

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER – UMR 7315)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par **Yves Tahan**
Le 26 mars 2025

**Élaboration de nouvelles phases céramiques légères
(phosphure de bore) pour applications structurales et étude de leur
stabilité thermodynamique**

Thèse co-dirigée par **Alexandre MAÎTRE, Olivier RAPAUD et Nicolas PRADEILLES**

Composition du jury :

Présidente du jury

Mme Nathalie Moncoffre, Directrice de recherche CNRS, IN2P3, Université de Lyon

Rapporteurs

Mme Laurence Latu-Romain, Professeure, SIMaP Université Grenoble Alpes

M. Guillaume Bernard-Granger, Directeur de recherche, CEA centre de Marcoule

Examineurs

M. Yann Le Godec, Directeur de recherche CNRS, IMPMC, Sorbonne université

M. Loïc Favergeon, Directeur de recherche, École des Mines de Saint-Étienne

M. Alexandre Maître, Professeur, IRCER, Université de Limoges

M. Olivier Rapaud, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Nicolas Pradeilles, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

Invité

M. François Barthélemy, Docteur, DGA Techniques Terrestres



À mon grand-père

Remerciements

Au terme de ce parcours qu'a été ma thèse et de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont rendu cette aventure possible. Ces travaux ont été menés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), dirigé par M. Philippe Thomas, que je tiens à remercier, ainsi que l'ensemble du personnel pour leur accueil. Je remercie également l'Agence Innovation Défense (AID) pour son soutien financier tout au long de cette thèse.

Je tenais à adresser mes remerciements à Mme Nathalie Moncoffre, directrice de recherche au CNRS (IN2P3, Université de Lyon), pour avoir présidé le jury. Je remercie également Mme Laurence Latu-Romain, professeure à l'Université Grenoble Alpes (SIMaP), et M. Guillaume Bernard-Granger, directeur de recherche au CEA de Marcoule, pour avoir rapporté mes travaux de thèse. J'exprime toute ma reconnaissance à M. Yann Le Godec, directeur de recherche au CNRS (IMPMC, Sorbonne Université), et M. Loïc Favergeon, directeur de recherche à l'École des Mines de Saint-Étienne, pour avoir évalué ce travail en tant qu'examineurs. Enfin, je remercie M. François Barthélemy, docteur à la DGA Techniques Terrestres, pour sa contribution à l'évaluation de ces travaux.

Au fil de ces trois années, je tiens à remercier chaleureusement mon équipe d'encadrement, composée d'Olivier Rapaud, Nicolas Pradeilles et Alexandre Maître. Olivier, merci de m'avoir fait confiance dès mon premier stage de recherche pendant mon cursus d'ingénieur. Cette première expérience m'a permis de découvrir le monde passionnant de la recherche et m'a donné envie de poursuivre en thèse. Ta bienveillance, ta pédagogie et ton écoute m'ont beaucoup apporté tout au long de ces années. Nicolas, merci pour ton soutien, tes encouragements et nos échanges toujours pertinents. Ta bonne humeur a été précieuse et a rendu ces années encore plus agréables. Alexandre, merci de m'avoir guidé avec ton expertise tout en me laissant la liberté d'explorer mes propres idées. Nos discussions m'ont beaucoup aidé à mieux structurer ma réflexion et à tirer le meilleur parti de mon travail. J'ai eu la chance d'être encadré par une équipe qui m'a apporté confiance, écoute et un accompagnement aussi bienveillant qu'exigeant, ce qui m'a permis d'évoluer et de m'épanouir dans cette aventure.

Dans le cadre du projet ANR CAPBAB, j'ai eu l'opportunité d'échanger avec plusieurs équipes de recherche dont les travaux et discussions ont enrichi mes propres recherches. Je tiens ainsi à remercier, côté IMPMC, Hicham Moutaabbid et Yann Le Godec ; côté LSPM, Sarah Dine et Dominique Vrel ; côté CTTC, Oscar Rojas et Olivier Durand ; côté 3SR, Pascal Forquin ; et côté IRCER, Mickael Coeffe-Desvaux et Guy Antou. J'aimerais remercier tout particulièrement Sarah, dont la bonne humeur a toujours marqué nos échanges. Je sais que tu t'es énormément investie pour me fournir de la poudre rapidement, me permettant ainsi d'avancer dans mes travaux. Merci

également à Oscar qui, en intégrant le projet en cours de route, a su adapter tout un procédé en un temps restreint et fournir des lots de poudre dans des délais serrés, rendant possible une avancée majeure lors de ma dernière année. Enfin, merci à Mickael pour son aide précieuse et sa bonne humeur, qui ont grandement facilité cette dernière étape de la thèse.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de participer à de nombreux congrès, propices à des rencontres et échanges enrichissants. Ces interactions ont souvent nourri la réflexion et conduit à des collaborations fructueuses. J'ai ainsi eu le plaisir de rencontrer M. Michael Deschamps (CEMTHI), avec qui nos discussions ont mené à deux stages de Master, ainsi que Mme Cécile Genevois (CEMTHI), collaboration ayant permis la réalisation d'essais en MET in situ et d'analyses EELS. Je vous remercie tous deux, ainsi que M. Mathieu Allix (CEMTHI), pour la richesse de nos échanges et les expérimentations menées. Je tiens également à remercier Ikram El-Otmani et Ghita El Khalfi, dont j'ai eu le plaisir d'encadrer une partie des travaux au cours de ces stages. Votre engagement, votre curiosité et votre enthousiasme ont été précieux, apportant une réelle valeur ajoutée à ces travaux.

À présent, j'aimerais remercier chaleureusement l'ensemble du personnel de l'IRCER et de la plateforme CARMALIM que j'ai eu l'occasion de côtoyer et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je suis très reconnaissant du temps qui m'a été accordé pour réaliser l'ensemble de mes caractérisations. Je remercie tout d'abord le pôle microscopie, où Éloïse Hyvernaud, Yann Launay et Patrice Duport m'ont aidé à obtenir de belles imageries MEB. Un merci tout particulier à Pierre Carles pour ta grande disponibilité et le temps consacré aux imageries MET, dont la qualité exceptionnelle a significativement contribué à l'avancée de mes travaux. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Marion Gayot et Paul Michel pour leur patience, leur disponibilité et leur précieuse aide lors des essais de traitements thermiques. Malgré les divers problèmes techniques rencontrés, vous avez toujours fait votre maximum pour mener à bien les essais. Enfin, je remercie sincèrement Étienne Laborde, Geoffroy Rivaud, Richard Mayet, Marina Soustre, Guillaume Babule, Baptiste Boisserie et Nicolas Tessier-Doyen pour votre aide précieuse.

L'aventure d'une thèse s'accompagne également avec d'autres doctorants, des post-doctorants et stagiaires dont on partage un repas, des rires, des débats sérieux (ou pas), des soirées, du billard et du partage. La route de la thèse s'accompagne de ces nombreuses rencontres qui contribuent à rendre l'environnement de travail vivant et très agréable. Je tenais à tous vous remercier pour tous ces échanges. Je tiens à remercier mes camarades qui m'ont accompagné durant ces trois années. Un grand merci à Victor P. (super papa) et Bastien, dont j'ai souvent squatté le bureau pour parler de tout et de rien, partager un café et se remotiver. Merci à Hatim, Maxime G., Lucie, Quentin, Herbert, Francesco, Rémi, Loïc, Fleur, Lisa, Fabien, Marine, Graziella, Emeric, Marina, Florent, Maxime C., Maxime B. et Mickael, qui ont tous contribué à rendre mon parcours au

laboratoire (et en dehors) particulièrement agréable. Enfin, un grand merci à Victor B. et Ludovic, rencontrés lors de cette dernière année, avec qui chaque pause déjeuner a été un vrai plaisir.

Maintenant, que serait une thèse sans ses co-bureaux ? Et pour le coup, j'ai eu des camarades précieux, et ces quelques mots tenteront de rendre compte de tout ce que vous m'avez apporté. Tout d'abord, je tiens à remercier Léo, même si tu n'es resté qu'une seule année, j'ai adoré ta bonne humeur, ta positivité, tes beaux dessins sur le tableau et toutes nos discussions. Ta photo restera fièrement dans le bureau, et le mythe du légendaire homme aux cheveux roses perdurera encore de nombreuses années. Ensuite, un immense merci à Marion (aka la tempête). Le nombre de fois où je t'ai dit « tu auras une place bien méritée dans les remerciements » trouve enfin sa concrétisation. Vraiment, le nombre de fois où tu m'as dépannée, aidé sur certains points et où tu as été une oreille attentive et bienveillante est innombrable. Merci pour tout, Marion, tu es vraiment géniale !! Et enfin, last but not least, un immense merci à Marwan (aka le désobligeant). Cher voisin de bureau, je te remercie pour tous nos échanges, nos rigolades, ton écoute et ton aide. Merci d'avoir été là pour décompresser de temps en temps et pour tous les bons moments partagés. Ce bureau me manquera clairement, et vous avez tous contribué à rendre ces années plus agréables. Encore une fois, merci à vous trois !

En dehors des portes du laboratoire, j'ai d'autres personnes à remercier de tout mon cœur. Merci à ma famille d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir écouté, soutenu sans faille et donné la force d'avancer quoi qu'il arrive. Vous avez toujours respecté mes choix, m'avez encouragé dans tout ce que j'entreprenais et prodigué de précieux conseils. Merci papa, merci maman, merci Gilles, merci Anne-Claire, vous avez tous été formidables avec moi, et je vous en serai à jamais reconnaissant. Je tiens aussi à remercier ma famille au Liban. Même si je n'ai pas eu l'occasion de venir vous voir depuis longtemps, je pense à vous, et votre soutien, même à distance, a beaucoup compté. Merci également à ma grand-mère en Bretagne, pour son soutien indéfectible et son accueil toujours chaleureux à chacun de mes passages chez les Bretons.

Enfin, pour conclure ces remerciements, je souhaite exprimer toute ma gratitude à une personne qui m'a soutenu sans relâche pendant ces trois années, à travers toutes les épreuves de ce véritable marathon. Son soutien inestimable m'a donné une force incroyable. Merci de m'avoir écouté inlassablement, d'avoir toujours été là pour m'encourager et m'aider à relâcher la pression. Merci Solène pour tout, tu es une personne formidable !

Je tiens également à dédier ma thèse à mon grand-père Claude qui a été là au début de mon aventure et qui garde une place toute particulière dans mon cœur.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 4.0 France** »

disponible en ligne <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>



Table des matières

Introduction générale	21
Chapitre I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique.....	23
I.1. Introduction	23
I.2. Les composés définis du système bore-phosphore.....	23
I.2.1. Découverte du phosphure de bore - BP	23
I.2.2. Découverte du sous-phosphure de bore $B_{12}P_2$	25
I.2.3. Détermination de la réaction de décomposition et des propriétés thermochimiques.....	27
I.3. Voies de synthèse	32
I.3.1. Premières voies de synthèse	33
I.3.2. Synthèse de couche mince : élaboration de semi-conducteur III-V	34
I.3.3. Synthèses par réactions de magnésioréduction	36
I.3.3.1. Synthèse mécano chimique	37
I.3.3.1.1. Description de la synthèse mécano chimique	37
I.3.3.1.2. Application de la synthèse mécano chimique par broyage planétaire pour la production de BP et de $B_{12}P_2$	39
I.3.3.2. Self-propagating high-temperature synthesis - SHS.....	41
I.3.3.2.1. Description du procédé SHS	41
I.3.3.2.2. Application de la SHS à la production de BP et $B_{12}P_2$	42
I.4. Propriétés intrinsèques prometteuses des phases BP et $B_{12}P_2$	43
I.4.1. BP en tant que semi-conducteurs : propriétés électriques et thermochimiques.....	43
I.4.2. Les phosphures de bore en tant que céramiques balistiques : des phases légères et (super)-durs	47
I.4.2.1. Céramiques balistiques.....	47
I.4.2.2. Évaluation de BP et $B_{12}P_2$ comme matériaux (super)-durs pour des applications balistiques	51
I.4.2.2.1. Corrélation entre dureté et performance balistique	51
I.4.2.2.2. Prédiction de matériaux (super)-durs : estimation de la dureté de BP et $B_{12}P_2$. ..	51
I.5. Vers le frittage de céramiques denses de BP et $B_{12}P_2$ par Spark Plasma Sintering.....	57
I.5.1. Définition du frittage.....	57
I.5.2. Frittage de BP et $B_{12}P_2$	60
I.5.3. Spark Plasma Sintering	60
I.5.4. Problématique de la décomposition thermique	62
I.6. Démarche scientifique.....	63
Chapitre II. Méthodes expérimentales et caractérisation des matières premières	65
II.1. Introduction	65
II.2. Caractérisations des matières premières	65

II.2.1. Méthodologie	65
II.2.2. Analyses physico-chimiques de la poudre de BP	66
II.2.3. Analyses physico-chimiques de la poudre de $B_{12}P_2$	71
II.2.4. Caractérisations spectroscopiques	73
II.2.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide	73
II.2.4.1.1. Description de la Résonance Nucléaire à l'état solide	73
II.2.4.1.2. RMN des noyaux de bore ^{11}B et phosphore ^{31}P	75
II.2.4.2. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	76
II.2.4.2.1. Description de la technique EELS couplée à du MET	76
II.2.4.2.2. Méthodologie des analyses par EELS	77
II.3. Traitements thermiques des poudres.....	79
II.3.1. Analyse thermogravimétrique.....	80
II.3.2. Protocole des essais de décomposition en four graphite sous vide dynamique	80
II.3.3. Protocole des essais de frittage par Spark Plasma Sintering	80
II.4. Caractérisations mécaniques	81
II.4.1. Évaluation des modules élastiques	81
II.4.2. Évaluation de la dureté et de la ténacité	81
II.5. Conclusion du chapitre II.....	82
Chapitre III. Étude de la stabilité thermique des phases du système bore-phosphore : approches structurale, microstructurale et cinétique.....	83
III.1. Introduction	83
III.2. Décomposition partielle de BP induite par la SHS – État initial de la décomposition	83
III.3. Identification de la température de décomposition par ATG.....	85
III.4. Étude de la stabilité thermique de BP	86
III.4.1. Détermination du degré d'avancement par la variation de masse	86
III.4.2. Évolution morphologique de grains de BP au MET en température.....	87
III.4.3. Évolution morphologique et structurale de BP par essais interrompus.....	93
III.4.4. Description des étapes du mécanisme de décomposition	98
III.4.4.1. Germination de la phase $B_{12}P_2$	99
III.4.4.2. Coalescence / Croissance des grains de $B_{12}P_2$	106
III.4.5. Bilan sur la stabilité thermique de la phase BP	111
III.5. Modélisation de la cinétique de décomposition	111
III.5.1. Choix du modèle	113
III.5.2. Simulation des modèles.....	114
III.6. Conclusion du Chapitre III.....	115

Chapitre IV. Etude du frittage SPS de poudres de $B_{12}P_2$ (Mécanosynthèse / SHS)	117
IV.1. Introduction	117
IV.2. Frittage du sous-phosphure de bore par SPS	117
IV.2.1. Essais préliminaires - Élimination des impuretés lors du frittage SPS	117
IV.2.2. Frittage de poudres issues du procédé de mécanosynthèse	122
IV.2.3. Frittage de poudres issues du procédé SHS	125
IV.3. Mécanisme de frittage	128
IV.3.1. Évolution de la densité relative lors du frittage	128
IV.3.2. Carte de frittage	129
IV.3.3. Identification des mécanismes de densification	130
IV.4. Évaluation des propriétés mécaniques	138
IV.5. Conclusion du chapitre IV	141
Chapitre V. Estimation des performances balistiques par des essais dynamiques d'impact de plaque	143
V.1. Introduction	143
V.2. Contexte expérimental et choix méthodologiques	144
V.3. Changement d'échelle du procédé SPS	144
V.3.1. Description du modèle	145
V.3.2. Essais instrumentés sur poudre et massif	148
V.3.3. Modification du cycle thermique pour le frittage de pièces de diamètre 40 mm	154
V.4. Frittage SPS de diamètre 40 mm à partir d'une poudre de mécanosynthèse	155
V.5. Réponse dynamique sous chargement d'impact	157
V.5.1. Présentation du dispositif	160
V.5.2. Essais d'impact de plaque sur une cible de $B_{12}P_2$	162
V.5.2.1. Essais d'écaillage par impact de plaque sans choc	163
V.5.2.2. Essais de compression par impact de plaque	164
V.5.2.3. Bilan des essais par impact de plaque et conclusion sur les premières estimations des performances balistiques	166
V.6. Conclusion du chapitre V	168
Conclusion générale et perspectives	169
Annexe 1 : Techniques de caractérisations	173
Annexe 2 : Essais de frittage SPS de diamètre 40 mm à partir d'une poudre de SHS	177
Références bibliographiques	180

