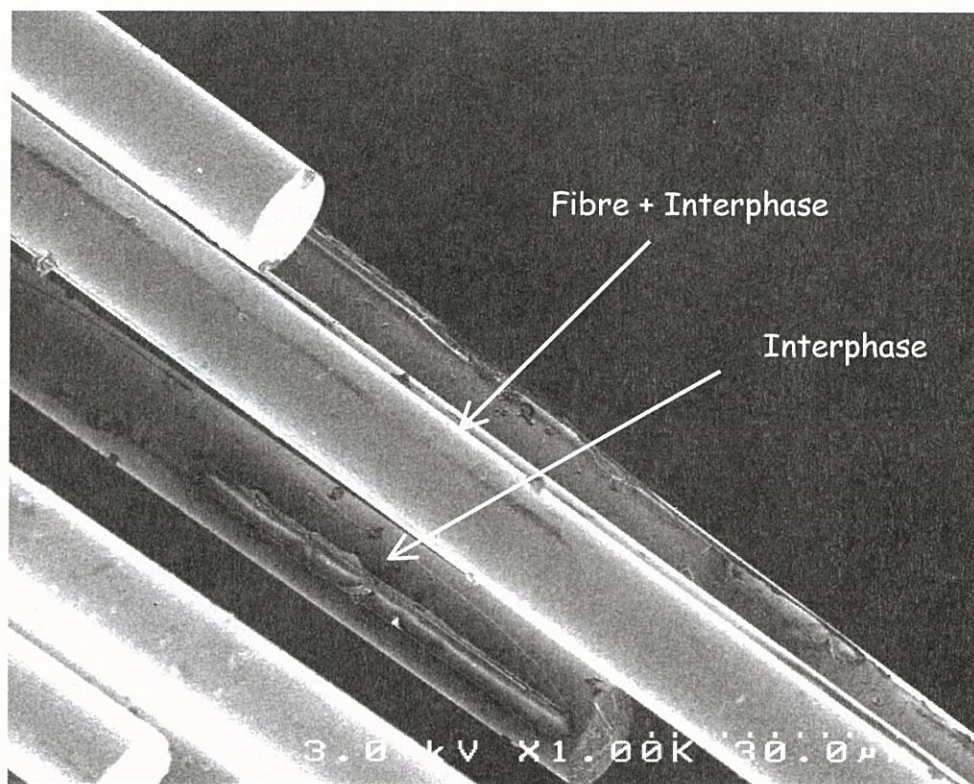


Figure 27 : Décohésion de la matrice (M93)

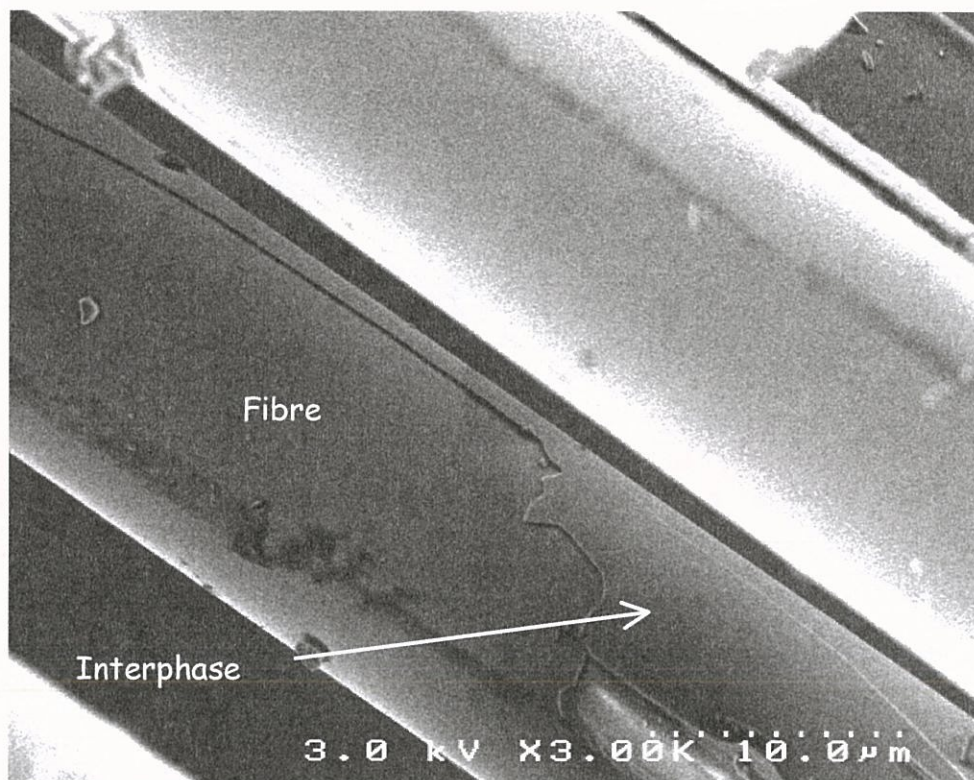


Figure 28 : Interphase collée aux fibres (M93)



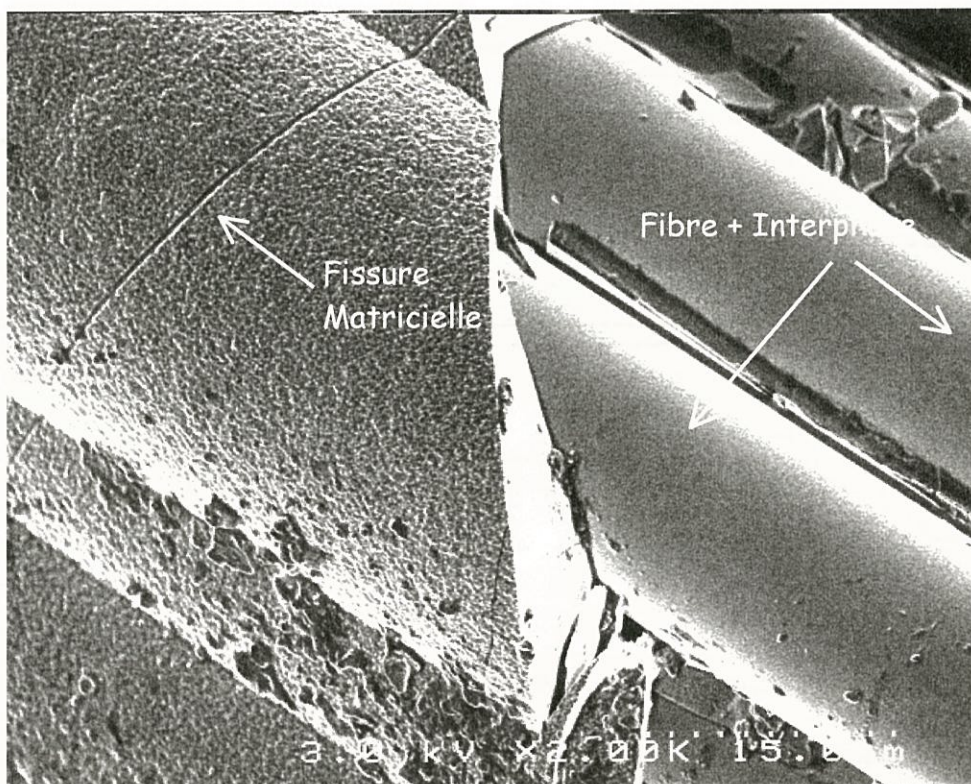


Figure 29 : Fissuration matricielle (M93)

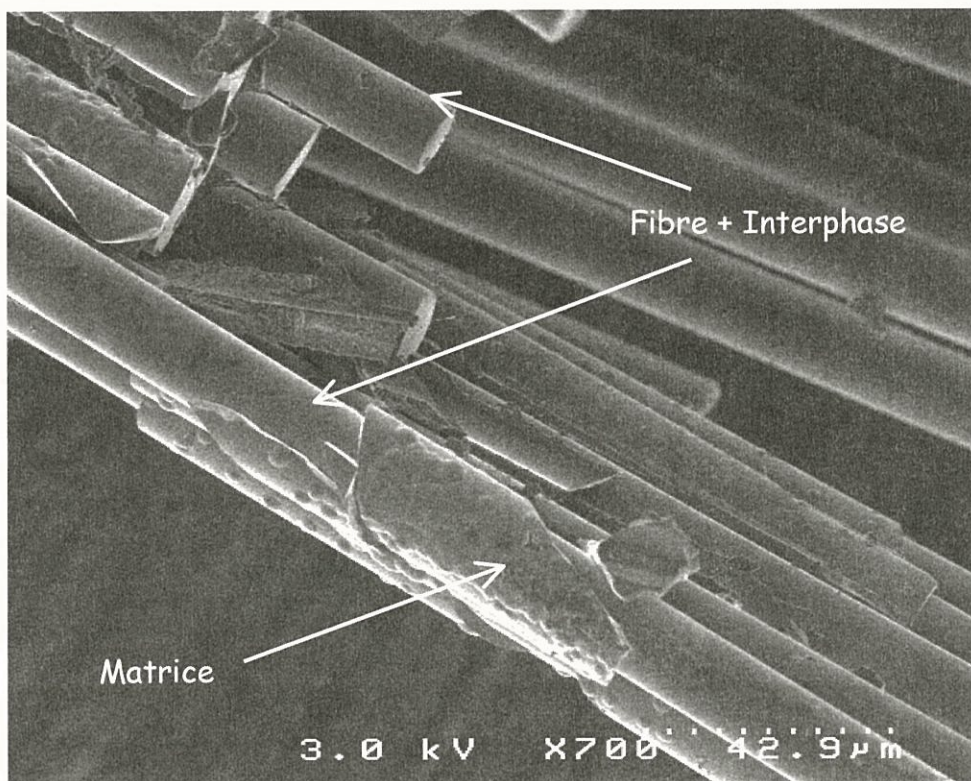


Figure 30 : Décohésion de la matrice (M97)