Table des illustrations

Figure 1 : Maille cristalline du phosphore de bore cubique BP	24
Figure 2 : Maille cristallin du sous-phosphore de bore $B_{12}P_2$	26
Figure 3 : Modèles de clusters moléculaires utilisés par Liu <i>et al.</i> [16]. a) Cluster B_6P_2 présent dans une structure $B_{12}P_2$, b) cluster B_7P_2 présent dans une structure $B_{13}P_2$	27
Figure 4 : Phases allotropiques du phosphore (adaptée de [18]).....	28
Figure 5 : Capacité calorifique molaire mesurée sur un échantillon de BP monocristallin [24] et de $B_{12}P_2$ polycristallin [26], et comparée aux formules de Cp données par Kelder <i>et al.</i> [25]	32
Figure 6 : Schéma de fonctionnement du bâti CVD pour la synthèse de couches minces de BP ou de $B_{12}P_2$ utilisant soit le mélange réactif $BBr_3-PH_3-H_2$ soit le système $B_2H_6-PH_3-H_2$ [28]	34
Figure 7 : Vitesse de croissance de la couche mince en fonction du débit du mélange 5% de PH_3 dans H_2 [29]	35
Figure 8 : Schéma du fonctionnement d'un broyeur planétaire	38
Figure 9 : Température et pression dans la jarre lors de la mécanosynthèse de BP et $B_{12}P_2$	39
Figure 10 : Schéma de fonctionnement de la SHS	41
Figure 11 : Courbe schématique de la température en fonction du temps lors d'une réaction SHS.	42
Figure 12 : Clichés MEB en électrons secondaires de poudres de BP (a) [39] et $B_{12}P_2$ (b) [40] obtenues après SHS et lavage des poudres	43
Figure 13 : Écart à la stœchiométrie et modification du type de conductivité de BP en fonction des conditions opératoires lors d'une croissance par épitaxie en CVD (adapté de [84]).....	45
Figure 14 : Évolution du facteur adimensionnel de mérite en fonction de la température pour différents films de BP	46
Figure 15 : Fragmentation de la couche céramique et formation de débris en mouvement [91]	49
Figure 16 : Les trois phases de chargement lors de l'impact sur une plaque céramique : a) compression triaxiale, b) compression-traction biaxiale, c) pénétration du projectile [94].....	49
Figure 17 : Schéma d'un essai de type DOP [95]	50
Figure 18 : Duretés Knoop et Vickers mesurées expérimentalement dans la littérature sur des échantillons polycristallins ou monocristallins de BP et $B_{12}P_2$ [75,112–115].....	54
Figure 19 : Microstructures observées par MEB de frittés obtenus par frittage HP-HT. a) microstructure d'un fritté de BP (6,5 GPa – 2330 °C), b) microstructure d'un fritté de $B_{12}P_2$ (5,2 GPa – 2120 °C) [115].....	55
Figure 20 : Différentes voies de transport de matière par transport gazeux (1), diffusion de surface (2), diffusion volumique par la surface des grains (3), diffusion volumique par le centre des joints de grains (4) et diffusion aux joints de grains (5), déformation plastique (6). La zone en gris sombre correspond au cou ou pont formé entre les deux grains sphériques supposés tangents [117,119].	58
Figure 21 : Images MET de B_4C fritté par SPS à 2000 °C sous une pression de 40 MPa pendant 20 minutes. Les images illustrent la présence d'une dislocation (flèche blanche), ainsi qu'un cristal maclé et des défauts d'empilement (flèche noire). [118]	58
Figure 22 : Étapes caractéristiques du phénomène de frittage naturel en phase solide [119]	59
Figure 23 : Schéma d'un montage Spark Plasma Sintering	61

Figure 24 : Densités relatives de pastilles de 10 mm frittées par SPS en fonction de la température de palier.....	63
Figure 25 : Diffractogrammes RX des lots de poudres BP_1_SHS, BP_1_SHS et BP_MEC.....	67
Figure 26 : Images de microscopie électronique en balayage de la poudre BP_1_SHS en a) et de la poudre BP_2_SHS en b), pour la détermination de la taille de grains	68
Figure 27 : Distributions granulométriques des lots de poudres BP_1_SHS et BP_2_SHS	68
Figure 28 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la poudre BP_1_SHS montrant deux populations morphologiques distinctes de grains de BP. À gauche, des grains facettés ; à droite, un ensemble de grains polycristallins arrondis.....	69
Figure 29 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la poudre BP_MEC pour la détermination de la taille moyenne des grains.....	69
Figure 30 : Distribution granulométrique du lot de poudre BP_MEC	70
Figure 31 : Diffractogrammes des RX des lots de poudres B ₁₂ P ₂ _SHS et B ₁₂ P ₂ _MEC	71
Figure 32 : Images de microscopie électronique en balayage (électrons secondaires) de la poudre B ₁₂ P ₂ _SHS en a) et de la poudre B ₁₂ P ₂ _2_SHS en b), pour la détermination de la taille de grains	72
Figure 33 : Distributions granulométriques des lots de poudres B ₁₂ P ₂ _SHS et B ₁₂ P ₂ _MEC	73
Figure 34 : Déplacements chimiques du bore ¹¹ B et ³¹ P pour les poudres de référence BP_1_SHS et B ₁₂ P ₂ _MEC	75
Figure 35 : Spectre EELS de référence pour la phase BP obtenu à partir d'un grain cristallisé de BP : (a) image MET et motif de diffraction électronique (SAED) associé du grain de BP (cercle rouge), (b) spectre EELS du bore (bord B-K) et du phosphore (bord P-L _{2,3}).....	78
Figure 36 : Spectre EELS de référence pour la phase B ₁₂ P ₂ obtenue à partir d'un grain cristallisé de B ₁₂ P ₂ : (a) image MET du grain de B ₁₂ P ₂ ; (b) image HAADF-STEM du même grain; (c) spectre EELS du bore (bord B-K) et du phosphore (bord P-L _{2,3}).....	78
Figure 37 : Spectre EELS de référence pour la phase BN hexagonale : (a) image MET des filaments de BN (zone délimitée par un rectangle orange); (b) Image HAADF-STEM correspondante; (c) spectre EELS du bore (bord B-K) et du carbone (bord C-K).	79
Figure 38 : Empreinte caractéristique d'un essai de dureté Vickers sur un matériau fragile. Les diagonales sont notées d ₁ et d ₂ , tandis que c représente la longueur de la fissure radiale.	82
Figure 39 : Clichés en microscopie électronique en transmission et SAED de grains de BP et B ₁₂ P ₂ issus du lot BP_1_SHS (a) et du lot BP_2_SHS (b).	84
Figure 40 : Thermogramme ATG de la poudre BP_1_SHS	85
Figure 41 : Évolution de la morphologie et de la structure d'un grain de BP facetté : a) avant traitement thermique, b) après traitement thermique	88
Figure 42 : Évolution morphologique d'un grain de BP du lot BP_1_SHS lors d'un traitement thermique en MET en température	88
Figure 43 : Observation d'une couche amorphe en surface d'un grain de BP	90
Figure 44 : Évolution morphologique d'un grain de BP du lot BP_MEC lors d'un traitement thermique isotherme à 1200°C en MET. I : Sublimation de la surface, II : Formation d'une cristallite et coalescence avec les plus proches voisins, III : Croissance du grain, IV Déplacement du grain....	92
Figure 45 : Diffractogrammes des rayons X des lots de poudres BP_1_SHS traitées thermiquement pendant 1h	94
Figure 46 : Couche de graphite en surface d'un grain de BP après un traitement thermique en four graphite à 1150°C pendant 1h.....	94

Figure 47 : Clichés MEB (électrons secondaires) des lots de poudres issues de BP_1_SHS traités thermiquement pendant 1 heure : a) Poudre initiale ; b) Traitement à 1150°C ; c) Traitement à 1200°C ; d) Traitement à 1250°C.....	95
Figure 48 : Cliché MEB (électrons secondaires) d'une poudre de BP traitée thermiquement à 1150 °C pendant 1 heure, présentant des cavités à la surface des grains dans les régions délimitées par des rectangles jaunes	96
Figure 49 : Clichés MET des lots de poudres issues de BP_1_SHS traités thermiquement pendant 1 heure : a) Poudre initiale ; b) Traitement à 1150°C ; c) Bord du grain de la figure b ; d) Traitement à 1200°C ; e) Bord du grain de la figure d ; f) Traitement à 1250°C.....	97
Figure 50 : Évolution du degré d'avancement en fonction du temps de traitement thermique pour différentes isothermes, évolution déterminée à partir de lots de poudre issue de BP_1_SHS.	99
Figure 51 : Évolution du déplacement chimique du bore ^{11}B en fonction du degré d'avancement. Spectromètre 850MHz – fréquence de rotation de 30 kHz.....	100
Figure 52 : Évolution du déplacement chimique du phosphore ^{31}P en fonction du degré d'avancement. Spectromètre 300 MHz – fréquence de rotation de 10 kHz	102
Figure 53 : Variation locale de la composition élémentaire à la surface d'un grain en cours de fragmentation. a) Cliché STEM-HAADF du grain avec l'emplacement des 2 pointés EELS, b) Cartographie élémentaire (B, P et C), c) Spectre EELS associé au pointé 1, d) Spectre EELS associé au pointé 2	104
Figure 54 : Spectre de perte d'énergie des électrons (EELS) d'une zone délimitée correspondant au bord d'un grain en cours de fragmentation. a) Cliché MET du grain, b) Cliché HAADF du grain, c) Cartographies des phases	105
Figure 55 : Représentation schématique des différents modes de croissance : a) croissance à sens de développement interne, b) croissance isotrope, c) croissance anisotrope	106
Figure 56 : Croissance anisotrope de la phase B_{12}P_2	108
Figure 57 : Clichés MET de grains polycristallins observés dans un lot de poudre traitée à 1250 °C pendant 4h où $\alpha = 0,45$: a) Vue globale des grains divisés b) Vue agrandie d'un ensemble de grains divisés, c) Ensemble de grains polycristallins bien cristallisés.....	108
Figure 58 : Schéma du phénomène de coalescence.....	109
Figure 59 : Coalescence de grains de B_{12}P_2 . Grains issus d'un lot de poudre traitée à 1300 °C pendant 4h où $\alpha = 0,60$	110
Figure 60 : Croissance exagérée de grains de B_{12}P_2 dans des directions privilégiées observés dans un lot traité à 1300°C pendant 4h où $\alpha = 0,60$	110
Figure 61 : Évolution du degré d'avancement de plusieurs lots de poudre de BP_1_SHS traitée à 1300°C à différents temps de palier	114
Figure 62 : Courbes d'évolution du déplacement et de la pression de vide lors du frittage SPS de la poudre B_{12}P_2 _SHS sans palier de dégazage	118
Figure 63 : Comparaison de l'évolution de la pression de vide au sein de la chambre entre un essai SPS à « froid » et un essai SPS « à chaud »	119
Figure 64 : Exemple de cycle thermique en deux paliers pour le frittage SPS de B_{12}P_2	121
Figure 65 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de poudres issues de la mécanosynthèse et de la réaction SHS et pris à différents états du traitement SPS.	122
Figure 66 : Micrographies MEB des échantillons issus de la poudre de mécanosynthèse (B_{12}P_2 _MEC) frittés par SPS à différentes températures de frittage et après polissage puis révélation thermique	123

Figure 67 : Courbes de densification et de vitesse de densification pour un essai SPS d'un échantillon de mécanosynthèse fritté à 1725°C sous une contrainte appliquée de 100 MPa	124
Figure 68 : Microstructures observées par MEB des échantillons SHS ($B_{12}P_2$ _SHS) frittés par SPS à différentes températures de frittage et après révélation thermique	125
Figure 69 : Courbes de densification et de vitesse de densification pour un essai SPS d'un échantillon de SHS fritté à 1750°C sous une contrainte appliquée de 100 MPa	126
Figure 70 : Micrographies MEB mettant en évidence une différence de granulométrie entre les échantillons de mécanosynthèse (MEC) et SHS, après le palier intermédiaire de 1300 °C	127
Figure 71 : Évolution de la densité relative et de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage imposée pour des échantillons issus des voies SHS ($B_{12}P_2$ _SHS) et de mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC).....	128
Figure 72 : Cartes de frittage des échantillons frittés de SHS ($B_{12}P_2$ _SHS) et de mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC).....	129
Figure 73 : a) Évolution de la densité relative au cours du temps pour trois températures de palier (contrainte appliquée : 100 MPa) : 1475 °C, 1500 °C et 1525 °C. b) Détermination de l'énergie d'activation apparente pour les densités relatives de 75 %, 76 %, 77%, 78 %, 79 % et 80 %	132
Figure 74 : Détermination de l'exposant de contrainte n ($m=1/n$) par résolution numérique de l'Équation IV-7 au cours de l'essai de frittage à 1500 °C sous une contrainte appliquée de 100 MPa sur une plage de porosité comprise entre 0,19 et 0,23	133
Figure 75 : (a) et (b) : Fautes d'empilement suivant le plan (003) sur un grain de $B_{12}P_2$ issu de la poudre $B_{12}P_2$ _MEC.	135
Figure 76 : a) Fines macles (<i>nanotwinning</i>) observées par Kulnitskiy <i>et al.</i> suivant le plan (003) sur un grain de poudre de SHS, avec le cliché FFT (<i>Fast Fourier Transform</i>) correspondant, b) frontières entre les macles et la structure ordonnée [165].....	135
Figure 77 : Micrographies MET présentant des macles sur des grains d'un fritté SPS dense issu du procédé de mécanosynthèse.	136
Figure 78 : Micrographies MET montrant le déplacement des défauts sur deux grains d'un échantillon dense de mécanosynthèse : (a), (b) et (c) pour le premier grain, et (d) pour le deuxième grain.....	137
Figure 79 : Micrographie MET montrant quelques dislocations présentes sur des grains d'un échantillon dense de mécanosynthèse. Les flèches orange indiquent les dislocations.....	138
Figure 80 : Détermination de la dureté Vickers pour différentes charges (de 1 N à 10 N) sur des pièces denses (SHS et mécanosynthèse : MEC) après frittage SPS. Une image en microscopie optique d'une indentation réalisée à 5 N sur un échantillon dense de SHS est également présentée.	139
Figure 81 : Micrographie optique d'un essai de dureté Vickers réalisé à une charge de 10 N sur un échantillon ex-SHS. Observation d'affaissements au niveau des bords de l'empreinte.	140
Figure 82 : Représentation de la colonne SPS en coupe asymétrique et emplacements des résistances de contact électrique (RCE) et thermique (RCT).....	145
Figure 83 : Conductivité thermique et électrique en fonction de la température pour une pastille de $B_{12}P_2$ frittée par HP (adapté de [114])	148
Figure 84 : Instrumentation thermique du dispositif SPS permettant de mesurer la température à des points précis. Les positions des thermocouples sont indiquées par les lettres A, B, E et P.	149
Figure 85 : Évolution des températures acquises par les thermocouples lors d'un essai de frittage SPS en diamètre 20 mm à partir de la poudre $B_{12}P_2$ _SHS	150

Figure 86 : Évolution des températures acquises par les thermocouples lors d'un essai de frittage en diamètre 20 mm à partir d'un massif ($B_{12}P_2$ _SHS).....	150
Figure 87 : Résultat de la simulation numérique pour une géométrie de 20 mm de diamètre montrant le gradient de température sur une demi-section de la coupe transversale lors de la fin du palier de frittage (température de consigne = 1750 °C). La température est indiquée en Kelvin.....	153
Figure 88 : Résultat de la simulation pour une géométrie de 40 mm de diamètre et pour une géométrie de 40 mm, montrant le gradient de température sur une demi-section selon une coupe transversale lors de la fin du palier de frittage (température de consigne = 1750 °C). La température est indiquée en Kelvin.	153
Figure 89 : Résultat de la simulation pour une géométrie de 40 mm de diamètre, montrant le gradient de température sur une demi-section d'une coupe transversale. La température est indiquée en Kelvin. La température de consigne est de 1680°C.	154
Figure 90 : Cycle thermique SPS pour le frittage de pastille de diamètre 40 mm et d'épaisseur 7 mm	155
Figure 91 : Courbes de frittage pour un essai SPS à partir de la poudre $B_{12}P_2$ _MEC pour une géométrie de 40 mm avec une température de frittage imposée de 1680 °C. a) Évolution de la température, du vide et du déplacement. b) Évolution du déplacement et de la vitesse de retrait sur la partie anisotherme du frittage	156
Figure 92 : Schéma descriptif de l'évolution des ondes de compression après l'impact menant au phénomène d'écaillage	157
Figure 93 : Profil de vitesse matérielle de la face arrière d'un matériau	159
Figure 94 : Schéma de la configuration pour des essais de compression par impact de plaque..	160
Figure 95 : Plaque impactrice à surface ondulée (a) utilisée dans les essais d'écaillage sans choc par impact de plaque dont le schéma est présenté en (b).....	160
Figure 96 : Schéma du lanceur de gaz utilisé pour les essais d'impact de plaques.....	161
Figure 97 : Différentes vues du montage du lanceur à gaz	161
Figure 98 : Impacteur composé d'un sabot et de la plaque impactrice	161
Figure 99 : Mesure de la vitesse matérielle en face arrière lors d'un essai d'écaillage sans choc sur l'échantillon $B_{12}P_2$ _MEC_2_E avec une vitesse d'impact de 350,8 m/s	163
Figure 100 : Mesure de la vitesse matérielle en face arrière lors d'un essai de compression sur l'échantillon $B_{12}P_2$ _MEC_1_C avec une vitesse d'impact de 985,8 m/s	165
Figure 101 : Comparaison des valeurs de LEH de différentes céramiques [94,180,182,183]	166
Figure 102 : Diffractogramme des RX du lot de poudre SHS utilisé pour les essais de frittage en diamètre 40 mm.....	177
Figure 103 : Courbes de frittage pour un essai SPS à partir de la poudre $B_{12}P_2$ _SHS pour une géométrie de 40 mm avec une température de frittage imposée de 1680 °C. a) Évolution de la température, du vide et du déplacement. b) Évolution du déplacement et de la vitesse de retrait sur la partie anisotherme du frittage	178

Table des tableaux

Tableau 1 : Intensités des ions mesurées et normalisées par rapport à P^+ en spectrométrie de masse à haute température [21].....	29
Tableau 2 : Fonctions thermodynamiques de la vaporisation de BP [21].....	30
Tableau 3 : Données thermochimiques de $P(g)$, $P_2(g)$, $P_4(g)$ et BP issus de tables [22,23,25].....	31
Tableau 4 : Données thermochimiques des réactions de décomposition de BP en $B_{12}P_2$ [25].....	31
Tableau 5 : Optimisation des conditions de mécanosynthèse (précurseurs et cycles de broyage) pour l'obtention de poudre de BP (Mukhanov <i>et al.</i> [41]).....	40
Tableau 6 : Optimisation des conditions de mécanosynthèse (précurseurs et cycle de broyage) pour l'obtention de poudre de $B_{12}P_2$ (Mukhanov <i>et al.</i> [41]).....	40
Tableau 7 : Effet de la température et du débit gazeux des réactants sur les propriétés électriques de BP après croissance par épitaxie dans un système $B_2H_6-PH_3-H_2$ [29]	44
Tableau 8 : Conditions de synthèses et propriétés électriques	46
Tableau 9 : Propriétés mécaniques d'échantillons polycristallins et monocristallins de BP et $B_{12}P_2$	56
Tableau 10 : Bilan des caractérisations des lots BP_1_SHS, BP_2_SHS et BP_MEC	70
Tableau 11 : Bilan des caractérisations des lots $B_{12}P_2$ _SHS et $B_{12}P_2$ _MEC	73
Tableau 12 : Expressions de la réactance et du degré d'avancement pour des modèles de germination instantanée et croissance anisotrope à développement interne ayant pour étape limitante une réaction interne (modèles cylindrique et sphérique [144])	114
Tableau 13 : Propriétés mécaniques des massifs denses obtenus par SHS et mécanosynthèse (MEC), ainsi que des propriétés mécaniques d'un massif $B_{12}P_2$ obtenu par HP-HT [115] et de B_4C [116].....	140
Tableau 14 : Valeurs des résistances de contact électriques et thermiques	148
Tableau 15 : Valeurs des résistances de contact électriques et thermiques optimisées et coefficients du PID	152
Tableau 16 : Détermination de C_L des échantillons pour les essais d'impact de plaque à partir de E , G , B , ν et de la porosité θ mesurée par poussée d'Archimède	163
Tableau 17 : Détermination de la résistance d'écaillage à partir de ΔV_{pb} et de la célérité longitudinale C_L sur les échantillons $B_{12}P_2$ _MEC_1_E et $B_{12}P_2$ _MEC_2_E	164
Tableau 18 : Détermination de la LEH à partir de la vitesse V_{LEH} et des impédances mécaniques du $B_{12}P_2$ et du saphir, après un essai de compression sur les échantillons $B_{12}P_2$ _MEC_1_E et $B_{12}P_2$ _MEC_2_E	165

Table des abréviations

at. %	Pourcentage atomique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DOP	<i>Depth Of Penetration</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark-Field Imaging</i>
HP	<i>Hot Pressing</i>
HP-HT	Haute Pression – Haute Température
LEH	Limite d'Élasticité d'Hugoniot
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEC	Mécanosynthèse
MET	Microscope Électronique à Transmission
MSR	<i>Mechanically-induced Self-propagating Reaction</i>
MTC	Matériaux Transparents Conducteurs
PBR	<i>Pilling Bedworth Ratio</i>
PID	Proportionnelle, Intégrale et Dérivée
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
SOI	<i>Silicon On Insulator</i>
SHS	<i>Self-propagating High-temperature Synthesis</i>
RCE	Résistances de Contact Électrique
RCT	Résistances de Contact Thermique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
wt. %	Pourcentage massique

Introduction générale

Les phosphures de bore, découverts vers la fin du XIX^e siècle par A. Besson et H. Moissan, appartiennent au système bore-phosphore, peu exploré et faiblement documenté dans la littérature [1–4]. La première phase identifiée dans ce système, le phosphure de bore de stœchiométrie BP, a été synthétisée en 1891. Toutefois, les études initiales se sont limitées à quelques caractérisations sommaires, laissant de nombreuses questions ouvertes sur ses propriétés intrinsèques. Toujours en 1891, des essais de traitement thermique ont montré que cette phase est stable jusqu'à environ 1000 °C. Au-delà de cette température elle se décompose avec un dégagement de phosphore gazeux en une phase appauvrie en phosphore, plus stable à haute température.

Ce n'est que dans les années 1960-1970 que les travaux de Moissan et Besson ont conduit à une meilleure caractérisation de la phase BP et à l'identification de son produit de décomposition thermique : le sous-phosphure de bore $B_{12}P_2$. Ces études ont permis de proposer une réaction de décomposition, montrant qu'au-delà d'une température critique, BP se transforme en $B_{12}P_2$ tout en libérant du phosphore gazeux. Bien que des données expérimentales aient été obtenues à propos de la température de décomposition et de la phase résultante, les mécanismes précis de cette transformation, ainsi que les phénomènes (micro-)structuraux associés, restent à élucider. Cette compréhension est essentielle, non seulement pour optimiser les procédés de synthèse souvent réalisés à haute température, mais aussi pour maîtriser les défis liés au frittage de BP, où les dégagements gazeux et les changements de phase impactent directement la densification.

Contrairement au carbure de bore (B_4C) ou au diborure de zirconium (ZrB_2), les phosphures de bore ont été beaucoup moins étudiés. Cette lacune s'explique en grande partie par les difficultés techniques de leurs synthèses. Des procédés complexes, des durées prolongées, de faibles rendements (quelques milligrammes seulement) et l'utilisation de réactifs toxiques et dangereux freinent leur développement à l'échelle industrielle.

Malgré ces contraintes, les phosphures de bore suscitent un intérêt croissant notamment grâce à leurs propriétés remarquables, tant sur le plan mécanique, avec une dureté et une ténacité élevée, que pour leurs propriétés semi-conductrices. En particulier, leurs faibles masses volumiques combinées à leur dureté exceptionnelle en font des candidats prometteurs pour le développement de céramiques légères balistiques. Toutefois, pour exploiter pleinement ce potentiel, il reste essentiel de surmonter les défis liés à leur synthèse et leur mise en forme.

Récemment, des avancées dans les méthodes de synthèse, comme la magnésiothermie *via* la synthèse autopropagée ou la mécanosynthèse, ont permis d'améliorer les rendements, de raccourcir les temps de traitement, de limiter l'utilisation de réactifs dangereux, rendant ainsi possible une production à plus grande échelle. Ces progrès ouvrent également de nouvelles perspectives pour explorer les mécanismes de décomposition thermique et les procédés d'élaboration de massifs denses de phosphures de bore, notamment par frittage.

Dans ce contexte, cette thèse vise à se concentrer sur les mécanismes de transformation de phases de BP en $B_{12}P_2$, la mise en forme et la densification par frittage SPS de compacts granulaires et l'étude des mécanismes de densification. Par ailleurs, ces travaux s'inscrivent dans une perspective de développement de céramiques légères pour des applications en protections balistiques, où l'élaboration d'échantillons denses permettra d'estimer leurs performances dans ce contexte applicatif.

Chapitre I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, un état de l'art sur le système bore-phosphore sera établi, couvrant les principales découvertes, la description des méthodes de synthèse existantes, ainsi que la caractérisation des propriétés thermodynamiques, électriques et mécaniques des phases correspondantes. Les domaines d'application potentiels de ces phases seront également explorés. Une attention particulière sera portée aux phases BP et $B_{12}P_2$, identifiées comme des candidates prometteuses pour des applications en protections balistiques, et leurs caractéristiques requises pour ces applications spécifiques seront décrites. Cette revue bibliographique permettra de démontrer en quoi le développement de nouvelles méthodes de synthèse adaptées à la production en grande quantité de poudres de BP et $B_{12}P_2$ peut répondre aux besoins identifiés.

I.2. Les composés définis du système bore-phosphore

À ce jour, le système bore-phosphore est un système peu étudié dans la littérature. En effet, il n'existe actuellement aucun diagramme de phases complet. Néanmoins, deux phases stables ont été identifiées et caractérisées dans ce système à savoir le phosphore de bore (BP) et le sous-phosphore de bore ($B_{12}P_2$). Cette première partie sera donc dédiée à la présentation de ces deux phases en revenant à leurs découvertes respectives puis à leurs caractéristiques structurales.

I.2.1. Découverte du phosphore de bore - BP

La première fois que le composé "*phosphore de bore*" et sa synthèse ont été mentionnés dans la littérature remontent à 1891, dans un échange de notes entre Besson et Moissan consigné dans les comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de juillet-août 1891[1–4]. Ce nouveau composé a été historiquement obtenu selon deux méthodes distinctes. La première méthode consiste à faire réagir du tribromure de bore (BBr_3) ou du trichlorure de bore (BCl_3) avec de la phosphine (PH_3) dans un courant d'hydrogène ou de dioxyde de carbone chauffé à 300 °C (méthode proposée par Besson) [3,4]. La deuxième méthode implique la réaction du triiodure de bore (BI_3) avec du phosphore réduit dans une solution de disulfure de carbone (CS_2), suivie d'un chauffage à 500 °C (méthode proposée par Moissan) [1,2]. Peu d'informations sont données dans ce premier article sur ce composé à l'exception de sa stœchiométrie qui semble être proche de BP.

La caractérisation structurale de cette phase a été principalement menée à la moitié du XX^e siècle. Dans un premier temps, en 1957, Popper et Ingles [5] ont synthétisé de la phase BP par interaction directe entre du phosphore rouge (P_4) et du bore amorphe à 1100°C, puis

l'ont analysé par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes ainsi obtenus correspondent à une structure cubique de type zinc-blende cristallisant dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ où le bore occupe la moitié des sites tétraédriques et le phosphore les sommets et les milieux des faces comme illustré à la Figure 1. Cette étude donne un paramètre de maille de 4,57 Å. On trouve cette phase associée à des impuretés de carbure de tungstène provenant du mortier, illustrant le côté abrasif du composé BP. Dans un deuxième temps, en 1958, Perri *et al.* [6] affineront les résultats et fourniront le premier diagramme de diffraction de rayons X sur poudre donnant le paramètre de maille de référence (*i.e.* $a = 4,538$ Å), encore utilisé de nos jours. En 2021, Kulnitskiy *et al.* ont découvert, par microscopie électronique en transmission, une nouvelle phase allotropique du phosphure de bore, de structure rhomboédrique [7]. Les informations sur cette phase sont limitées, toutefois elle a été observée localement sur des grains de la phase BP de structure cristalline cubique ayant probablement été le siège de défauts d'empilement lors de la synthèse. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) suggèrent que cette phase pourrait cristalliser dans le groupe d'espace $R3m$ avec des paramètres de maille $a = 3,2174$ Å et $c = 7,8660$ Å [8]. Par ailleurs, les auteurs mentionnent une autre phase allotropique du BP, de type wurtzite, caractérisée par des paramètres de maille $a = 3,1946$ Å et $c = 5,2970$ Å, et appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$, notée w-BP [7,8]. Cette phase pourrait également se manifester localement dans des zones présentant des fautes d'empilement. La synthèse de la phase BP par combustion auto-propagée (décrite dans la section I.3.3.2) mène à de forts gradients thermiques locaux soumettant les grains à de fortes contraintes internes qui peuvent entraîner des déformations du réseau cubique et, ainsi, favoriser l'apparition de ces phases distinctes.

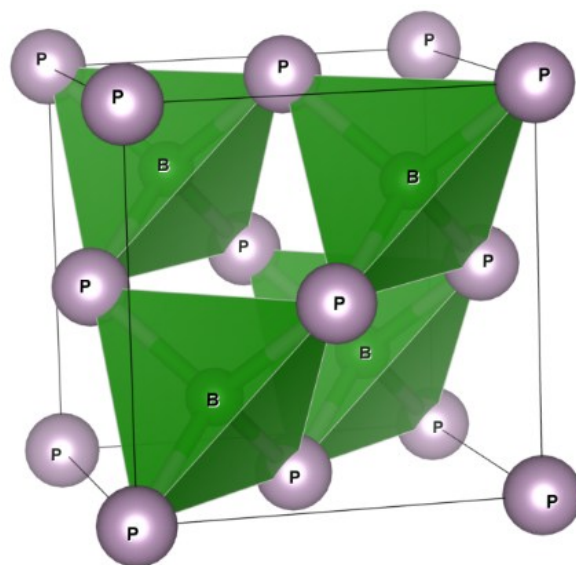


Figure 1 : Maille cristalline du phosphure de bore cubique BP

I.2.2. Découverte du sous-phosphure de bore $B_{12}P_2$

Parallèlement à la découverte de la phase BP en 1891 par Besson et Moissan [1,2,4], les premiers échantillons de poudre de BP ont été placés dans une atmosphère réductrice d'hydrogène à des températures supérieures à 1000°C [1–3]. Une exposition prolongée pendant plusieurs heures a conduit à une décomposition thermique du composé, entraînant la formation d'une phase appauvrie en phosphore, accompagnée d'un dégagement progressif de phosphore gazeux. Cette nouvelle phase s'est révélée thermodynamiquement plus stable que BP. Les premières analyses élémentaires ont suggéré une formule possible de B_5P_3 . Cependant, ces expériences ont été peu documentées et n'ont pas été reproduites par Moissan ou Besson pour fournir des informations supplémentaires.