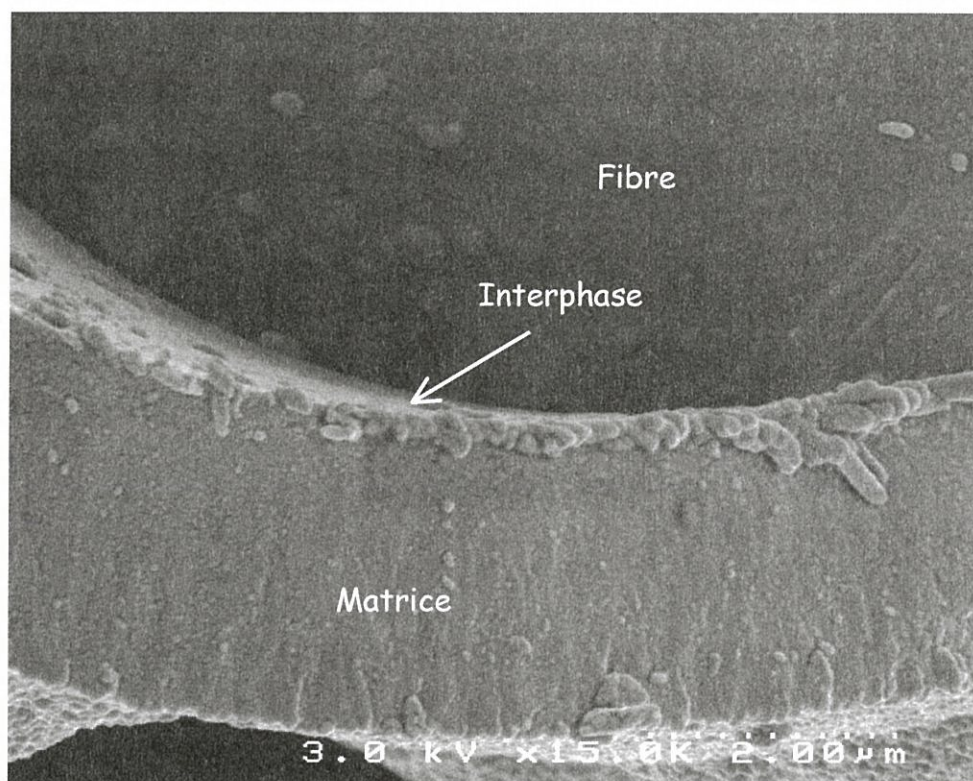


Figure 31 : Matrice et interphase solidaires (M97)

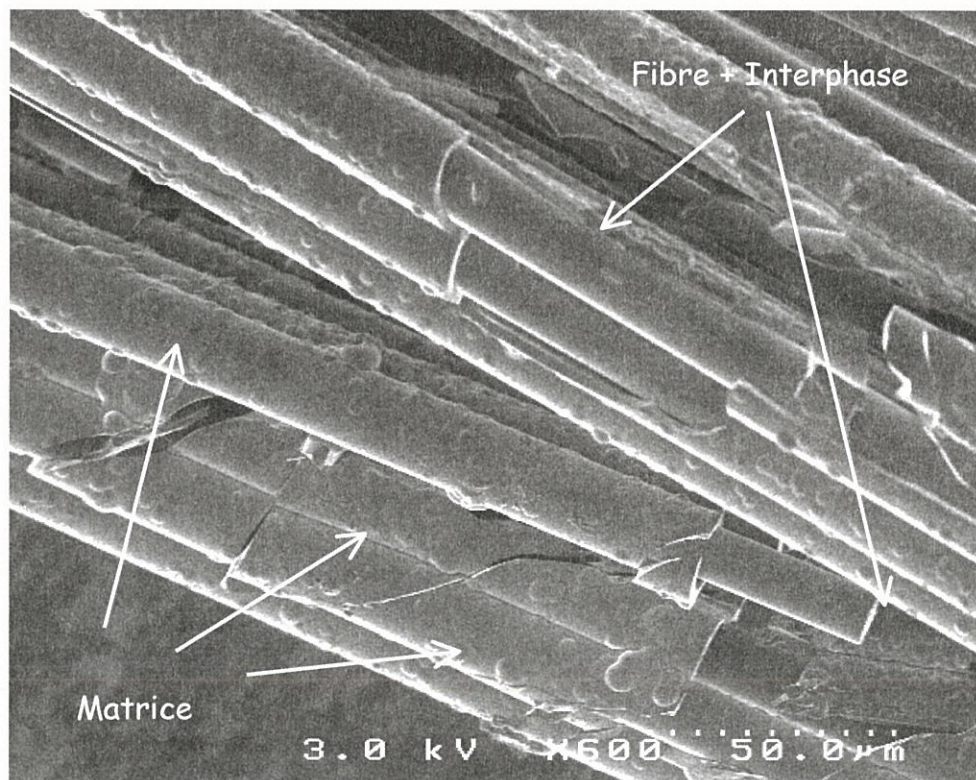


Figure 32 : Fissuration matricielle (M97)



### 5.4.3.3. Estimation de la contrainte de cisaillement interfaciale

Les minicomposites étudiés ici ne présentant pas de saturation de la fissuration matricielle, il n'a pas été possible de calculer la contrainte de cisaillement interfaciale selon les équations (4) et (5). Seul  $\tau_1$  est calculable après mesure du nombre de fissures apparaissant sur la longueur de jauge, ici 20 mm. Cette équation montre, entre autres, que la contrainte de cisaillement interfaciale est directement proportionnelle au nombre de fissures N présentes dans l'échantillon.

$$\tau_1 = \frac{b_2 \cdot N \cdot (1 - a_1 \cdot V_f)^2 \cdot R_f \cdot \left( \frac{\sigma_p^2}{\delta \Delta} \right) \cdot \left[ \frac{\sigma}{\sigma_p} \cdot \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_p} \right) \right]}{2 \cdot V_f^2 \cdot E_m} \quad (1)$$

ou,

$$\tau_1 = K \cdot N$$

Les valeurs regroupés dans le Tableau 11 ont été calculées pour une contrainte appliquée égale à  $\frac{\sigma_p}{2}$ , où  $\sigma_p$  représente le niveau de charge maximal avant la phase de décharge. La largeur du cycle est alors  $\delta \Delta_{1/2}$ . Une grande disparité est observée entre le composite M93 et le composite M97. La valeur de K est environ 35 fois plus grande dans le cas de M93, composite ayant subi un traitement thermique à 1200°C, que dans le cas de M97.

Référence	$a_1$	$b_2$	$\delta \Delta_{1/2}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_p$ (MPa)	K (MPa)
M93	1,76	1,21	2,37	490	$42,9 \cdot 10^{-3}$
M97	2,05	1,39	1,64	447	$1,2 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 11 : Valeurs des paramètres de l'équation (1)**

La distance moyenne mesurée entre deux fissures, à proximité de la rupture, est de l'ordre 100 microns. Comme cela a déjà été noté, à proximité des points de fixation, le nombre de fissures observables est très réduit. Une dizaine de fissure y est généralement observé. Ceci montre que l'endommagement n'est pas homogène au sein du matériau, et surtout qu'il n'est pas possible de mesurer un pas de fissuration effectif. Aussi, une estimation du nombre de fissures possible sur toute la longueur du matériau

a-t-elle été réalisée. Compte tenu de la longueur de jauge ( $L = 20 \text{ mm}$ ), et du pas observé à proximité de la rupture ( $100 \text{ }\mu\text{m}$ ), il est possible d'estimer le nombre maximal de fissures ( $N_{\text{max}} \approx 200$ ) pouvant être présentes dans l'intégralité du minicomposite. Les valeurs de la contrainte interfaciale pour différentes valeurs supposées de  $N$  sont regroupées dans le Tableau 12, ainsi que celles correspondant à des composites dont l'interphase a été déposée par voie CVI.