Pour avoir plus d'informations sur ce nouveau composé, il faut attendre la fin des années 50 avec l'étude de Williams et Ruehrwein [9]. À partir d'une poudre de BP et en la chauffant sous un vide de 150 Pa à 1100°C, un résidu gris clair a été obtenu. Les analyses chimiques et thermogravimétriques sur ce résidu leur ont permis d'identifier une nouvelle phase de stœchiométrie $B_{12}P_2$.

En 1961, Matkovich [10] a proposé de poursuivre la caractérisation de cette phase en favorisant la décomposition thermique de la phase BP dans un creuset en graphite sous atmosphère inerte, dans une plage de température allant de 1400 à 1700°C. En réalisant une analyse DRX sur les cristaux obtenus, la structure cristalline semblait correspondre à une structure rhomboédrique du groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec des paramètres de maille $a = 5,984 \text{ \AA}$ et $c = 11,850 \text{ \AA}$. Cependant, en tentant de faire concorder la signature de la phase obtenue par DRX, la perte de masse lors de la décomposition, et l'analyse chimique, le produit de décomposition semblait non plus correspondre à $B_{12}P_2$ mais à $B_{13}P_2$, ce qui représente une légère différence par rapport à la stœchiométrie obtenue par Williams et Ruehrwein [9]. Plusieurs études, dont celles de Spinar *et al.* [11] ainsi que Takigawa *et al.* [12] soutiennent une stœchiométrie de type $B_{13}P_2$ avec notamment la concordance entre masses volumiques mesurées et celles déterminées par les analyses DRX de Matkovich [10]

En 1965, Economy *et al.* [13] ont avancé l'idée que les phases $B_{13}P_2$ et $B_{12}P_2$ coexistaient. Ils ont démontré que $B_{13}P_2$ pouvait être obtenu par une décomposition lente (plusieurs jours) de BP. La phase $B_{13}P_2$ supposerait la présence d'atomes de bore entre les deux atomes de phosphore, formant un enchaînement de liaisons de type P-B-P.

En 1967, Burmeister et Greene [14] ont synthétisé des cristaux de sous-phosphure de bore en utilisant des réactifs de très haute pureté dont les voies de synthèse seront détaillées en section I.3. À partir de ces cristaux de haute pureté, des analyses chimiques en voie humide ont permis de déterminer précisément le pourcentage massique de phosphore à savoir

$32,4 \pm 0,5 \%$, soit très proche du pourcentage attendu pour la stœchiométrie $B_{12}P_2$ (32,6 wt.% de P pour $B_{12}P_2$ contre 30,56 w.% pour $B_{13}P_2$). Les auteurs ont proposé une explication concernant le léger écart observé par rapport à la détermination de la stœchiométrie. Les études précédentes, sous-tendant la formation d'une phase de stœchiométrie $B_{13}P_2$, ont déterminé la stœchiométrie de cette phase à partir d'analyses chimiques ainsi qu'en comparant la masse volumique mesurée expérimentalement avec celle calculée sur la base des paramètres de maille de la phase $B_{13}P_2$, soit $2,76 \text{ g.cm}^{-3}$ (contre $2,59 \text{ g.cm}^{-3}$ pour $B_{12}P_2$). Une hypothèse pour expliquer cette différence de masse volumique serait liée à la pureté de la poudre, notamment par l'utilisation de réactants moins purs et la présence d'inclusions de BP, augmentant ainsi la masse volumique mesurée et influençant la quantification du phosphore par analyse chimique.

En 1974, Amberger et Rauh [15] ont synthétisé du sous-phosphure de bore par réduction gazeuse de tribromure de bore et de phosphore (BBr_3 et PBr_3). Ils ont montré que le modèle d'une phase $B_{13}P_2$ n'est pas en adéquation avec leurs résultats. En effet, leurs résultats laissent présager que l'environnement atomique d'un phosphore est constitué d'un atome de phosphore et de trois atomes de bore. Ce modèle n'est pas en accord avec l'hypothèse d'une liaison P-B-P, mais est en phase avec celle de l'apparition d'un composé $B_{12}P_2$ en considérant une structure rhomboédrique composée d'icosaèdres de bores B_{12} et de chaînes P-P inter icosaédriques (voir Figure 2).

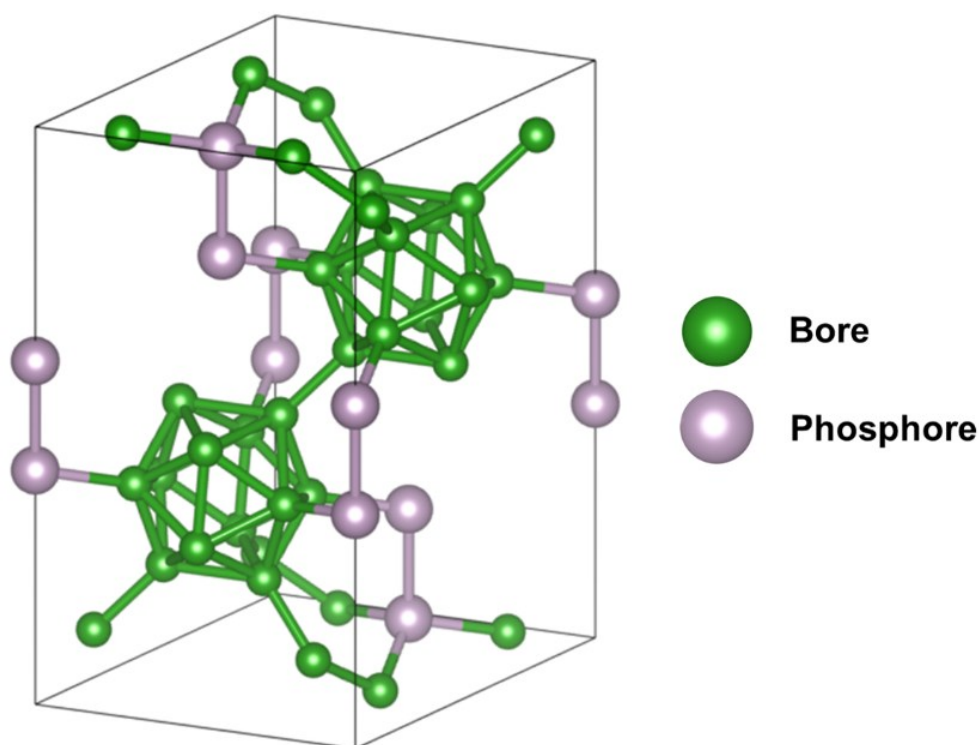


Figure 2 : Maille cristallin du sous-phosphure de bore $B_{12}P_2$

En 2004, Liu *et al.* [16] ont apporté une confirmation supplémentaire en utilisant la fluorescence X sur une poudre de sous-phosphure de bore. Dans cette étude, la spectroscopie de fluorescence X a été réalisée en utilisant la raie $K\beta$ du phosphore sur une poudre de sous-phosphure de bore. Les spectres expérimentaux obtenus ont été comparés à des spectres calculés à l'aide d'une méthode semi-empirique (MNDO : *Modified Neglect of Diatomic Overlap*), correspondant à des modèles de clusters moléculaires typiques de l'arrangement inter-icosaédrique supposé pour les composés $B_{12}P_2$ ou $B_{13}P_2$. Deux des clusters, B_6P_2 et B_7P_2 , dont les représentations sont illustrées en Figure 3, montrent les liaisons P-B-P et P-P en tenant compte des atomes voisins. Pour les différents modèles calculés, il est possible de faire varier les distances inter-réticulaires $r(P-P)$ et $r(P-B)$ pour faire correspondre le spectre calculé au spectre expérimental. Après optimisation des paramètres, le cluster B_6P_2 a montré une bonne concordance avec les données expérimentales, contrairement au modèle B_7P_2 , dont les spectres n'étaient pas compatibles avec les résultats expérimentaux. Ainsi, l'arrangement atomique inter-icosahédre semble d'avantage plaider pour une structure de type $B_{12}P_2$.

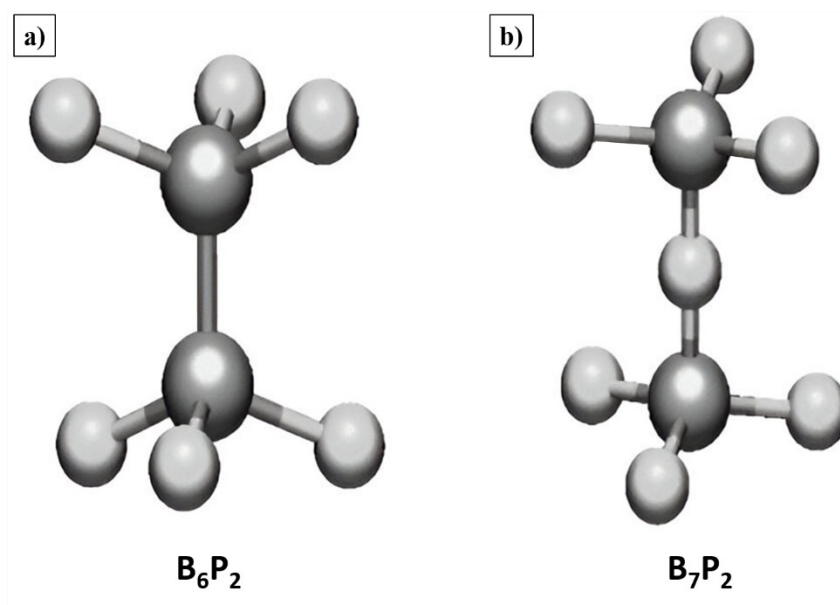


Figure 3 : Modèles de clusters moléculaires utilisés par Liu *et al.* [16]. a) Cluster B_6P_2 présent dans une structure $B_{12}P_2$, b) cluster B_7P_2 présent dans une structure $B_{13}P_2$.

I.2.3. Détermination de la réaction de décomposition et des propriétés thermochimiques

Lors de la découverte de BP et de $B_{12}P_2$, il a été observé que BP se décomposait thermiquement sous atmosphère inerte ou sous vide vers 1150 °C en $B_{12}P_2$. Passer d'une phase BP contenant autant de bore que de phosphore à une phase $B_{12}P_2$ qui contient plus de bore que de phosphore signifie qu'il y a un déficit de phosphore lors du changement de phase. Ce déficit pourrait donc être attribué à un départ de phosphore. Le phosphore existe sous une grande variété de formes allotropiques solides, qui peuvent être regroupées en trois familles

présentées en Figure 4, dont toutes les autres formes connues sont dérivées : le phosphore blanc, le phosphore noir et le phosphore rouge [17]. Lorsqu'elles atteignent leur point de fusion (44,1°C pour la famille des phosphores blancs, 600°C pour les familles des phosphores rouges et noirs), toutes les formes allotropiques du phosphore conduisent à un liquide composé de molécules de P₄. Ce liquide, lorsqu'il est chauffé au-delà de 280 °C, s'évapore sous forme de P₄ gazeux. Ainsi, pour toutes les formes allotropiques du phosphore, une température excédant 600 °C (point de fusion des phosphores rouges et noirs) conduit nécessairement à un passage vers l'état gazeux P₄.

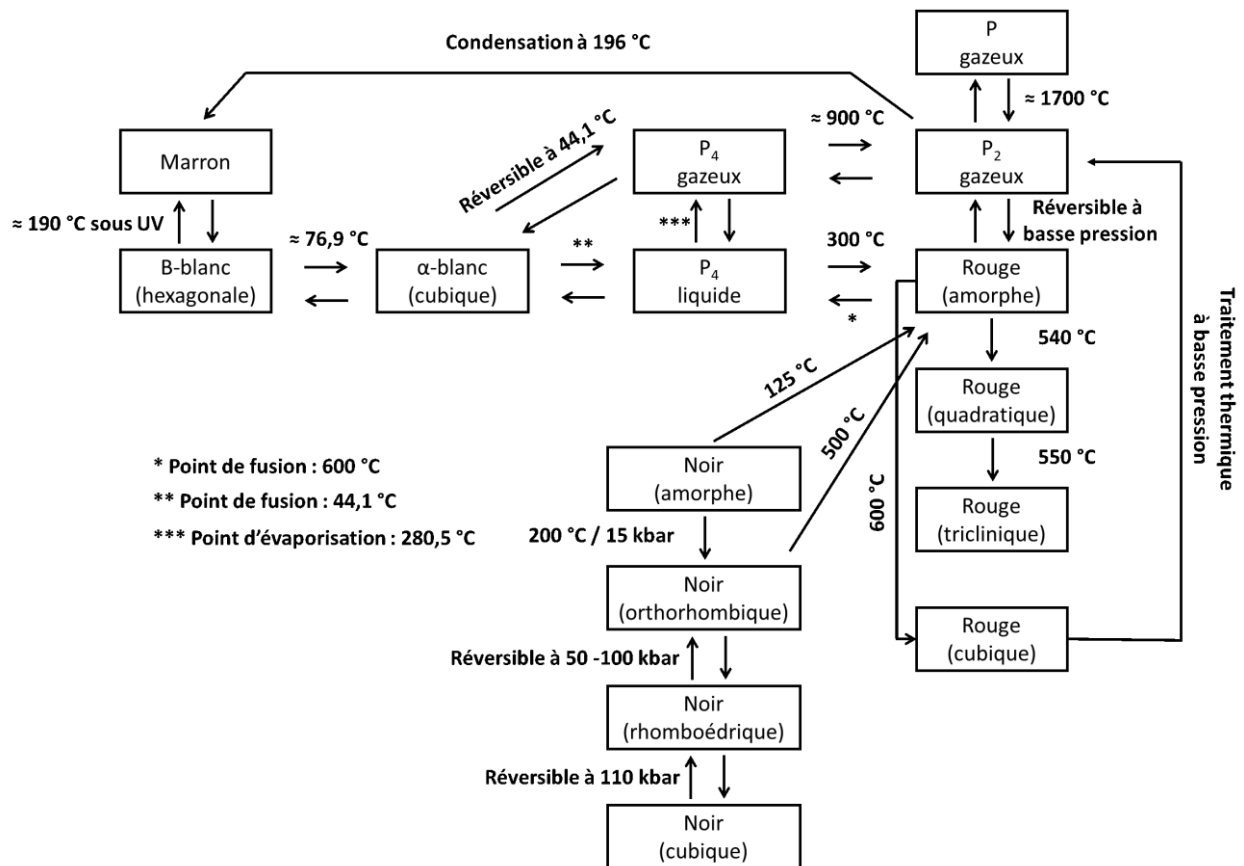


Figure 4 : Phases allotropiques du phosphore (adaptée de [18])

À 825°C, P₄ gazeux est en équilibre avec la forme P₂ et, à des températures plus élevées ou basse pression (Équation I-1), l'équilibre se rompt allant vers une dissociation de P₄ en P₂ [17–20]. De plus, pour des températures bien plus importantes, au-dessus de 1700 °C, P₂ se dissocie en phosphore monoatomique (P) (Équation I-2)[18].



Ainsi, peu importe la forme allotropique de phosphore étudiée, pour des températures supérieures à 825 °C, le phosphore sera à l'état gazeux, soit sous la forme P₄, P₂ ou P.