Référence	N (20 mm)	$\tau$ (MPa)
M93	<b>10</b>	<b>0,43</b>
	100	4,29
	200	8,58
M97	<b>10</b>	<b>0,012</b>
	100	0,12
	200	0,24
SiC/BN/SiC microcomposite <sup>36</sup>		18-100
SiC/BN/SiC minicomposite <sup>31</sup>		30-72

**Tableau 12 : Valeurs de la contrainte interfaciale pour différentes valeurs du nombre de fissures**

La comparaison de la valeur de la contrainte interfaciale, pour un même nombre de fissures supposées, montre que le composite M93, dont la fibre revêtue de l'interphase BN a été traitée à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , possède une valeur de  $\tau$  plus élevée que dans le cas de M97 pour lequel le traitement a eu lieu à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  seulement. Toutefois, au regard des différents résultats disponibles dans la littérature, ces valeurs, même en considérant un nombre maximal de 200 fissures, sont très faibles, et proches de celles observées dans les composites SiC/PyC/SiC à liaison fibre/matrice faible<sup>37</sup>. Ce résultat est en accord avec les grandes longueurs de décohésion fibre-matrice observées (Figure 30), de faibles interactions entre les divers constituants du composites autorisant une séparation sur de grandes distances entre les fibres et la matrice. Or, l'interphase semble rester généralement solidaire des fibres. Cet effet est d'autant plus marqué que l'échantillon a été traité à une température élevée. La décohésion s'effectuerait donc



préférentiellement au niveau de l'interface matrice-interphase. Par ailleurs, cette décohésion permet d'observer parfois des fibres liées entre elles par le matériau d'interphase. Cet excès de nitrure de bore provoquerait la cohésion de petits paquets de fibres, ce qui induirait localement des zones non plus Hi-Nicalon/BN/SiC, mais des zones SiC/BN, où l'interphase deviendrait matrice. Ce phénomène contribuerait lui aussi à générer de faibles propriétés mécaniques, en abaissant la surface de contact de la matrice sur les fibres.

Au vu de l'intensité des contraintes de cisaillement interfaciale qui a été estimée, il semble légitime de penser que la charge appliquée ne s'exerce quasiment que sur les fibres. Pour cela, le calcul du module d'élasticité des minicomposites extrapolé à une fraction volumique de fibres égale à 1 conduit, selon la loi des mélanges, à une valeur de  $2 \times 133$  GPa, soit 266 GPa dans le cas de M97. Cette valeur, très proche de la valeur du module d'élasticité des mèches Hi-Nicalon non traitées, confirmerait cette hypothèse.

### **5.5. Conclusions**

La conversion en BN des précurseurs poly(borazylène) mésophasiques élaborés par solvataion permet de mettre en évidence une certaine influence de la nature du solvant utilisé, de la façon suivant laquelle il est extrait du précurseur avant pyrolyse, et de la viscosité du précurseur, sur le comportement des pyrolysats. Les expériences réalisées montrent qu'il est nécessaire d'avoir un précurseur ne possédant pas une viscosité trop élevée pour obtenir un pyrolysats bien cristallisé. Ce dernier doit être traité au-delà de 1000 °C pour éliminer l'hydrogène, et jusqu'à une température d'au moins 1400 °C afin d'éliminer les traces de carbone résiduelles. De plus, l'élimination du solvant par évaporation sous vide ne semble pas être en faveur de l'établissement d'un ordre tridimensionnel, au moins dans le cas où le précurseur présente une viscosité élevée. Toutefois, lorsque le poly(borazylène) est de faible masse molaire, les céramiques obtenues à 1400 °C possèdent une distance  $d_{002}$  de 3,36 Å, proche de la valeur théorique (3,33 Å) caractérisant le nitrure de bore hexagonal. De plus, ces céramiques ont une valeur de  $L_c$  bien supérieure à celle rapportée par Economy *et al.*<sup>9</sup> pour des céramiques qui ont pourtant une distance  $d_{002}$  proche de la valeur théorique. Lorsque le précurseur utilisé est de masse molaire élevée, la pyrolyse conduit à une céramique faiblement organisée, possédant une valeur  $d_{002}$  élevée.



Les céramiques de nitrure de bore les mieux cristallisées, i.e. qui possèdent une valeur  $d_{002}$  proche de la valeur théorique, possèdent la meilleure résistance à l'oxydation. La prise de masse lors d'un test d'oxydation sous air sec à 900 °C est inférieure à 3 %, pour une durée de 3 heures. Dans les mêmes conditions d'oxydation, la prise de masse peut atteindre 20 % dans le cas d'échantillons mal cristallisés ( $d_{002} = 3,53$  Å). Cette conclusion est en accord avec celle des travaux antérieurs qui avaient montré que la sensibilité à l'oxydation du nitrure de bore dépendait étroitement de son état de cristallisation.

Le poly(borazylène) mésophasique solvaté peut, sous certaines conditions, conduire à des fibres de nitrure de bore. Toutefois, le procédé d'étirage utilisé n'a pas permis d'obtenir des fibres continues et exemptes de défauts. Aussi, les propriétés mécaniques sont elles relativement médiocres au regard de celles des fibres ex-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Certaines sont malgré tout plus élevées que celles des premières fibres BN élaborés par voie polymérique. La caractérisation chimique montre que les fibres ex-poly(borazylène) mésophasique solvaté contiennent des traces de carbone, mais possèdent un rapport B/N qui peut être proche de 1. La structure de ces filaments n'est pas très organisée après traitement à 1000 °C, mais évolue rapidement vers une structure anisotrope après un traitement à 1250 °C.

Les films déposés sur des fibres de SiC (Hi-Nicalon) doivent être réalisés à partir d'un précurseur polymérique de faible masse molaire et dilué dans deux équivalents massiques de solvant. Cela permet un recouvrement quasi-uniforme de la surface des fibres avec, après pyrolyse, une épaisseur de nitrure de bore inférieure au micromètre. Les fibres, une fois recouvertes, présentent une surface lisse et homogène, sans défauts de surface majeurs.

Les minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC réalisés dans cette étude possèdent des propriétés mécaniques faibles, comparées à ce qui est décrit dans la littérature pour leurs homologues dont l'interphase a été déposée par voie gazeuse. Toutefois, d'un point de vue structural, l'interphase est déposée de façon quasi-homogène, avec une très bonne couverture de la surface des fibres.

Les minicomposites présentent une certaine courbure (due à des dilatations différentielles entre l'échantillon et son cadre support) et ont un comportement non linéaire. Toutefois, l'extension du domaine de non-linéarité reste faible et, dans le meilleur des cas, un seul cycle déchargement/rechargement a pu être réalisé avant la

rupture, qui se produit de façon prématurée pour une déformation très inférieure à la déformation à rupture intrinsèque des fibres. La rupture est accompagnée d'un déchaussement des fibres sur de grandes longueurs qui suggère un couplage fibre/matrice faible et atteste du caractère non-fragile des composites. La décohésion semble se produire aux interfaces fibre/matrice, l'interphase BN restant solidaire des fibres. Toutefois, des analyses complémentaires, e.g. par spectrométrie d'électrons Auger de la surface des fibres et de leurs empreintes dans la matrice SiC restent à faire pour confirmer la nature du lien le plus faible dans la zone interfaciale. Le couplage fibre/matrice faible est encore attesté par la faible valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale estimée à partir du cycle déchargement/rechargement (i.e.  $\tau < 10$  MPa). Là encore, cette valeur serait à confirmer sur des minicomposites qui auraient été élaborés dans de meilleures conditions. De tels essais mécaniques complémentaires permettraient d'établir si la voie liquide utilisée pour déposer l'interphase BN n'altère effectivement pas le pouvoir renforçant des fibres, comme cela avait été anticipé. En dépit de ses limites, cette étude préliminaire a conduit à des résultats qui sont plutôt encourageants.