Dans le cas de la décomposition thermique de BP, la température est généralement supérieure à 1100 °C. Par conséquent, la forme allotropique du phosphore, libéré sous la forme gazeuse, pour assurer le déficit de phosphore lors du changement de phase est P₄ et/ou P₂. En 1975, Alikhanyan *et al.* [21] ont réalisé des essais de spectrométrie de masse à haute température en utilisant des cellules d'effusion de Knudsen. Cette méthodologie a permis ainsi d'étudier la décomposition du BP à des températures avoisinant les 1100°C et de déterminer les ions présents en phase vapeur ainsi que les conditions d'équilibre entre BP / B₁₂P₂ et la phase vapeur. Les résultats ont montré la présence principale des ions P⁺, P₂⁺, et P₄⁺ dans la phase vapeur, avec des traces de B, BO⁺, BO₂⁺, et B₂O₂⁺, probablement dues à une contamination par B₂O₃ dans la poudre initiale. En normalisant par rapport à l'intensité des ions P⁺ mesurée, les intensités des ions présents en phase vapeur sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Intensités des ions mesurées et normalisées par rapport à P⁺ en spectrométrie de masse à haute température [21]

Ions	P ⁺	P ₂ ⁺	P ₄ ⁺	B ⁺	BO ⁺	B ₂ O ₂ ⁺
Intensité (u. a.)	100	580	0,04	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01

Cette analyse a révélé que la phase gazeuse en équilibre lors de la décomposition est principalement constituée de molécules de P₂, avec une faible quantité de molécules de P₄ et de P. À la température de décomposition, la dissociation des molécules de P₄ en P₂ est presque complète, tandis que l'équilibre de dissociation des molécules de P₂ en P n'est pas atteint. En connaissant la composition de la phase vapeur, plusieurs réactions de décomposition ont pu être proposées et les grandeurs thermodynamiques correspondantes ont pu être déterminées :



Tableau 2 : Fonctions thermodynamiques de la vaporisation de BP [21]

Réactions	$\Delta H^\circ_{(T)}$ (kJ/mole)	ΔS° (J/(mol·K))	Température (°C)
$P_4 = 2P_2$	$225,9 \pm 8,4$	150,6	1040
	$213,4 \pm 16,7$	142,3	1030-1150
$\frac{12}{5}BP = \frac{1}{5}B_{12}P_2 + P_{2(g)}$	$447,7 \pm 8,4$	234,3	880-1130
$\frac{24}{5}BP = \frac{2}{5}B_{12}P_2 + P_{4(g)}$	$677,8 \pm 8,4$	326,4	1060-1150
$\frac{6}{5}BP = \frac{1}{10}B_{12}P_2 + P_{(g)}$	$466,5 \pm 16,7$	175,7	800-1130

En prenant en compte les fonctions thermodynamiques ainsi que les intensités des ions mesurées en phase vapeur, il apparaît que ces réactions peuvent se produire simultanément à l'équilibre. Cependant, les données suggèrent que P_4 formé lors de la réaction donnée en Équation I-5 se dissocie directement en P_2 , pouvant expliquer les faibles intensités mesurées.

Pour décrire la stabilité thermique du système bore-phosphore, il est nécessaire de considérer les propriétés thermodynamiques de cinq composés impliqués dans la décomposition : BP, $B_{12}P_2$, P, P_2 et P_4 . Concernant BP, P, P_2 et P_4 , la littérature fournit des tables de données qui permettent d'accéder directement aux valeurs des fonctions thermodynamiques [45][46], telles que l'enthalpie standard de formation, l'entropie standard et la capacité calorifique molaire. Les capacités calorifiques molaires peuvent être définies par le polynôme présenté en Équation I-7 :

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2} + D \cdot T^2 + E \cdot T^{-3} + F \cdot T^{-0.5} \quad \text{Équation I-7}$$

Les données thermochimiques issues des tables sont données dans le Tableau 3 et permettent d'estimer l'enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ(298)$), l'entropie standard ($S^\circ(298)$) et la capacité calorifique à pression constante de BP (C_p). Les valeurs calculées de C_p sont en adéquation avec celles mesurées par calorimétrie différentielle à balayage sur un monocristal de BP [24] (voir Figure 5).

Tableau 3 : Données thermochimiques de P(g), P₂(g), P₄(g) et BP issus de tables [22,23,25]

Composé	$\Delta_f H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	S° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	A	B.10 ⁻²	C.10 ⁵	D.10 ⁻⁶	E	F.10 ²
P(g)	316,4	163,2	20,8	-	-	-	-	-
P ₂ (g)	143,7	218,2	56,7	-0,9	1,9	2,2	-	-420,0
P ₄ (g)	58,9	280,0	105,4	-1,03	-6,3	2,4	-	-487,0
BP	-115,5	26,9	22,0	2,8	-	-	-	-

À partir de ces données, Kelder *et al.* ont calculé $\Delta_f H^\circ$, S° et Cp de B₁₂P₂ de chaque réaction définie par Alikhanyan *et al.*. Les valeurs calculées sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Données thermochimiques des réactions de décomposition de BP en B₁₂P₂ [25]

Réactions	$\Delta_f H^\circ(B_{12}P_2)$ kJ.mol ⁻¹	$S^\circ(B_{12}P_2)$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	A	B.10 ⁻²
$\frac{12}{5}BP = \frac{1}{5}B_{12}P_2 + P_{2(g)}$	115,1	452,2	56,4	33,5
$\frac{24}{5}BP = \frac{2}{5}B_{12}P_2 + P_{4(g)}$	138,4	425,0	84,0	33,2
$\frac{6}{5}BP = \frac{1}{10}B_{12}P_2 + P_{(g)}$	160,3	463,8	64,48	32,2

Sur la base de ces données, Kelder *et al.* proposent deux approches. La première consiste à prendre la moyenne des données thermochimiques de B₁₂P₂ pour chaque réaction de décomposition, ce qui donne : $\Delta_f H^\circ(B_{12}P_2) = 140 \pm 20$ kJ.mol⁻¹, $S^\circ(B_{12}P_2) = 440 \pm 20$ J.mol⁻¹.K⁻¹, et $C_p(B_{12}P_2) = 68,8 \pm 14 + (0,330 \pm 0,006).T$ J.mol⁻¹.K⁻¹. La seconde approche considère que la formation de P₂ est majoritaire par rapport à P ou P₄, et que l'équation I.9 prédomine. Cela conduit aux valeurs suivantes : $\Delta_f H^\circ(B_{12}P_2) = 138,4 \pm 2,8$ kJ.mol⁻¹, $S^\circ(B_{12}P_2) = 425 \pm 10$ J.mol⁻¹.K⁻¹, et $C_p(B_{12}P_2) = 84,0 \pm 1,8 + (0,332 \pm 0,008).T$ J.mol⁻¹.K⁻¹. En comparant les deux polynômes de Cp à des mesures réalisées par calorimétrie différentielle à balayage sur un wafer polycristallin de B₁₂P₂ présenté en Figure 5, la deuxième approche semble être plus en accord avec les données expérimentales que la première.

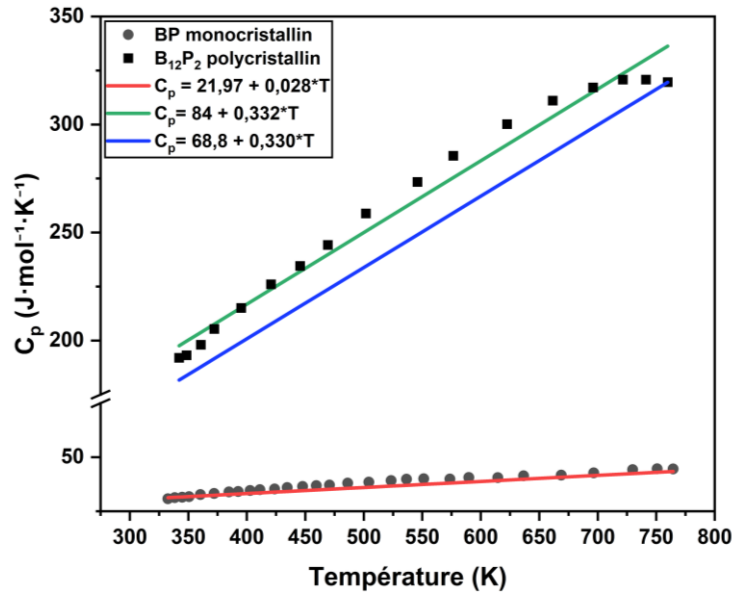


Figure 5 : Capacité calorifique molaire mesurée sur un échantillon de BP monocrystallin [24] et de $B_{12}P_2$ polycrystallin [26], et comparée aux formules de C_p données par Kelder *et al.* [25]

À présent, lors de la synthèse de poudre de BP, la maîtrise de la réaction de décomposition devient essentielle, car la température de synthèse se situe généralement entre 600 et 1000 °C. La principale difficulté réside dans l'instabilité du phosphore, entraînant une perte progressive de cet élément à des températures comprises entre 1000 et 1200 °C. Pour limiter cette décomposition, que ce soit pendant la synthèse ou lors d'un traitement thermique du BP, deux approches peuvent être envisagées : un contrôle rigoureux de la température pour rester en deçà du seuil critique ou l'utilisation d'une atmosphère enrichie en phosphore afin de saturer le milieu et ainsi minimiser la perte de phosphore. Ces stratégies sont donc essentielles pour garantir une synthèse maîtrisée de la poudre de BP et seront détaillées dans la section suivante.

I.3. Voies de synthèse

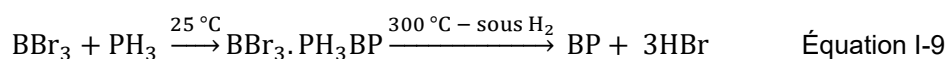
Cette section présente une revue chronologique des principales voies de synthèse de BP et de $B_{12}P_2$. Les premières méthodes de synthèse reposaient sur des réactifs coûteux et potentiellement dangereux, impliquant de longues durées de traitement pour obtenir des quantités très limitées (quelques milligrammes) de matériau. Avec les premières études de propriétés électriques et thermiques, présentées en section I.4, la recherche s'est surtout orientée vers le développement de couches minces, adaptées aux applications semi-conductrices. Cependant, bien que la dureté élevée de BP et de $B_{12}P_2$ ait été reconnue, ces premières méthodes de synthèse ne permettaient pas d'obtenir des quantités suffisantes de poudre pour envisager la fabrication de pièces de grandes dimensions, nécessaires à l'évaluation exhaustive de leurs propriétés mécaniques.

Dans les années 2010, une avancée majeure a été réalisée grâce à la magnésiothermie. En effet, cette méthode de synthèse a permis d'obtenir des poudres de BP et de B₁₂P₂ en quantités significatives. Cette méthode s'appuie sur des réactifs plus abordables et moins nocifs, et elle est bien plus rapide, ce qui en fait aujourd'hui la technique privilégiée pour la production de poudres de haute pureté.

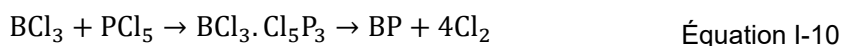
Cette section sera donc structurée en trois parties : i) la première aborde les méthodes initiales qui ont permis les premières caractérisations des cristaux de BP et de B₁₂P₂ ; ii) la deuxième partie est consacrée aux techniques de synthèse des couches minces, domaine le plus étudié pour les applications semi-conductrices du BP ; iii) enfin, la troisième partie explore les récentes méthodes de synthèse par magnésiothermie, actuellement la plus adaptée pour obtenir rapidement de grandes quantités de poudre de haute pureté.

I.3.1. Premières voies de synthèse

Les premières synthèses de BP (évoquées dans la section I.2.1) remontent à 1891 avec deux voies qui ont été proposées par Moissan et Besson, dont les réactions ont été reportées en Équation I-8 (méthode de Moissan) et Équation I-9 (méthode de Besson) [1,2,4]. Bien que l'utilisation du triiodure de bore pour la synthèse de BP n'ait pas été largement adoptée historiquement, la méthode de Besson, quant à elle, a été reprise et optimisée, notamment par Williams *et al.* en 1960, et sera abordée ultérieurement [9].

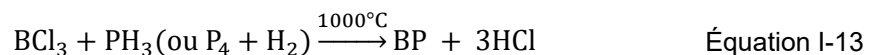


En 1959, une autre voie de synthèse est proposée par Vickery [27] par dissociation thermique en tube scellé à 300 °C du composé (BCl₃.P₃Cl₅). Ce dernier composé a été obtenu préalablement par chauffage à reflux de trichlorure de bore (BCl₃) et du pentachlorure de phosphore (PCl₅) (Équation I-10). Un dépôt obtenu sur la paroi du tube puis caractérisé par analyse chimique et DRX, a été identifié comme appartenant à la phase BP.



En 1960, Williams *et al.* [9] ont proposé trois nouvelles réactions de synthèse en tube scellé de silice, en utilisant soit des éléments purs (bore amorphe et phosphore rouge P₄), soit du trichlorure de bore (BCl₃) réagissant avec un phosphore métallique ou de la phosphine (PH₃). Pour la première réaction (Équation I-11), le bore et le phosphore ont été placés à chaque extrémité du tube. L'extrémité contenant le bore a été chauffée entre 1000 et 1100°C. L'autre extrémité a été placée dans un four séparé pour contrôler la pression de vapeur du

phosphore afin d'obtenir la stœchiométrie voulue, correspondant au ratio B/P ≈ 1 . Cependant, cette réaction est très lente, prenant plusieurs jours pour être achevée. Pour la deuxième réaction (Équation I-12), le phosphore métallique (AlP) a été mis en contact direct avec BCl_3 et chauffé à 975°C , produisant les composés souhaités, mais généralement contaminés par de l'alumine présent initialement dans la poudre de AlP (5 à 10 %). Pour la dernière réaction (Équation I-13), deux méthodes ont été proposées : i) la première en mélangeant les gaz BCl_3 et PH_3 , ii) et la seconde en utilisant du phosphore rouge sous flux d'hydrogène et de BCl_3 , ce qui mène à la formation de PH_3 par la réaction entre P_4 et H_2 , puis à la formation de BP et d'acide chlorhydrique (HCl) lorsque le tube est chauffé à 1000°C . Le produit BP obtenu, sous la forme de dépôt sur le tube, est généralement de couleur noire. Néanmoins selon les essais, des films rouges translucides peuvent être formés montrant que des impuretés, probablement des réactifs initiaux, subsistent après synthèse.



I.3.2. Synthèse de couche mince : élaboration de semi-conducteur III-V

Au début des années 70, Chu réalise une étude sur la synthèse et la croissance épitaxiale de cristaux de BP par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*) sur des substrats en carbure de silicium (SiC) chauffés par induction dans un tube de silice entre 850 et 1150°C . Un schéma du dispositif de CVD utilisé dans ce travail est donné en Figure 6

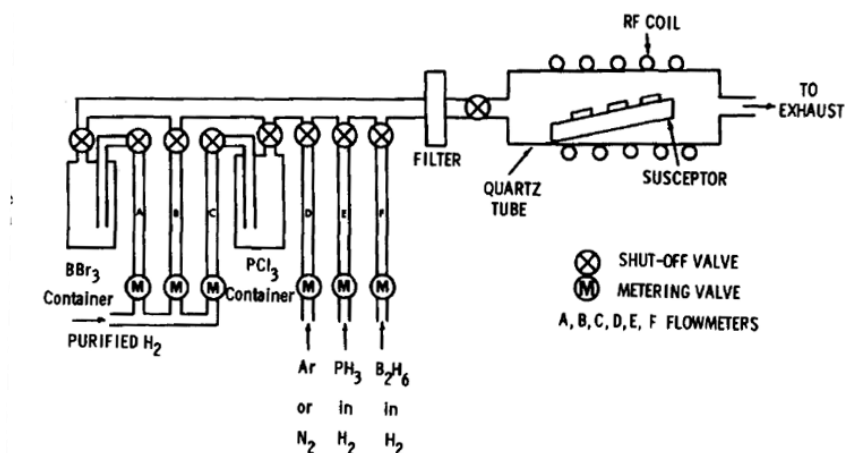


Figure 6 : Schéma de fonctionnement du bâti CVD pour la synthèse de couches minces de BP ou de B_{12}P_2 utilisant soit le mélange réactif $\text{BBr}_3\text{-PH}_3\text{-H}_2$ soit le système $\text{B}_2\text{H}_6\text{-PH}_3\text{-H}_2$ [28]

Deux voies de synthèse ont été étudiées. La première utilise un mélange de bromure de bore BBr_3 et de trichlorure de phosphore (PCl_3) en tant qu'agent de transport gazeux dans une atmosphère d'hydrogène tandis que la deuxième repose sur un mélange d'hydrogène, de diborane B_2H_6 et de phosphine PH_3 . Cette étude marque l'utilisation pour la première fois d'hydrures permettant de diminuer la température de synthèse, où les dépôts peuvent être réalisés à des températures inférieures à 900°C contre environ $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ pour les halogénures à cause d'une plus grande stabilité thermique. Cette étude, en lien avec l'émergence de nouvelles techniques de dépôt par voie gazeuse, va permettre par la suite d'introduire de nouvelles voies de synthèse destinées à l'élaboration de couches minces utilisant principalement des hydrures et des halogénures.

En 1974, Shohno *et al.* [29], ont approfondi les conditions de synthèse du système $\text{B}_2\text{H}_6\text{--PH}_3\text{--H}_2$ en travaillant cette fois-ci sur un substrat en silicium. Dans ces conditions, en fonction des débits de réactants, dont en particulier PH_3 , il est possible d'obtenir plusieurs formes de phosphures de bore tels que BP amorphe ou polycristallin, des monocristaux de type n ou p et du B_{12}P_2 . Ainsi, Shohno *et al.* ont pu déterminer quatre domaines de conditions opératoires concernant la croissance par épitaxie de BP (voir figure suivante) :

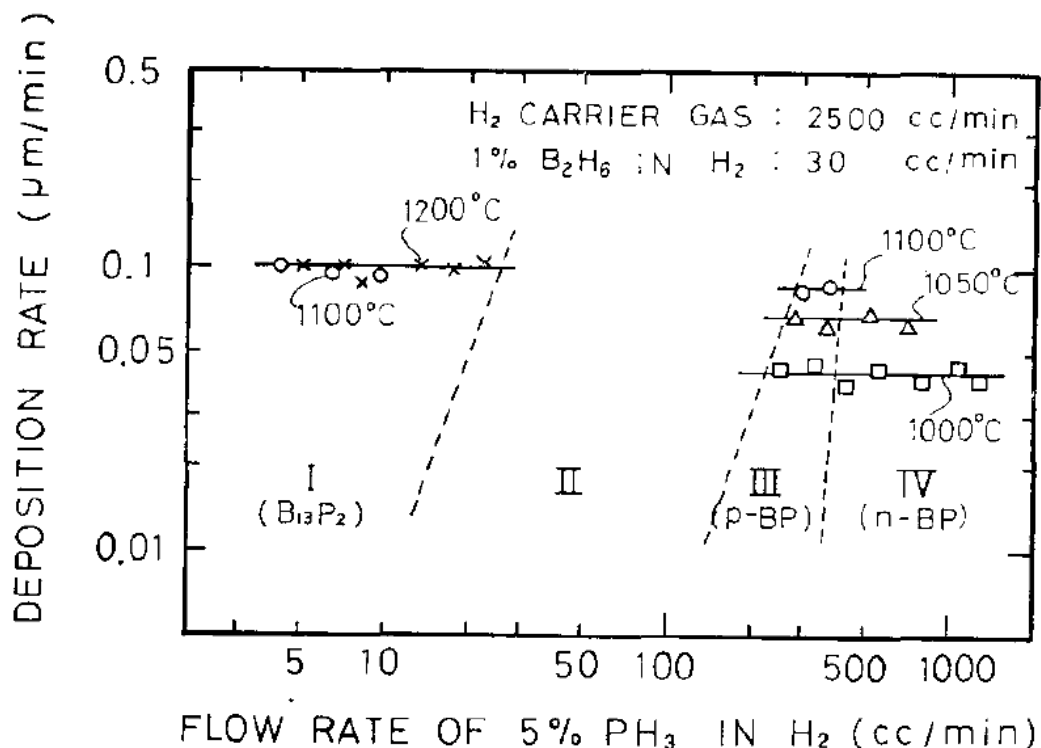


Figure 7 : Vitesse de croissance de la couche mince en fonction du débit du mélange 5% de PH_3 dans H_2 [29]

En travaillant avec de faibles débits de PH_3 , c'est-à-dire inférieurs à $20 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, la pression de vapeur de phosphore est insuffisante pour éviter la décomposition de BP en B_{12}P_2 pour des températures de substrats supérieures à 1100°C (région I). Entre 20 et $200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, le composé de BP déposé est soit amorphe ou soit polycristallin (région II). Pour des débits de PH_3 supérieurs à $200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ le composé obtenu est un monocristal soit de type n soit de type p.

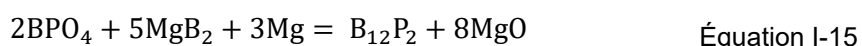
En parallèle, d'autres systèmes avec l'utilisation d'halogénures ou de composés organométalliques ont été investigués par CVD pour la croissance par épitaxie de couches minces de BP et B_{12}P_2 tels que les systèmes $\text{BBr}_3 - \text{PCl}_3 - \text{H}_2$ [30] et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}-\text{PH}_3-\text{H}_2$ [31,32]. Une autre méthode, introduite par Kumashiro pour la synthèse de couches minces par épitaxie par jet moléculaire (MBE : *Molecular Beam Epitaxy*), a été utilisée sur des substrats de saphir en vue de réduire la contamination de l'échantillon. Cette méthode consiste à envoyer des jets moléculaires, dans ce cas-ci de l'hydruure de bore (B_3BH_3) et du phosphore (P_2, PH_3) obtenus par craquage de B_2H_6 à 300°C et PH_3 à 900°C sous vide sur un substrat [33].

La plupart des méthodes examinées précédemment utilisent des précurseurs en phase gazeuse pour la production de BP. Cette démarche s'applique également à la réalisation de couches minces de B_{12}P_2 avec notamment des études par CVD sur différents substrats, tels que du saphir [14], du silicium [12,14,26,29,34,35], MgO [14], SiO_2 [36], du tungstène [36], du nickel [36] et SiC [37,38]. À partir de mêmes systèmes, l'obtention de B_{12}P_2 cristallisé et de BP amorphe ou cristallisé va dépendre de la température du substrat et du débit des gaz réactifs et porteurs [29,36].

I.3.3. Synthèses par réactions de magnésioréduction

Au cours des années 2010, deux méthodes de synthèse, la mécanochimie et la synthèse par combustion auto-propagée (SHS : *Self-propagating High-temperature Synthesis*), ont été adaptées pour la production de poudres de BP et/ou de B_{12}P_2 . Ces méthodes permettent notamment de s'affranchir des inconvénients des autres voies notamment grâce à l'utilisation de réactifs peu coûteux, disponibles, moins dangereux, et de réactions rapides avec des rendements modérés, mais avec un potentiel d'industrialisation important [39–43]. Ces deux méthodes de synthèse, qui seront décrites ultérieurement (I.3.3.1 et I.3.3.2) reposent sur des réactions de magnésioréduction (voir Équation I-14 et Équation I-15). Typiquement, les réactions de magnésioréduction consistent en la réduction d'un précurseur oxyde, sulfure ou halogénure par un métal réactif (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe) ou intermétallique (Mg_2Si) [44]. Pour la synthèse de BP, le précurseur oxyde utilisé est généralement le phosphate de bore (BPO_4), qui sera réduit par du magnésium métallique. Divers rapports molaires $\text{BPO}_4 : \text{Mg}$ ont été testés dans la littérature pour favoriser une réaction complète, et un rapport proche de $1 : 4$ semble être privilégié [39,41–43].

Pour la synthèse de $B_{12}P_2$, le phosphate de bore BPO_4 est également employé. Toutefois, un agent de réduction supplémentaire permet un apport en bore : le diborure de magnésium (MgB_2). Il est crucial de veiller à ce que la réduction de BPO_4 ne soit pas réalisée principalement par le magnésium métallique (excédent de Mg), car cela entraînerait une perte de rendement avec la formation de BP , et laisserait du MgB_2 non converti. Pour assurer une co-réduction efficace, la littérature suggère un ratio massique de 3 : 1 pour le rapport MgB_2 : Mg [40,41,43].



Ces réactions sont fortement exothermiques, rendant la température au sein du système difficile à contrôler. Cela peut, dans certains cas, entraîner une agglomération ou une dégradation des produits [45,46]. Pour limiter cet effet, des modérateurs ou diluants, tels que le chlorure de sodium, peuvent dissiper la chaleur produite lors de la réaction et peuvent permettre de mieux contrôler la température au sein du système [47]. Le principal effet d'un ajout de diluant est de diminuer la température adiabatique, donc l'exothermicité de la combustion, et l'onde de chaleur propagée peut ainsi être mieux contrôlée. La séparation des produits de synthèse et des réactants peut se faire par une étape de lixiviation en bain acide (acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, acide acétique) avec dissolution préférentielle de MgO et des modérateurs [44,45,48].

I.3.3.1. Synthèse mécano-chimique

I.3.3.1.1. Description de la synthèse mécano-chimique

La synthèse mécano-chimique (mécanosynthèse) consiste à induire une réaction chimique sous l'absorption directe d'énergie mécanique [49]. Dans ce cas, l'énergie est généralement apportée par différentes actions mécaniques telles que la compression, le cisaillement ou la friction. Historiquement, les premières traces de synthèse mécano-chimique remontent en 315 av. J.-C, avec la réduction de cinabre (minerai de mercure) en mercure dans un mortier en cuivre avec un pilon en cuivre [50,51]. Cette première expérience recensée permet d'introduire l'opération de broyage qui est une des méthodes pour réaliser des synthèses mécano-chimiques.

Le broyeur planétaire est un des appareils couramment utilisés pour la réalisation de synthèses mécano-chimiques [52–55]. Son schéma de fonctionnement est présenté en Figure 8. Le broyage planétaire consiste à introduire les réactifs dans une jarre de broyage fixée sur un support rotatif monté sur un plateau tournant, où sont également ajoutés des corps

broyants, généralement sous forme de billes. L'appareil est ensuite mis en rotation, générant deux mouvements de rotation opposés : la rotation de la jarre sur elle-même et celle du plateau. La force centrifuge induite par ces rotations agit sur le mouvement des particules et des billes au sein de la jarre, entraînant trois modes d'action : i) la friction entre les réactifs et les billes ; ii) la percussion des billes sur les réactifs ; iii) l'impact des réactifs sur la paroi. L'ensemble de ces modes contribue à l'augmentation de l'énergie mécanique, qui est directement absorbée par les réactifs et qui est nécessaire pour initier la réaction désirée. En fonction des conditions de broyage, c'est-à-dire la proportion de réactifs et de billes, le temps de broyage, le nombre de cycles et la vitesse de rotation, deux types de cinétique réactionnelle sont possibles. Pour la première, à chaque collision, la réaction peut se propager sur un petit volume, provoquant ainsi une transformation progressive des réactifs en produits souhaités [56]. La deuxième consiste à atteindre une énergie suffisamment élevée pour induire une combustion auto-propagée des réactifs [56–58], il s'agit alors de MSR (*Mechanically-induced Self-propagating Reaction*). Lors du broyage, un échauffement se produit sur une courte distance à l'interface ou aux bords des particules des réactifs, en raison des importantes déformations locales et de la friction. L'accumulation de ces défauts, et donc des échauffements locaux, augmente la probabilité de réactions locales, ce qui peut potentiellement abaisser la température de combustion [59].

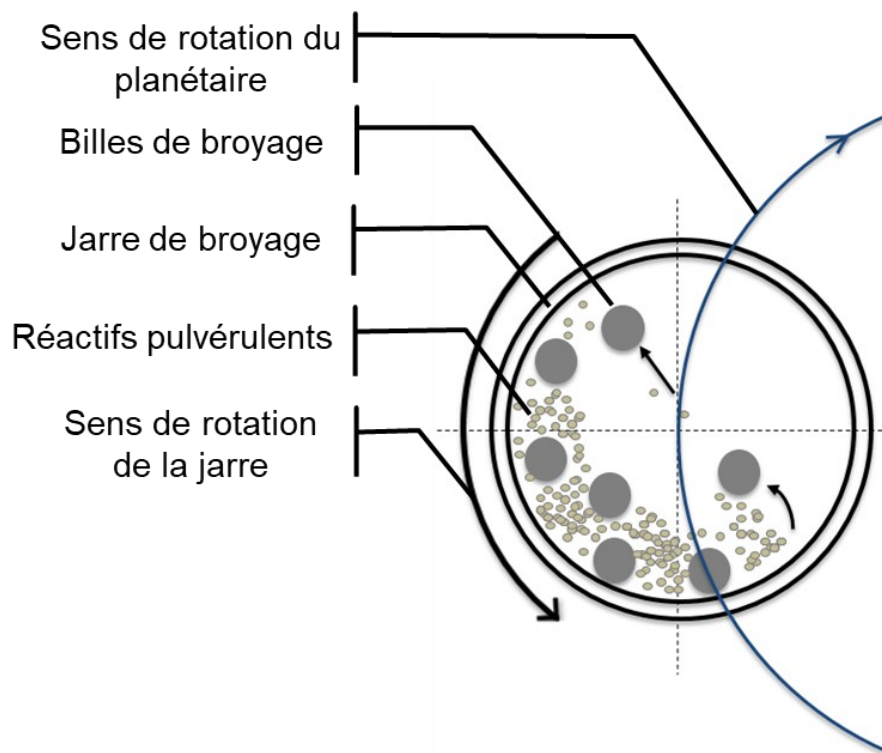


Figure 8 : Schéma du fonctionnement d'un broyeur planétaire

I.3.3.1.2. Application de la synthèse mécano-chimique par broyage planétaire pour la production de BP et de $B_{12}P_2$

Deux principales études ont été menées afin d'optimiser les paramètres de synthèse : celle de Mukhanov *et al.* [41] et le brevet de Le Godec *et al.* [43] en 2019. Les paramètres présentés ici sont issus de ces deux travaux.

Dans le cadre de la synthèse de BP et de $B_{12}P_2$, les réactifs sont préalablement mélangés sous forme pulvérulente et disposés dans une jarre de broyage planétaire. Un broyage à haute vitesse (*i.e.* vitesse de broyage de la jarre comprise entre 400 et 700 rpm) par voie sèche est alors effectué avec des billes en carbure de tungstène et une durée de broyage variant généralement entre 1 et 25 minutes [41,43]. L'absorption d'énergie mécanique initie la réaction de magnésiothermie, entraînant très localement de forts gradients thermiques (température > 1200°C) [41], mais aussi une augmentation brutale de la pression dans la jarre. Néanmoins, dans de telles configurations, la température globale au sein de la jarre reste inférieure à 80°C.

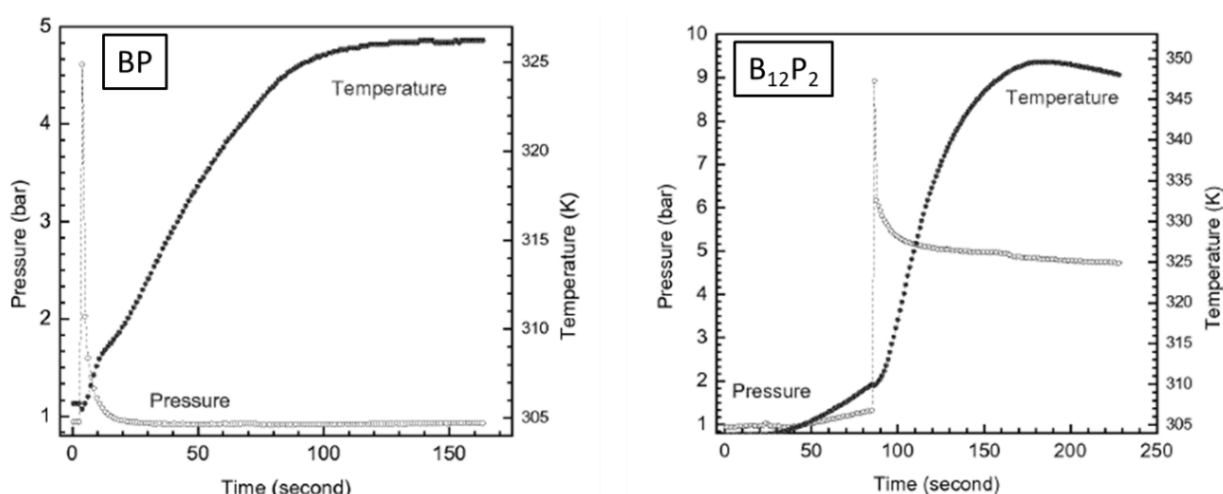


Figure 9 : Température et pression dans la jarre lors de la mécanosynthèse de BP et $B_{12}P_2$ (Le Godec *et al.* [43])

Concernant la synthèse de BP, il est crucial de prendre en compte la présence de points chauds correspondant à des températures très élevées, entraînant localement la décomposition de BP en $B_{12}P_2$. Pour atténuer cette réaction indésirable, l'introduction d'un agent modérateur tel que NaCl (environ 30 wt%) permet de réduire la proportion massique de $B_{12}P_2$ en dessous de 3%. Sans modérateur, ce taux peut dépasser les 10 % (Tableau 5). Cependant, une trop grande proportion de modérateur induit une réduction de rendement. Après optimisation des paramètres, le rendement après lavage est d'environ de 75% [41].