Bibliographie

- <sup>1</sup> Cofer C.G., Economy J., Xu Y., Zangvil A., Lara-Curzio E., Ferber M. K., More K. L., "Characterization of Fiber/Matrix Interfaces in Composites With a Boron Nitride Matrix", *Composites Science and Technology*, 56, **1996**, 967-975
- <sup>2</sup> Economy J., Dong-Pyo K., "Borazine Oligomers and Composite Materials Including Boron Nitride and Methods of Making The Same", *Brevet Américain* 5 399 377, **1995**
- <sup>3</sup> Kim D., Cofer C.G., Economy J., "Fabrication and Properties of Ceramics Composites With Boron Nitride Matrix", *J. Am. Cer. Soc.*, 78, **1995**, 1546-1552
- <sup>4</sup> Cofer C., Saak A., Economy J., "Carbon/Boron Nitride Composites: An Alternative to Carbon/Carbon", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **1995**, 663-671
- <sup>5</sup> Kim D., Economy J., "Fabrication of Oxidation-Resistant Carbon Fiber / Boron Nitride Matrix Composites", *Chem. Mater.*, 5, 9, **1993**, 1216-1220
- <sup>6</sup> Chan V.Z-H, Rothman J.B., Palladino P., Sneddon L.G., Composto R.J., "Characterization of Boron Nitride Thin Films Prepared From a Polymer Precursor", *J. Mater. Res.*, 11, 2, **1996**, 373-380
- <sup>7</sup> Cofer C.G., Economy J., "Oxidative And Hydrolytic Stability of Boron Nitride. A New Approach to Improving the Oxidation Resistance of Carbonaceous Structures", *Carbon*, 33, 4, **1995**, 389-395
- <sup>8</sup> Kim D., Park H.D., Lee J.D., "Improvement of Oxidation Resistance by Coating on C/BN Composites", *Korean J. Ceram.*, 1, 3, **1995**, 155-159
- <sup>9</sup> Cofer C.G., Kim D., Economy J., "Formation of an Ordered Boron Nitride Matrix For Fiber Reinforced Composites", *Ceram. Trans.*, 46, **1994**, 189-197
- <sup>10</sup> Fazen P.J., Remsen E.E., Beck J.S., Carroll P.J., Mcghie A.R., Sneddon L.G., "Synthesis, Properties, and Ceramic Conversion Reactions of Polyborazylene. A High-Yield Polymeric Precursor to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, 7, **1995**, 1942-1956
- <sup>11</sup> Kim D., Economy J., "Occurrence of Liquid Crystallinity in a Borazine Polymer", *Chem. Mater*, **1994**, 6, 395-400
- <sup>12</sup> Alkoy S., Toy C., Gonul T., Tekin A., "Crystallization Behavior and Characterization of Turbostratic Boron Nitride", *Journal of the European Ceramic Society*, 17, **1997**, 1415-1422
- <sup>13</sup> Economy J., Anderson R.V., "Boron Nitride Fibers", *J. Polym. Sci.*, 19, **1967**, 283-297
- <sup>14</sup> Economy J., Anderson R., "Boron Nitride Fiber Manufacture", *Brevet Américain* 3 620 780, **1971**
- <sup>15</sup> Economy J., Lin R.Y., "High Modulus Boron Nitride Fibers", *Brevet Américain* 3 668 059, **1972**
- <sup>16</sup> Economy J., Smith W.D., Lin R.Y., "Preparation of Refractory Fibers by Chemical Conversion Method", *Applied Polymer Symposium*, 21, **1973**, 131-141
- <sup>17</sup> Economy J., Murty H.H., Ohnsorg R., Lin R.Y., "Preparation and Characterisation of High Strength, High Modulus Continuous Boron Nitride Fibers", *Applied Polymer Symposium*, 29, **1976**, 175-188



<sup>18</sup> Economy J., Lin R., "Boron Nitride Fibers", *Boron and Refractory Borides*, Ed. Matkovich, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, **1977**, 552-564

<sup>19</sup> Economy J., "Synthesis and Properties of New Reinforcing Agents and Superconducting Filaments", *J. Applied Polym. Sci., Applied Polymer Symposium*, **1977**, 23-35

<sup>20</sup> Kimura Y., Hayashi N., Yamane H., Kitao T., "High-Performance Boron Nitride Fibers from Poly(borazine) Preceramics", *Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium*, **1989**, 906-911

<sup>21</sup> Kimura Y., Kubo Y., "Synthesis and Preceramics Applications of Poly(aminoborazinyls)", *Inorganic and Organometallic Polymers II*, Ed. Wisian-Neibon P., Allcock H. R., Wynne K. J., ACS Symposium Series 572, Washington DC, **1994**, 375-388

<sup>22</sup> Kimura Y., Kubo Y., Hayashi N., "High-Performance Boron-Nitride Fibers from poly(Borazine) Preceramics", *Comp. Sci. Tech.*, **51**, **1994**, 173-179

<sup>23</sup> Lindquist D.A., Janik J.F., Datye A.K., Paine R.T., "Boron Nitride Fibers Processed from Poly(Borazinnylamine) Solutions", *Chem. Mater.*, **4**, **1992**, 17-19

<sup>24</sup> Wideman T., Sneddon L.G., "Dipentylamine-Modified Polyborazylene : A New, Melt-Spinnable Polymeric Precursor to Boron Nitride Ceramic Fibers", *Chem. Mater.*, **8**, **1996**, 3-5

<sup>25</sup> Wideman, T.; Remsen, E.; Cortez, E.; Chlanda, V.; Sneddon, L., "Amine-Modified Polyborazylenes : Second-Generation Precursors to Boron Nitride", *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 412-421

<sup>26</sup> Cornu D., Miele P., Faure R., Bonnetot B., Mongeot H., Bouix J., "Conversion of B(NHCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> into Boron Nitride and Polyborazine Fibres and Tubular BN Structures Derived Therefrom", *J. Mater. Chem.*, **9**, **1999**, 757-761

<sup>27</sup> Gasparoux H., "Cristaux Liquides et Mésophase Carbonnée", *J. Chim. Phys.*, **81**, **1984**, 759-767

<sup>28</sup> Perry A.J., Ineichen B., Ehesson B., "Fibre Diameter Measurement by Lasez Diffraction", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, **1974**, 1376-1378

<sup>29</sup> Li C.L., Tietz J.V., "Improved Accuracy of the Laser Diffraction Technique for Diameter Measurement of Small Fibers", *J. Mater. Sci.*, **25**, **1990**, 4694-4698

<sup>30</sup> Naslain R., Langlais F., "CVD Processing of Ceramic-Ceramic Composite Materials", dans "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics" (R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano et R.E. Newnham), *Mater. Sci. Res.*, **20**, **1986**, 145-164

<sup>31</sup> Bertrand S., "Amélioration de la Durée de Vie de Composites SiC/SiC à Interphases Nanoséquencées (Pyc/Sic)<sub>N</sub> et (BN/Sic)<sub>n</sub>", *Thèse de Doctorat*, No. d'Ordre 1927, Université Bordeaux 1, **1998**

<sup>32</sup> Lamon J., Rebillat F., Evans A. G., "Microcomposite Test Procedure for Evaluating the Interface Properties of Ceramic Matrix Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, **2**, **1995**, 401-405

<sup>33</sup> Marshall D. B., Cox B. N., Evans A. G., "The Mechanics of Matrix Cracking in Brittle-Matrix Fiber Composites", *Acta Metall.*, **33**, **1**, **1985**, 2013

<sup>34</sup> Aveston J., Cooper G. A., Kelly A., "Single and Multiple Fracture", *Properties of Fiber Composites*, Conference Proceedings of the National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press, Ltd., Surrey, England, **1971**, 15