Pour la synthèse de $B_{12}P_2$, l'utilisation d'un agent de modération n'est pas nécessaire. Cependant, il est crucial de contrôler précisément la composition des réactifs, comprenant BPO_4 , Mg, et MgB_2 , afin d'éviter des réactions parallèles pouvant conduire à la formation de

BP jusqu'à 20 wt% (Tableau 6). L'optimisation des paramètres de synthèse avec un ratio d'environ 3 : 1 en Mg : MgB_2 permet d'obtenir une poudre fine (de 20 à 110 nm) et un rendement supérieur à 80 % [41].

Tableau 5 : Optimisation des conditions de mécanosynthèse (précurseurs et cycles de broyage) pour l'obtention de poudre de BP (Mukhanov *et al.* [41])

Précurseurs $\text{BPO}_4/\text{Mg}/\text{NaCl}$ (g)	Cycle de broyage	Pourcentage massique après broyage et lavage	Rendement	Taille moyenne des grains (nm)
1,06/0,96/0,00	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 1 min	BP (90 %) B_{12}P_2 (10 %)	72 %	-
2,12/2,00/0,00	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 1 min	BP (95 %) B_{12}P_2 (5 %)	76 %	-
1,59/1,50/1,55	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 1 min	BP (97 %) B_{12}P_2 (3 %)	65 %	116
1,06/0,98/2,54	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 5 min	BP (97 %) B_{12}P_2 (3 %)	75 %	60
2,12/1,92/4,04	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 5 min	BP (98 %) B_{12}P_2 (2 %)	75 %	60
3,18/2,88/4,03	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 5 min	BP (97 %) B_{12}P_2 (3 %)	75 %	200

Tableau 6 : Optimisation des conditions de mécanosynthèse (précurseurs et cycle de broyage) pour l'obtention de poudre de B_{12}P_2 (Mukhanov *et al.* [41])

Précurseurs $\text{BPO}_4/\text{Mg}/\text{MgB}_2$ (g)	Cycle de broyage	Pourcentage massique après broyage et lavage	Rendement	Taille moyenne des grains (nm)
1,06/0,00/1,32	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 7 min	Mélange de BPO_4 et MgB_2	-	-
1,06/0,37/1,15	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 1 min	BP (20 %) B_{12}P_2 (80 %)	67 %	-
2,12/0,73/2,76	100 rpm – 1 min puis 700 rpm – 2 min	BP (3 %) B_{12}P_2 (97 %)	84 %	86

I.3.3.2. Self-propagating high-temperature synthesis - SHS

I.3.3.2.1. Description du procédé SHS

La SHS est un procédé développé et breveté dans les années 60-70 par Merzhanov *et al.* [60]. Ce procédé consiste à initier une réaction fortement exothermique dans laquelle un ou plusieurs réactifs solides ou gazeux (avec au moins un solide) réagissent dans un régime autoentretenu avec la formation d'un front de combustion pouvant atteindre 2000 - 4000 K et des montées en température supérieures à 10^4 - 10^5 K.s⁻¹ [60–62]. Pour réaliser cette synthèse, les réactifs sont généralement mélangés, pressés sous la forme de cylindres puis placés dans un réacteur où la combustion peut être initiée de deux manières [63] : i) la première consiste à préchauffer l'ensemble de l'échantillon jusqu'à ce que la réaction exothermique se déclenche dans tout le volume (combustion à volume ou explosion thermique) [64,65] ; ii) la seconde méthode, illustrée en Figure 10, utilise un chauffage localisé de l'échantillon, initiant ainsi la réaction exothermique sur un petit volume et permettant au front de combustion de se propager à travers l'ensemble de l'échantillon [62]. Dans les deux méthodes, l'objectif est d'atteindre la température d'ignition c'est-à-dire la température nécessaire pour que la réaction s'initie et soit entretenue. De nos jours, divers procédés ont été envisagés pour initier la réaction reposant sur les deux méthodes. Celle-ci peut être activée thermiquement par chauffage par effet Joule [42,66], par radiation micro-onde [67], par étincelle [68], par une flamme [69] ou encore par laser [70].

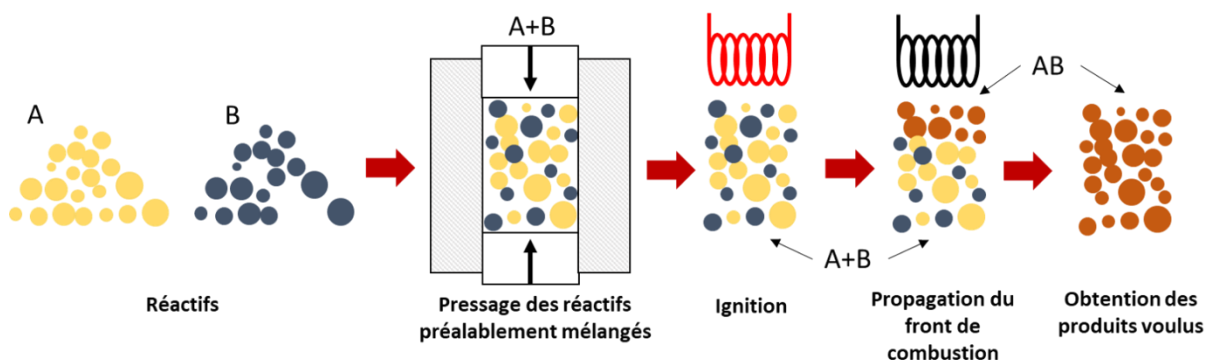


Figure 10 : Schéma de fonctionnement de la SHS

Lorsqu'elle la température d'initiation est atteinte, la réaction exothermique va se produire, augmentant brutalement la température au niveau du front de réaction pour atteindre la température de combustion T_c (Figure 11). Lors de cette montée rapide en température, celle-ci peut être suffisamment importante pour volatiliser les impuretés à bas point de fusion et permet d'obtenir des produits généralement plus purs que par des techniques plus conventionnelles. Il s'agit de phénomène d'autopurification [71].

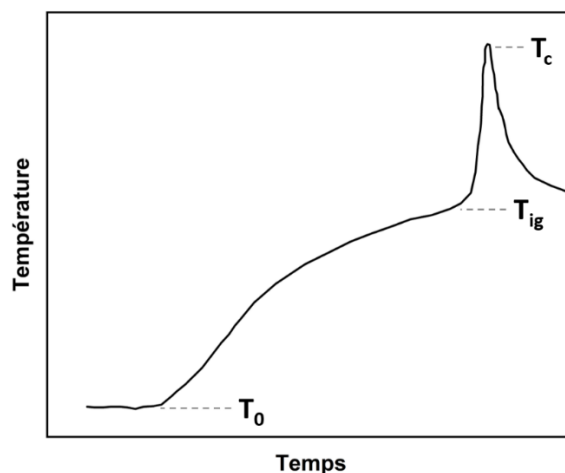


Figure 11 : Courbe schématique de la température en fonction du temps lors d'une réaction SHS.

La voie SHS offre l'avantage d'être un procédé rapide. En effet, lorsque la température d'ignition est atteinte, la réaction ne dure généralement que quelques secondes et requière un minimum d'énergie [65]. Néanmoins, la réaction se propageant très rapidement avec des vitesses parfois supérieures à 100 mm.s^{-1} avec une montée en température très importante, le contrôle de la réaction est difficile à appréhender [72].

I.3.3.2.2. Application de la SHS à la production de BP et B_{12}P_2

La SHS, appliquée à la production de BP et B_{12}P_2 , peut être réalisée avec les mêmes précurseurs que la mécanosynthèse par des réactions de magnésiothermie. Pour préparer la synthèse, les précurseurs sont mélangés et pressés sous la forme d'un cylindre, puis placés dans un réacteur où la réaction peut être initiée thermiquement. Parmi les procédés d'ignitions mentionnés précédemment, la voie SHS de synthèse de poudres de BP et B_{12}P_2 a principalement été réalisée soit par effet Joule, à l'aide d'un ruban de graphite chauffé par un courant alternatif [40], soit par une flamme produite par un brûleur à gaz [39,42]. Généralement, la température moyenne au sein de l'enceinte pendant l'expérience est comprise entre 500 et 850°C , bien que localement des températures supérieures à 1200°C puissent être atteintes.

Comme pour les réactions mécano-chimiques, il est possible d'ajouter dans le mélange de réactifs du NaCl pour modérer la réaction et, ainsi, diminuer la température du front de propagation, permettant de limiter la décomposition de BP en B_{12}P_2 . Dans le cadre de la synthèse de B_{12}P_2 , l'ajout de NaCl aide également à mieux contrôler la température à l'intérieur de la jarre, ce qui permet de ralentir la réduction trop rapide de BPO_4 . Ce protocole opératoire favorise une co-réduction plus efficace avec MgB_2 , évitant ainsi la formation de BP ou la présence de MgB_2 non réagi. Cependant, un excès de NaCl ($>50 \text{ wt.}\%$), entraîne une diminution du rendement avec des réactions incomplètes.

Tout comme la mécanosynthèse, la SHS permet la production rapide de poudres fines submicroniques (présentées en Figure 12) dont les tailles moyennes de particules sont comprises entre 100 et 200 nm [39], avec, cependant, un faible rendement (proche de 35 %) pour la synthèse de BP [39,42]. Selon la même voie, un rendement massique d'environ 75 % est atteint lors de la synthèse de $B_{12}P_2$ et permet de générer des poudres dont la granulométrie varie entre 50 et 90 nm [40].

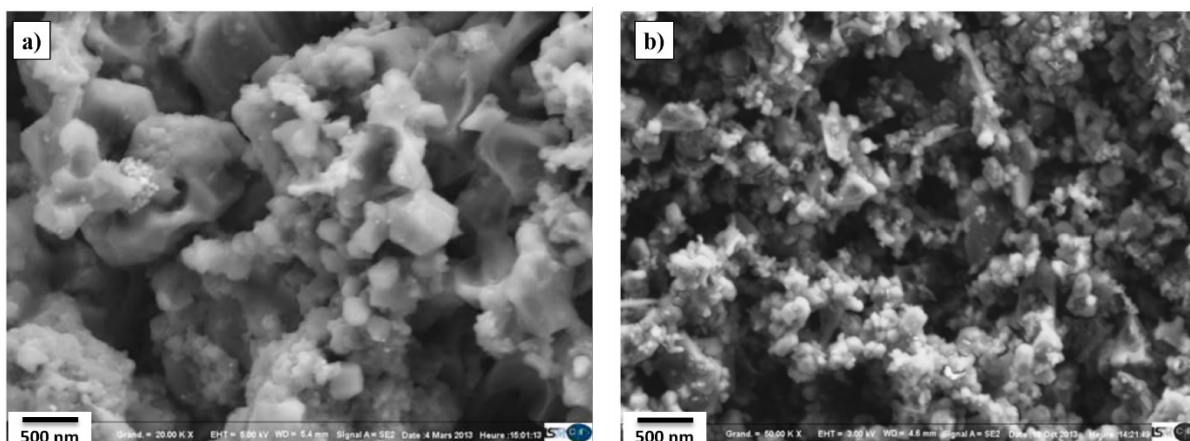


Figure 12 : Clichés MEB en électrons secondaires de poudres de BP (a) [39] et $B_{12}P_2$ (b) [40] obtenues après SHS et lavage des poudres

I.4. Propriétés intrinsèques prometteuses des phases BP et $B_{12}P_2$

En se penchant sur les propriétés intrinsèques des phases BP et $B_{12}P_2$, ces phases montrent des caractéristiques prometteuses pour plusieurs domaines d'application. Elles présentent notamment une dureté élevée (>30 GPa), une large bande interdite, une grande stabilité chimique, une conductivité thermique élevée pouvant atteindre $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour BP [24,26,73,74], ainsi que de faibles masses volumiques. Ces caractéristiques en font des matériaux propices pour des applications variées, notamment en électronique sous conditions extrêmes ou, dans le cadre de ces travaux de thèse, pour des applications structurales.

I.4.1. BP en tant que semi-conducteurs : propriétés électriques et thermochimiques

Les composés BP et $B_{12}P_2$ font partie de la famille des semi-conducteurs de type III-V qui comprend notamment l'arséniure de gallium GaAs et le subarséniure de bore $B_{12}As_2$. Les deux phases sont des semi-conducteurs à gap indirect avec des bandes interdites de largeurs comprises entre 2 et 2,27 eV pour BP [75–78] et entre 3,3 et 3,4 eV pour $B_{12}P_2$ [79–81].

Actuellement, plusieurs études numériques par DFT montrent que la phase BP est un bon candidat pour le développement de matériaux transparents conducteurs (MTC) de type p avec à la fois une faible masse effective de 0,35 eV permettant une haute mobilité des trous tout en étant favorable au dopage [82,83].

Lors de la description des voies de synthèse de couches minces et de monocristaux, il a été montré que le type de conduction de BP (n ou p) dépendait des conditions de synthèse (*i.e.* température du substrat, débits des réactants, nature chimique du dopant) et donc impacte directement les propriétés électriques, mais aussi thermiques. En reprenant l'étude de Shohno *et al.* [29] (section I.3.2), la conductivité de type n ou p va dépendre uniquement des défauts chargés présents dans la structure intrinsèque de la phase en fonction de l'environnement de croissance et de la température. Il a été mis en évidence que la température de dépôt et le débit de gaz de réactant influent directement la mobilité des porteurs de charge et donc la conductivité électrique. Les conditions opératoires, le type de conduction obtenu, ainsi que la concentration et la mobilité des porteurs de charge, qu'il s'agisse de trous ou d'électrons, sont répertoriés dans le Tableau 7. L'obtention de couches de type n se fait pour des débits de phosphine importants, donc dans un environnement riche en phosphore, tandis que pour des environnements plus riches en bore, la conductivité est de type p. Cette étude montre que les défauts intrinsèques de BP influent sur la mobilité des porteurs de charge et, donc, sur la conductivité électrique.