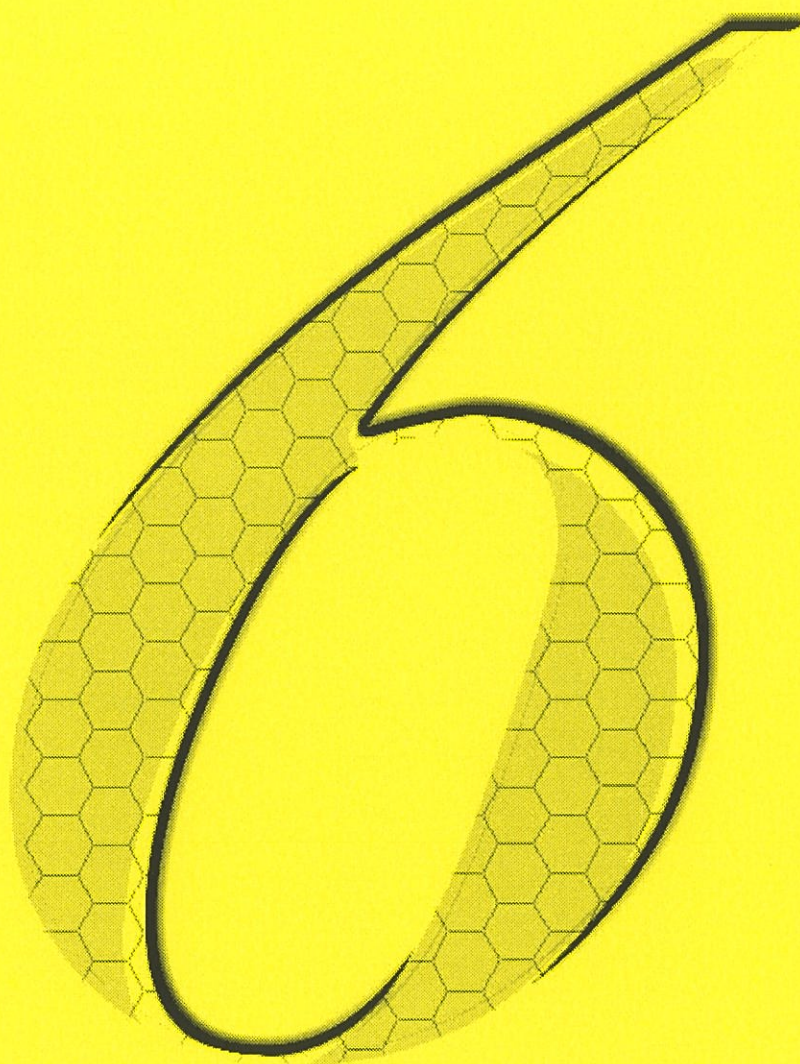
<sup>35</sup> Hichikawa H., Okamura K., Seguchi T., "Oxygen-free Ceramic Fibers from Organosilicon Precursors and E-beam Curing", in "High-Temperature Ceramic Matrix Composites II", A.G. Evans and R. Naslain, eds., *Ceram. Trans.*, **58**, **1995**, 65-74

<sup>36</sup> Rebillat F., Lamon J., Guette A., "The Concept of Strong Interface Applied to SiC/BN/SiC Composites With BN Interphases", *Acta. Metall. Mater.*, **in press**

<sup>37</sup> Rebillat F., Lamon J., Naslain R., "Properties of Multilayered Interphases in SiC/SiC Chemical-Vapor-Infiltrated Composites with 'Weak' and 'Strong' Interfaces", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, **9**, **1998**, 2315-2326







---

## Conclusions











## Conclusions

Ce travail s'inscrit dans le cadre plus général des études poursuivies au LCTS sur l'emploi du nitrure de bore (sous la forme de fibres ou d'interphases) dans les CMC. Il portait spécifiquement sur le développement d'une voie d'élaboration par voie liquide à partir de précurseurs mésophasiques venant compléter la voie gazeuse déjà largement utilisée. Ce sont sans doute les interphases BN, par exemple dans des SiC/SiC, qui ont le potentiel d'application le plus marqué. La présente étude est, à notre connaissance, la première tentative cohérente de développement de précurseurs mésophasiques de BN.

L'étude par simulation numérique du comportement de clusters constitués de molécules hydrocarbonées, et de leurs homologues de nitrure de bore -conduite pour comparer l'aptitude des interphases de pyrocarbone et de BN à dévier les fissures matricielles dans un CMC- a montré qu'il existe un effet important des atomes d'hydrogène périphériques constituant ces molécules. Ainsi, la relaxation d'un système constitué de plusieurs couches parallèles de molécules planes ne conduit pas à un état d'équilibre où les molécules sont *coplanaires*. Ces configurations d'équilibre laisseraient penser que la réaction des HAP vis-à-vis d'un substrat plan ne se ferait pas par empilement successif de ce type de molécules, mais plutôt dans un premier temps par interactions des atomes d'hydrogènes périphériques avec le substrat, avant réaction et dépôt final de carbone. La méthode employée ici, i.e. la simulation du comportement de clusters constitués de deux à quatre unités monomères, ne permet pas de décrire le système avec suffisamment de précision puisque, quelles que soient les distances interplanaires, l'étude de l'énergie potentielle du système ne met pas en évidence l'existence d'un puits de potentiel. Toutefois, au regard des forces nécessaires pour réaliser une compression ou une dilatation, perpendiculairement aux plans des clusters, il semble que les clusters carbonés nécessiteraient plus d'énergie que leurs homologues de nitrure de bore pour réaliser un clivage des plans. Ceci semble justifier l'utilisation du nitrure de bore comme matériau d'interphase dans des composites, l'interphase BN étant plus "molle" qu'une interphase en carbone.

Les réactions de polycondensation conduites à partir de la borazine, en milieu fermé et sous pression croissante, permettent la synthèse d'un précurseur de nitrure de bore dont les molécules contiennent déjà de nombreux cycles condensés, comme l'ont montré les analyses conjointes de spectrométrie de masse et de RMN. Cet état de

condensation est à même, dans certaines conditions, de conduire vers une mésophase nématique discotique de BPC, pour tous les précurseurs, qu'ils soient constitués de liquides mobiles ou de liquides visqueux. Dans le premier cas, une simple évaporation des molécules les plus volatiles suffit à concentrer les agents mésogènes, tandis que dans le deuxième cas, l'ajout d'un solvant (borazine ou hydrocarbure aromatique) permet de les diluer et d'abaisser la viscosité du milieu. Toutefois, la texture de la mésophase n'est pas la même. L'extension des domaines anisotropes observés en microscopie optique augmente avec la viscosité initiale du précurseur.

La comparaison de cette mésophase de précurseur de nitrure de bore avec la mésophase de carbone montre certaines différences. Cette dernière est thermofusible ce qui induit un comportement en température favorable à l'extension des domaines anisotropes. Dans le cas du nitrure de bore, la mésophase est thermodurcissable et l'extension des domaines anisotropes n'est pas fonction de la température, mais plutôt de la concentration du précurseur, de sa viscosité initiale et de la nature du solvant employé. Ces domaines sont composés par des molécules contenant en moyenne une vingtaine de cycles condensés, et dont le rapport B/N est proche de la stœchiométrie  $B/N \text{ (at.)} = 1$ .

Après traitement thermique (pyrolyse), ces précurseurs sont à même de conduire au nitrure de bore hexagonal. Ils peuvent être utilisés sous forme de films minces, e. g. comme interphases dans des minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC, mais sont aussi potentiellement utilisables pour l'élaboration de fibres. Dans ce dernier cas, une optimisation du précurseur serait encore à faire afin de pouvoir élaborer des monofilaments suffisamment longs (ou continus) pour permettre le tissage d'une préforme.

Les monofilaments obtenus dans cette étude sont relativement courts et possèdent des propriétés mécaniques sensiblement meilleures que celle des premières fibres développées par une voie liquide. Le procédé d'élaboration (passage par un état mésophasique suite à l'ajout d'un solvant et étirage manuel) ne permet pas, dans un premier temps, de synthétiser des monofilaments exempts de carbone après traitement à 1000°C. A cette température, la structure est faiblement organisée, mais dès 1250°C, une forte anisotropie structurale est observée. L'obtention de fibres longues de nitrure de bore à partir de précurseurs mésophasiques de type PBC est envisageable à condition de modifier la structure des molécules constituant le précurseurs. Ainsi, le greffage de



substituants bien choisis en périphérie des molécules, à la place des atomes d'hydrogène, devrait permettre une meilleure tenue à l'élongation du précurseur.

Dans le cas de la pyrolyse du produit massif, les poudres obtenues après traitement à 1400°C possèdent une structure cristalline avec une distance interplanarie  $d_{002}$  proche de la valeur théorique uniquement si le précurseur utilisé est de faible masse molaire. L'utilisation d'un précurseur ayant des masses plus élevées conduit à un nitrure de bore nettement moins organisé. La résistance à l'oxydation des poudres obtenues est fonction de la cristallinité de l'échantillon. Plus celui-ci est cristallisé, meilleure est la résistance à l'oxydation. Ainsi a-t-on pu mesurer des prises de masse inférieures à 5% lors d'un test d'oxydation de 4 heures à l'air à 900°C, dans le cas de poudres bien cristallisées et égales à 20% pour des échantillons mal cristallisés obtenus à partir de précurseurs à forte masse molaire.

La réalisation de minicomposite Hi-Nicalon/BN/SiC à interphase de BN ex-BPC a été conduite à partir de précurseurs polymères de très faible viscosité avec une dilution importante pour imprégner la surface des fibres Hi-Nicalon de façon quasi-homogène. Les essais de tractions réalisés ont montré une forte décohésion à l'interface BN/matrice et une faible valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale.

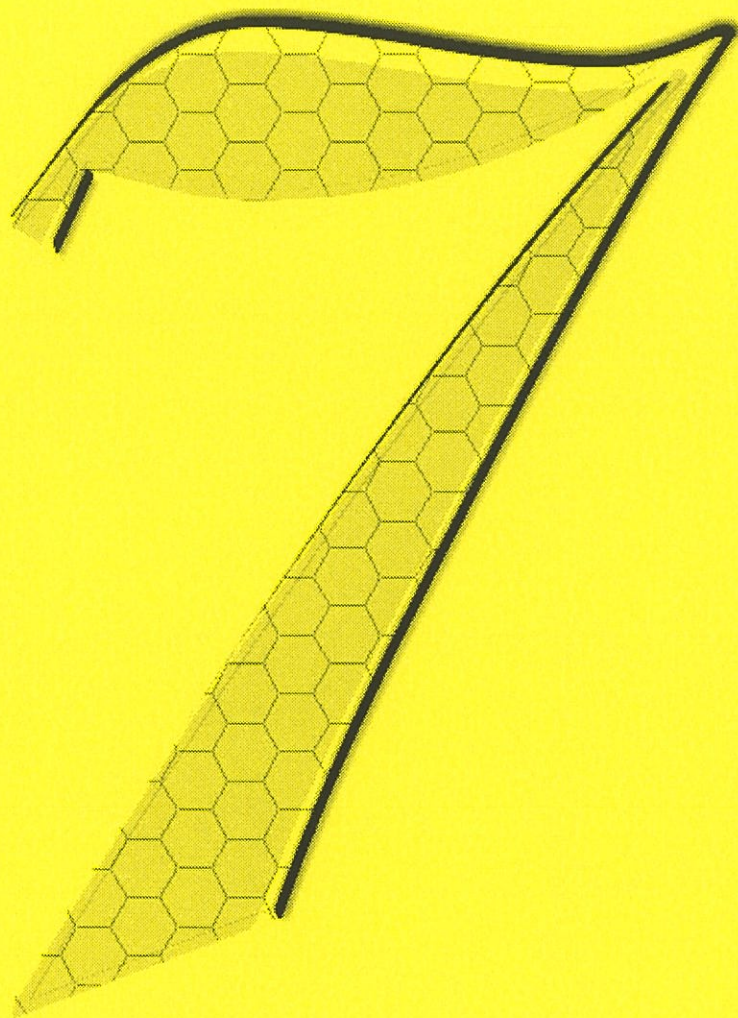
Afin d'optimiser le comportement de ces minicomposites, des essais complémentaires qui n'ont pas été réalisés faute de temps seraient à faire. C'est ainsi qu'il conviendrait d'élaborer des échantillons parfaitement rectilignes et de faire varier la nature des fibres et de la matrice, dans le but de mieux contrôler l'adhésion de l'interphase sur les fibres.

Conclusions

Conclusions

Conclusions





---

## Partie expérimentale





---

<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>205</b>
<b>1.1. SYNTHESE DE LA BORAZINE</b>	<b>205</b>
1.1.1. SCHEMA DU MONTAGE	205
1.1.2. MODE OPERATOIRE	205
1.1.2.1. A partir de $\text{NaBH}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	205
1.1.2.2. A partir de $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$	205
1.1.2.3. Purification	206
1.1.3. SYNTHESE DES OLIGOMERES	206
1.1.3.1. A partir de $\text{H}_3\text{B}:\text{NH}_3$	206
1.1.3.2. A partir de la borazine	207
<b>1.2. TECHNIQUES GENERALES</b>	<b>208</b>
1.2.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	209
1.2.2. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	209
1.2.3. SPECTROMETRIE DE MASSE	209
1.2.3.1. Fast Atom Bombardment (+)	209
1.2.3.2. Couplage CG/SM	210
1.2.3.3. Impact Electronique	210
1.2.4. ANALYSES THERMIQUES	210
1.2.5. MICROSCOPIE OPTIQUE – CARACTERISATION DE L'ETAT MESOMORPHE	210



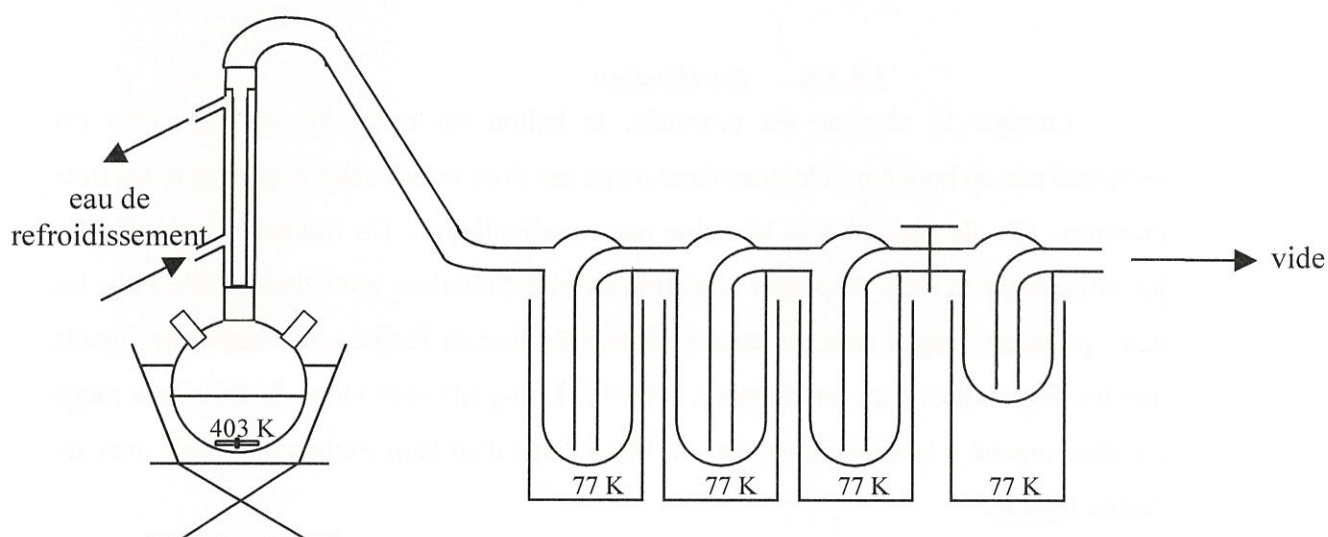


## Partie expérimentale

### 1.1. Synthèse de la borazine

#### 1.1.1. Schéma du montage

Le montage expérimental est constitué d'éléments en verre. L'étanchéité au niveau des raccordements des différents éléments est assurée par des joints en Teflon®. Une circulation d'eau est effectuée dans la colonne réfrigérante, tandis que les différents pièges sont placés dans des bains d'azote liquide ( $T = 77\text{ K}$ ).



#### 1.1.2. Mode opératoire

##### 1.1.2.1. A partir de $\text{NaBH}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Les réactifs ( $\text{NaBH}_4$  : 32,0 g et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  : 83,1 g), sont finement broyés en boîte à gants sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ), et sont introduits dans un tricol de 2 l. Celui-ci est ensuite relié à trois pièges sous un balayage intense d'azote (qualité U, et cartouche piège à oxygène), par l'intermédiaire d'une colonne réfrigérante et d'un tube coudé.

##### 1.1.2.2. A partir de $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$

Le complexe, produit commercial utilisé directement, sans purification, est broyé en boîte à gants sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ), et introduit dans un tricol de 2 l.

Celui-ci est ensuite relié à trois pièges sous un balayage intense d'azote (qualité U, et cartouche piège à oxygène).

Après la mise en place des réactifs, le système est alors mis sous vide ( $P < 130$  Pa soit 1 mmHg) pendant 30 minutes, puis est placé sous une atmosphère inerte de diazote. Le tétraglyme (350 ml) préalablement distillé sur sodium/benzophénone est ensuite ajouté à l'aide d'une ampoule à brome isobare. Une fois l'addition terminée, le système est placé sous un vide dynamique, entraînant ainsi les gaz formés à travers les trois pièges. La température est portée graduellement à  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en environ 1 heure, puis maintenue constante pendant 3 à 4 heures.

### **1.1.2.3. Purification**

Lorsque la réaction est terminée, le ballon est retiré du montage puis est remplacé par un bouchon. Un quatrième piège est alors inséré entre la pompe et les trois premiers, afin de récupérer la borazine par cryodistillation. Un robinet permet d'isoler les trois pièges et ainsi de purger le quatrième afin d'éliminer toute trace d'eau. Puis, les deux premiers pièges sont lentement réchauffés jusqu'à température ambiante, tandis que les deux autres sont maintenus à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lorsqu'ils sont vides, le troisième piège est alors amené à la température de  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à l'aide d'un bain d'éthanol refroidi avec de l'azote liquide.

Dans ces conditions,  $P = 260\text{-}1310$  Pa soit 2-10 mmHg,  $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la vaporisation de la borazine puis sa condensation durent environ deux heures. Après réchauffement progressif jusqu'à température ambiante, on récupère alors une masse  $m = 12\text{-}15$  g de borazine, ce qui correspond à un rendement de 60-75%.

D'autre part, la borazine n'étant pas très stable à température ambiante et très facilement hydrolysable, elle est utilisée dès son obtention. La partie non utilisée s'il y a lieu est stockée sous atmosphère neutre et à  $T = -29\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## **1.1.3. Synthèse des oligomères**

### **1.1.3.1. A partir de $\text{H}_3\text{B:NH}_3$**

Le complexe est stocké dans un congélateur ( $T = -29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en boîte à gants. Dans toutes les expériences, il est utilisé sans purification préalable. En effet, nous avons montré par RMN  $^1\text{H}$  qu'il était difficile d'extraire complètement l'éther servant à la purification.



#### 1.1.3.1.1. Polymérisation en solution

Le complexe est pesé en boîte à gants et placé dans un ballon. Le solvant est alors ajouté directement. Le ballon est ensuite porté au reflux du solvant. La température de la colonne réfrigérante ( $T = -10\text{ °C}$ ) est telle qu'elle permet aussi la condensation de la borazine formée *in situ*. A la fin de la réaction, le ballon est refroidi jusqu'à l'ambiante, puis le solvant est évaporé à l'aide d'une pompe.

#### 1.1.3.1.2. Polymérisation catalysée en solution

Le catalyseur utilisé,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , de couleur orange, n'est pas sensible à l'air. Ce composé soluble dans le pentane, doit ainsi pouvoir être séparé du polymère par remise en solution<sup>1</sup>. A l'aide d'une balance de précision, quelques milligrammes de catalyseur sont pesés et introduits dans un ballon. Le tout est rentré en boîte à gants afin d'y ajouter le complexe  $\text{H}_3\text{B}:\text{NH}_3$  et le solvant nécessaire. Comme précédemment, le ballon est porté au reflux du solvant.

Lorsque la réaction est terminée, le solvant est éliminé à l'aide d'une pompe. Les oligomères obtenus sont ensuite manipulés en boîte à gants. Afin d'extraire le catalyseur, on le solubilise dans du pentane. En effet, les oligomères de type borazinique sont solubles dans les solvants polaires et insolubles dans les solvants apolaires<sup>2</sup>; ainsi il est théoriquement possible de récupérer le catalyseur en solution et le polymère par précipitation. On ajoute alors goutte à goutte du pentane fraîchement distillé. Une agitation est maintenue pendant plusieurs heures afin d'extraire au maximum le catalyseur piégé dans le polymère. Puis la solution est filtrée et une deuxième addition de pentane est effectuée, suivie d'une nouvelle filtration. Les produits obtenus sont ensuite placés au congélateur en boîte à gants. Comme nous l'avons signalé, il reste du ruthénium non solubilisé et la couleur orangée persiste.

### 1.1.3.2. *A partir de la borazine*

#### 1.1.3.2.1. Polymérisation en solution

La borazine est prélevée sous argon à l'aide d'une pipette Pasteur et placée dans un ballon préalablement taré. Le solvant nécessaire a été préalablement séché par distillation sur sodium/benzophénone. Le ballon est alors porté à la température de reflux du solvant utilisé, tout en maintenant une vive agitation. Une colonne réfrigérante ( $T = -10\text{ °C}$ ) permet, non seulement la condensation du solvant, mais aussi celle de la



borazine. En fin de réaction, le ballon est refroidi jusqu'à température ambiante, puis le solvant est éliminé par évaporation.

#### 1.1.3.2.2. Polymérisation sous pression

Les réactions de polymérisation sont réalisées dans un autoclave en acier inoxydable de volume  $V = 12,5$  ml. Comme précédemment, le chargement de l'autoclave préalablement taré est effectué sous argon. L'autoclave est ensuite placé dans une enceinte à température constante ( $T = 70$  °C). La condensation de la borazine à cette température engendre la formation de dihydrogène. Aussi, la pression à l'intérieur de l'autoclave augmente-t-elle progressivement avec le temps.

La mesure de la pression en fin de réaction et à température ambiante s'effectue à l'aide d'un manomètre ayant un volume mort de 12,5 ml. Un calcul permet ensuite d'estimer la pression à l'intérieur de l'autoclave à l'aide de la relation :  $PV = \text{Constante}$

$$\text{soit : } P_{\text{auto}} = \frac{P_{\text{mes}} \cdot (V_{\text{mano}} + V_{\text{libre}})}{V_{\text{libre}}}$$

avec :  $P_{\text{mes}}$  Pression lue sur le manomètre

$V_{\text{mano}} = 12,5$  ml Volume mort du manomètre

$P_{\text{auto}}$  Pression dans l'autoclave

$V_{\text{libre}}$  Volume libre estimé dans l'autoclave

La borazine polycondensée est alors prélevée en boîte à gants, sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), et stockée à la température de  $\theta = -29$ °C.

#### 1.1.3.2.3. Polymérisation sous pression initiale

La mode opératoire est identique à celui des polymérisations précédentes. La pression initiale de diazote (qualité U) est appliquée avant le début de la polycondensation à l'aide d'un flexible haute pression branché directement sur la bouteille de diazote.

## 1.2. Techniques générales

D'une manière générale, les solvants utilisés, le benzène, le toluène et le pentane, sont préalablement séchés sur sodium, puis distillés avant d'être utilisés.

### 1.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  à 400 MHz,  $^{11}\text{B}$  à 128,4 MHz et  $^{14}\text{N}$  à 28,9 MHz ont été réalisés sur un spectromètre Bruker DPX-400 à transformée de Fourier. Les spectres  $^{11}\text{B}$  à 64,2 MHz ont été obtenus sur spectromètre Bruker DPX-200 à transformée de Fourier. Les déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  sont donnés en référence à  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 7,15$  ppm par rapport à  $\text{Me}_4\text{Si}$  0,0 ppm), en RMN  $^{11}\text{B}$  la référence est  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $\delta = 0,0$  ppm) et en RMN  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  c'est par rapport au nitrométhane ( $\delta = 0,0$  ppm).

### 1.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les mesures des masses molaires ont été réalisées à l'aide d'un appareil Waters 510 équipé d'un détecteur réfractométrique différentiel Waters 410. Le calcul des différentes masses molaires est basé sur une calibration obtenue à partir d'étalons monodisperses de polystyrène dans les conditions suivantes : colonne TSK GMHXL, porosité 500 à  $10^7$  Å ; éluant : THF, débit : 1 ml/min, durée : 15 min.

La borazine ainsi que les polymères issus de sa condensation<sup>3</sup> n'absorbent pas à des longueurs d'ondes supérieures à  $\lambda = 200$  nm. Cette limite coïncidant avec la limite inférieure du détecteur UV, il n'a pas été possible d'utiliser ce dernier.

Dans le but de s'affranchir d'éventuelles variations de débit de la pompe une référence (le toluène) a été rajoutée à tous les échantillons. Son temps de rétention connu permet alors d'ajuster le chromatogramme si nécessaire. Par ailleurs, afin de ne pas dégrader les produits lors de leur mise en solution ou bien lors de leur parcours le long des colonnes, il convient de purger l'appareillage avec un solvant anhydre. Pour cela le THF est dans un premier temps distillé sur sodium/benzophénone, puis à nouveau distillé en présence de  $\text{LiAlH}_4$ . On utilisera toujours un solvant fraîchement préparé.

### 1.2.3. Spectrométrie de masse

#### 1.2.3.1. Fast Atom Bombardment (+)

L'échantillon préalablement mis en solution, dans du THF anhydre fraîchement distillé sur  $\text{LiAlH}_4$ , est mélangé à une matrice (alcool 3-nitrobenzylique ou NBA) avant d'être introduit dans la source. La matrice protège l'échantillon de l'impact direct du rayonnement incident et aide la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon. Un bombardement d'ions  $\text{Cs}^+$  permet d'ioniser et de vaporiser la molécule en une seule



étape. L'ion ainsi créé est du type  $MH^+$ , où M est la molécule à désorber. Dans le cas de spectres en haute résolution, une matrice de référence (polyéthylène glycol ou PEG) est ajoutée sur le porte échantillon. Une très faible quantité de cette matrice suffit car sa réponse est beaucoup plus importante que celle de nos échantillons.

#### **1.2.3.2. Couplage CG/SM**

Le couplage de deux techniques, la chromatographie en phase gazeuse (CG) et la spectrométrie de masse (MS) permet de séparer les différents constituants d'un mélange gazeux et ensuite de les identifier d'après leur spectre de masse comme s'ils étaient pris séparément à l'état pur.

Les gaz issus de la polycondensation en masse de la borazine ont été détendus dans un flacon préalablement purgé à l'argon. Ces gaz sont alors prélevés à l'aide d'une seringue et injectés dans le chromatographe.

#### **1.2.3.3. Impact Electronique**

La spectrométrie de masse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre VG Autospec-Q, dans les conditions suivantes :  $T^{\circ}\text{source} = 200^{\circ}\text{C}$  ;  $T^{\circ}\text{sonde} = 50^{\circ}/\text{min}$  ; introduction directe.

#### **1.2.4. Analyses thermiques**

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées jusqu'à  $950^{\circ}\text{C}$  sous argon (appareil Perkin-Elmer TGS2, vitesse de montée en température :  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

#### **1.2.5. Microscopie optique – Caractérisation de l'état mésomorphe**

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope optique équipé en transmission. L'échantillon est déposé à la surface d'une mince lame de verre de silice (isotrope) dépolie, placée au cœur de la chambre étanche d'une platine chauffante montée sur le microscope. Cette chambre ne peut pas être mise sous vide, mais il est possible de purger le système à l'aide d'un balayage de gaz inerte (argon).

Un état mésomorphe se caractérise par *l'anisotropie optique* du milieu. On utilise pour cela une lumière polychromatique polarisée. Le faisceau lumineux, issu d'une ampoule à filament, traverse un polariseur, ce qui lui confère une direction de polarisation, avant de traverser l'échantillon. Un deuxième polariseur (analyseur) est présent entre l'observateur et l'échantillon. Il est orienté de sorte que sa direction de



polarisation soit perpendiculaire à celle du premier polariseur. Ainsi, si l'échantillon observé est isotrope, on observe un faisceau d'intensité nulle. On parle alors d'extinction.

Lorsque l'échantillon possède une structure anisotrope, il possède alors une biréfringence comme les cristaux : les indices de réfraction ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de propagation. Ils sont définis suivant les directions cristallographiques du matériau. Ainsi, dans le cas de systèmes moléculaires plans, comme par exemple les mésophases de carbone<sup>4</sup>, on observe deux indices de réfraction  $n_{//}$  et  $n_{\perp}$ . Une onde plane polarisée traversant cet échantillon va alors pouvoir se projeter et se propager suivant les deux axes cristallographiques à des vitesses différentes. A la sortie du cristal, les deux ondes pénètrent dans l'analyseur où elles se projettent l'une et l'autre suivant leur intensité et leur différence de phase (liée à la différence des indices). Suivant ce déphasage, une couleur d'interférence se forme; d'autant plus vive que la biréfringence est élevée et/ou que l'épaisseur traversée est importante. Dans le cas du carbone, on observe alors une image en niveau de gris, voire jaune paille si le déphasage est élevé, constituée de zones dites éteintes et d'autres allumées caractéristiques de l'orientation de l'échantillon.

En introduisant dans le trajet optique, entre l'échantillon et l'analyseur, une lame d'onde dite teinte sensible il est possible d'introduire un retard additionnel équivalent à une longueur d'onde. Les retards faibles qui se traduisent par des gris plus ou moins foncés deviennent alors des bleus ou des jaunes-oranges, du deuxième ordre. Ces couleurs sont caractéristiques de l'orientation locale du cristal liquide.

Le premier point de l'analyse est de définir les termes utilisés dans le texte.

Le deuxième point de l'analyse est de définir les termes utilisés dans le texte.

Le troisième point de l'analyse est de définir les termes utilisés dans le texte.

Le quatrième point de l'analyse est de définir les termes utilisés dans le texte.

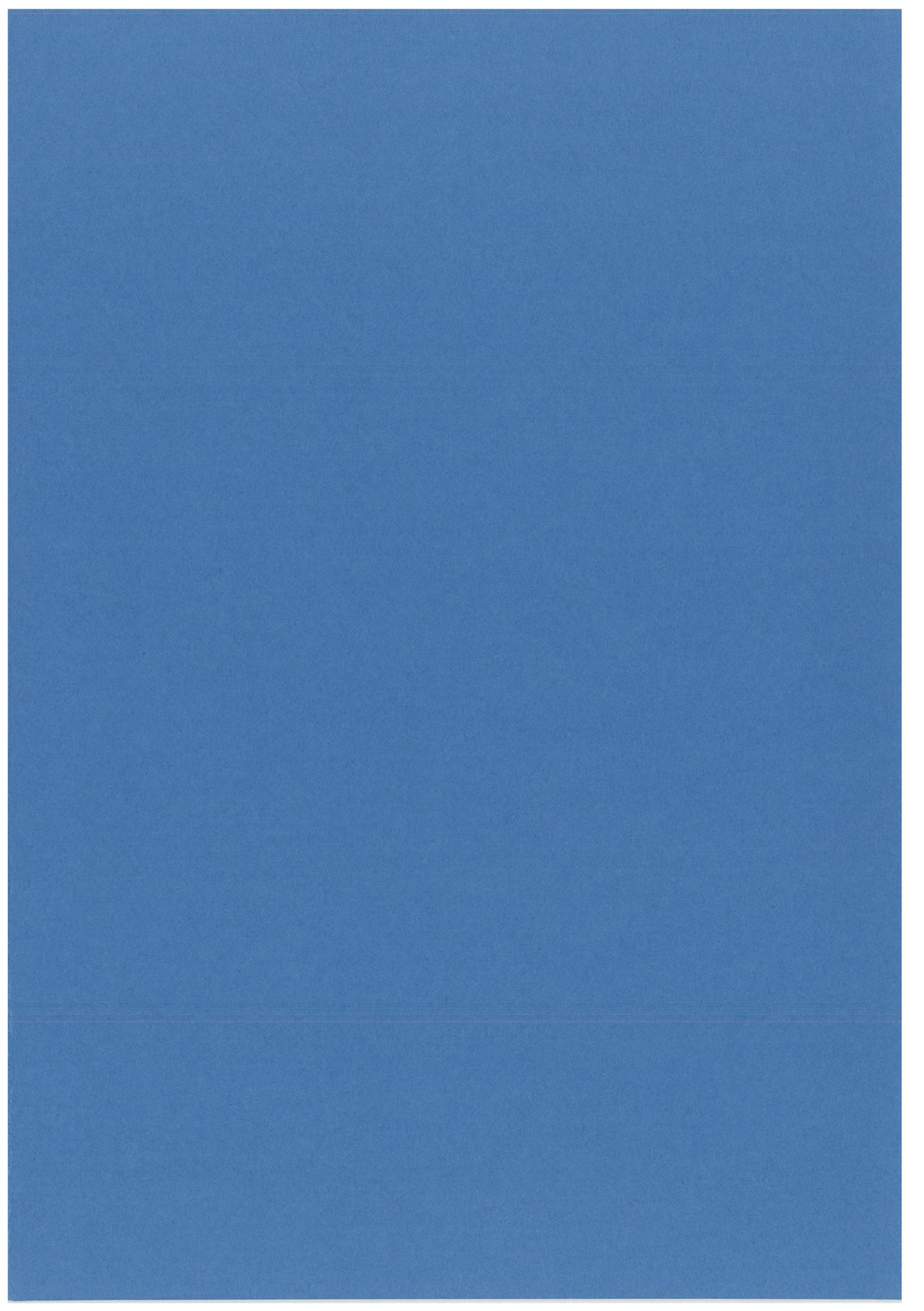
Le cinquième point de l'analyse est de définir les termes utilisés dans le texte.

L'homme est absurde par ce qu'il cherche, grand par ce qu'il trouve.

Paul Valéry









### Résumé de la thèse :

La réaction de condensation en masse d'un précurseur inorganique de nitrure de bore hexagonal, la borazine, a été développée dans le but d'élaborer des dérivés polycycliques de type mésophasique nommés borazines polycondensées (BPC).

Les BPC ainsi synthétisées peuvent conduire à un état cristal liquide préfigurant la structure du nitrure de bore hexagonal, état obtenu après mise en solution dans un solvant adéquat. Elles ont été employées comme précurseur d'interphase BN dans des minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC, après dépôt par 'dip-coating' et pyrolyse du précurseur condensé. L'élaboration de monofilaments BN de courte longueur a aussi été examinée.

Mots clefs : précurseur, cristal liquide, nitrure de bore hexagonal, anisotropie, interphase, composite, filament.

### Abstract :

Mass condensation of an inorganic precursor of boron nitride, borazine, was used in order to prepare mesophasic polycyclic products named polycondensed borazine (PCB). The PCB synthesized this way may transform into a liquid crystal state prefiguring the boron nitride hexagonal structure, this state being obtained after mixing with an appropriate solvent. PCB were used as interphase precursor of BN in minicomposites Hi-Nicalon/BN/SiC, elaborated by dip-coating followed by a pyrolysis process. The elaboration of short-range boron nitride fibre was also examined.

Keywords: precursor, liquid crystal, hexagonal boron nitride, anisotropy, interphase, composite, fibre.