Tableau 7 : Effet de la température et du débit gazeux des réactants sur les propriétés électriques de BP après croissance par épitaxie dans un système B₂H₆-PH₃-H₂ [29]

Température (°C)	Débits respectifs H ₂ /PH ₃ /B ₂ H ₆ (cm ³ .min ⁻¹)	Type de conduction	Concentration de porteurs de charge (cm ⁻³)	Mobilité de trous ou d'électrons (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
950	2500/800/30	n	2.10 ²¹	68
1000	2500/1000/30	n	8.10 ²⁰	80
1000	2500/700/30	n	6.10 ¹⁹	96
1000	2500/400/30	n	4.10 ¹⁸	140
1050	2500/600/30	n	6.10 ¹⁸	120
1050	2500/350/30	p	8.10 ¹⁹	285
1100	2500/250/30	p	5.10 ¹⁹	350

Les conditions d'obtention de BP de type n ou de type p par écart à la stœchiométrie ont été déterminées par Kim et Shono [84] en mesurant le pouvoir thermoélectrique de couche de BP. Dans un premier temps, il est possible de contrôler le ratio B : P lors du dépôt et de la croissance de BP, soit par un excès de bore apporté par B_2H_6 , entraînant une conductivité de type p (création de trous positifs liés à l'apport de bore), soit par un excès de phosphore pour des débits très importants de PH_3 , entraînant une conductivité de type n (apport d'électrons libres par le phosphore). Dans un second temps, un traitement thermique appliqué à une couche initialement de type n ou p peut induire un changement ou une conservation du type de conduction. Il a été notamment montré qu'à une température supérieure à $1050^\circ C$, des lacunes de bore se formaient par diffusion dans le substrat, conduisant généralement à une modification ou à une conservation du type p, tandis qu'à une température inférieure à $1050^\circ C$, des lacunes de phosphore apparaissaient, favorisant ainsi le type n. Ce dernier phénomène a été observé après un pré-traitement à $1100^\circ C$ pendant 30 minutes, suivi d'un traitement de plusieurs heures à $1000^\circ C$. Ces observations sont illustrées qualitativement dans la Figure 13.

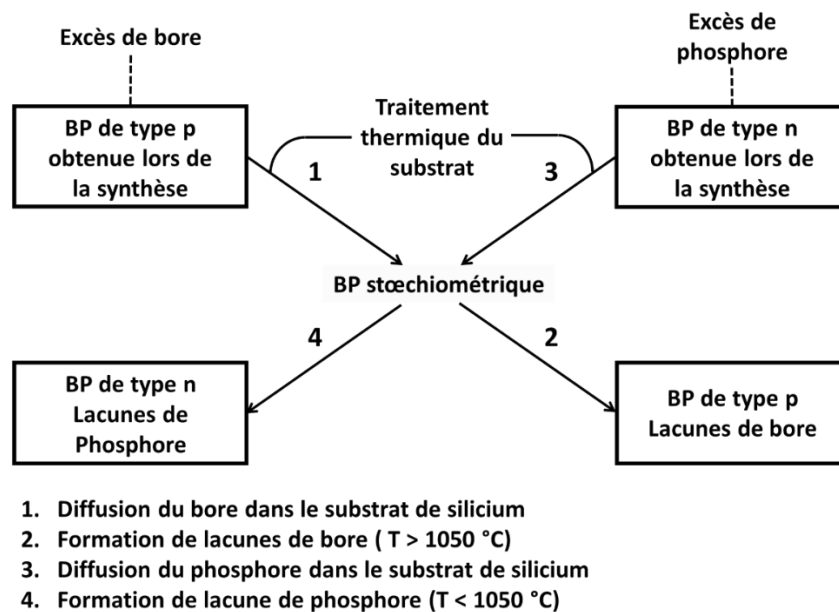


Figure 13 : Écart à la stœchiométrie et modification du type de conductivité de BP en fonction des conditions opératoires lors d'une croissance par épitaxie en CVD (adapté de [84])

Pour comparer les différents paramètres, Kumashiro a publié un grand nombre de travaux sur la synthèse par voie gazeuse de couches minces de BP pour des applications telles que les semi-conducteurs en environnements extrêmes (hautes températures, sous irradiation ...). Un de ces travaux permet de comparer les conductivités électrique (κ) et thermique (σ), le pouvoir thermoélectrique (α) conduisant au facteur adimensionnel de mérite thermoélectrique (ZT) (voir Équation I-16), de films de BP déposés sur plusieurs substrats tels que le saphir et le silicium sur isolant (SOI : *Silicon On Insulator*).

Le facteur ZT traduit la performance thermoélectrique du matériau. Sa valeur augmente avec celle de la conductivité électrique et avec la diminution de la conductivité thermique selon l'équation I-16 :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad \text{Équation I-16}$$

Les films ont été préparés par CVD dans le système $B_2H_2/PH_3/H_2$, permettant l'obtention de films de type n et p soit par excès de bore ou de phosphore (cf section I.3.2) dont les propriétés électriques et conditions de synthèse sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions de synthèses et propriétés électriques

	Résistivité ($\Omega.cm$)	Température de substrat ($^{\circ}C$)	Débits respectifs $B_2H_6/PH_3/H_2$ ($cm^3.min^{-1}$)
BP type – p sur SOI	$1,89 \cdot 10^{-2}$	1050	20/300/2500
BP type – n sur SOI	$7,35 \cdot 10^{-3}$	950	20/500/2500
BP type – p sur saphir	27,6	1000	10/300/2500

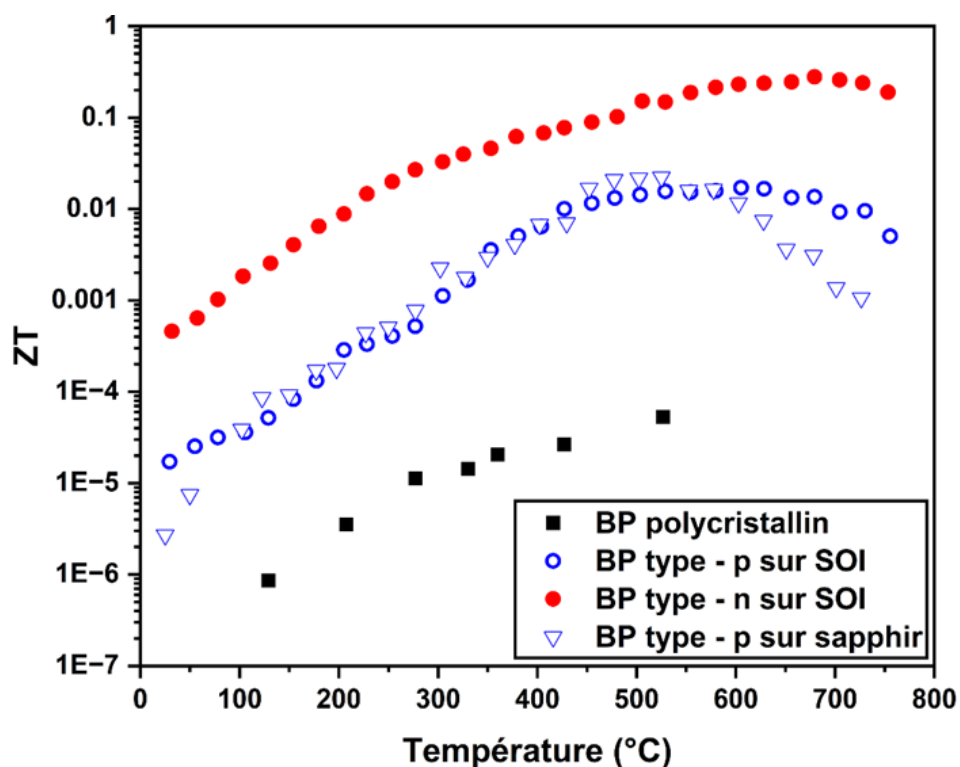


Figure 14 : Évolution du facteur adimensionnel de mérite en fonction de la température pour différents films de BP

Les conditions de synthèse, le type de conduction, le substrat et les dopants modifient les propriétés thermoélectriques permettant :

- soit d'avoir des couches à facteur de mérite très faible, en particulier pour le BP polycristallin ;
- soit des facteurs de mérite faibles, pour les couches de type p, qu'elles soient déposées sur SOI ou saphir;
- et, dans le cas le plus favorable, un facteur de mérite pouvant atteindre 0,3 à environ 700 °C pour une couche de BP de type n déposée sur SOI.

En optimisant les conditions de synthèse, il est possible d'obtenir des couches minces à haute performance thermoélectrique en température, ce qui serait parfaitement adapté pour de l'appareillage électronique soumis à de hautes températures.

I.4.2. Les phosphures de bore en tant que céramiques balistiques : des phases légères et (super)-dures

I.4.2.1. Céramiques balistiques

Les protections balistiques sont des couches protectrices composées soit de métal, de céramique, de polymère ou de composite assurant une protection individuelle (gilet pare balles) ou matérielle (blindage de chars, hélicoptère ...) contre tout projectile lancé, propulsé ou mis en mouvement. Historiquement, l'Homme a toujours cherché à assurer sa protection en développant différents systèmes tels que des boucliers ou si on remonte au moyen-âge avec l'utilisation de la cotte de mailles assurant une protection grâce au maillage et aux propriétés mécaniques du matériau métallique. Cependant, ces protections sont bien souvent lourdes et encombrantes, pouvant gêner les mouvements. Dans l'idéal, il est préférable qu'une protection balistique soit légère et peu volumineuse, c'est-à-dire intégrant des matériaux à faible masse volumique. La volonté d'élaborer des protections balistiques légères tout en étant performante s'est particulièrement accentuée au cours du dernier siècle. Un exemple intéressant est le développement de véhicule blindé de plus en plus léger. Au milieu des années 30, la protection balistique des chars était assurée par des parois en acier d'environ 15 mm d'épaisseur permettant une bonne résistance à la pénétration. Lors de la Seconde Guerre mondiale, l'épaisseur de ces parois a rapidement augmenté avec des plaques d'acier de 75 mm d'épaisseur pour le Soviet KV en 1941 et 150 mm d'épaisseur pour le Panzerkampfwagen VI Tiger II en 1944, allant même jusqu'à 250 mm d'épaisseur pour le Jagdpanzer VI lui conférant une masse totale de 71 tonnes. Cette augmentation d'épaisseur a entraîné de nombreuses pannes mécaniques ainsi qu'une faible mobilité et une forte consommation de carburant [85].

La nécessité de développer des protections balistiques légères s'est imposée principalement lors de la guerre du Vietnam dans les années 1960. Au début du conflit, les soldats, notamment ceux à bord des transports aériens à basse altitude exposés aux tirs anti aériens, ne disposaient que de vestes équipées de plaques d'acier au manganèse pesant environ 8 kg [86]. Ces plaques, placées sous les sièges ou dans le nez des avions et hélicoptères, présentaient des problèmes de masse excessive et n'étaient pas adaptées aux projectiles de petits calibres à fort pouvoir de pénétration.

Pour améliorer la protection tout en réduisant la masse, de nouvelles solutions ont été développées. Parmi ces innovations, des plaques composées de couches céramique-composite ont été mises au point, réduisant la masse de moitié. Les premiers modèles, conçus en 1962, comprenaient une première couche en alumine et une seconde couche, appelée backing, en résine renforcée de fibres de verre [87]. Par la suite, le backing a été amélioré avec l'introduction de nouveaux polymères renforcés de fibres tels que le Kevlar®, les para-aramides et le polyéthylène haute densité (PE-HD) ou de masse molaire très élevée (PE-UHM). Ce backing peut aussi être une couche de métal comme par exemple de l'acier, de l'aluminium ou du titane.

Globalement, les protections balistiques peuvent être divisées en deux catégories : celles qui dissipent l'énergie du projectile lors de la pénétration et celles qui absorbent l'énergie lors de l'impact. Dans le cas d'une protection balistique bicouche, la céramique joue le rôle de dissipateur d'énergie, tandis que le backing sert d'absorbeur d'énergie [88].

Les céramiques utilisées dans ce type de protection sont très dures et possèdent une forte résistance à la compression, ce qui leur permet d'arrêter des projectiles rigides à haute vitesse [89]. Cependant, ces propriétés s'accompagnent d'une grande fragilité, ce qui peut entraîner l'érosion ou la fragmentation de la couche céramique se produisant à l'impact du projectile [90].

Lors de l'impact, en plus du mouvement du projectile, des débris issus de la fragmentation de la plaque céramique se propagent à la fois à l'extérieur et à l'intérieur de la céramique. Le backing joue alors deux rôles essentiels : soutenir et confiner les débris céramiques générés lors de la fragmentation du matériau, et convertir la quantité de mouvement des débris en énergie de déformation. Cela permet d'absorber l'énergie d'impact et, ainsi, améliorer les performances de la protection balistique. De plus, pour limiter l'éjection de débris par la face avant, une fine couche anti-débris en composite peut être appliquée sur la céramique.

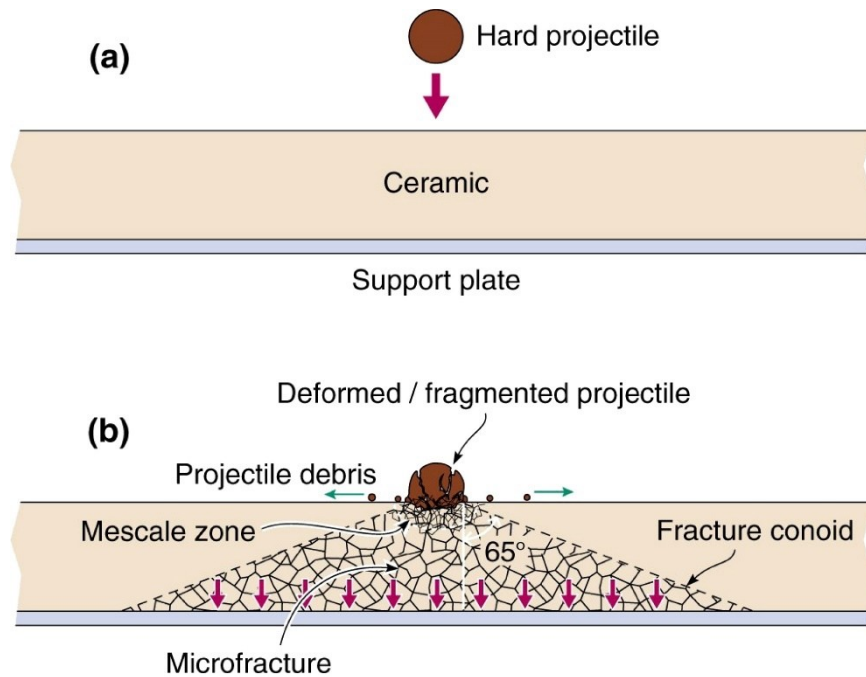


Figure 15 : Fragmentation de la couche céramique et formation de débris en mouvement [91]

Lors de l'impact, la sollicitation de la céramique peut se décomposer par trois phases de chargement successives qui ont été décrites dans les thèses de Frédéric Malaise en 1999 [92], Pascal Forquin en 2003 [93] et Jean-Luc Zinszner en 2014 [94]. Ces trois étapes sont illustrées dans la Figure 16 issue de la thèse de Zinszner.

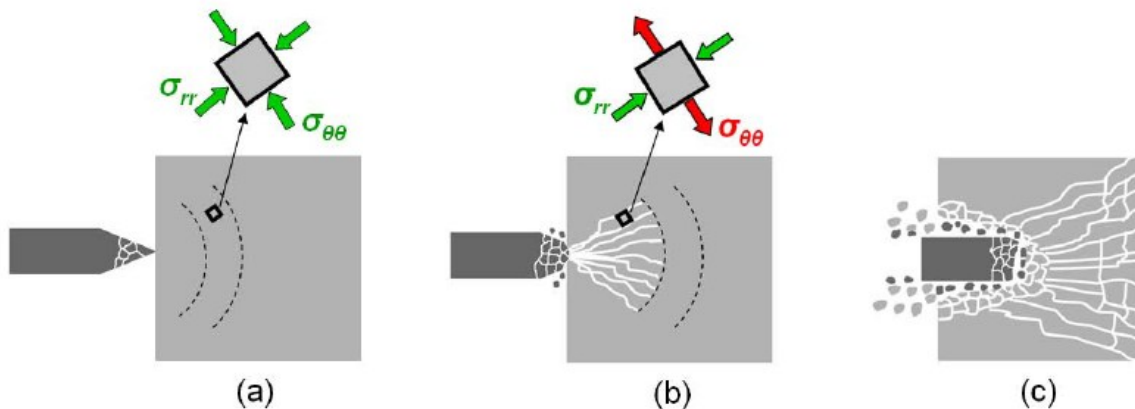


Figure 16 : Les trois phases de chargement lors de l'impact sur une plaque céramique : a) compression triaxiale, b) compression-traction biaxiale, c) pénétration du projectile [94]

La première phase concerne les tous premiers instants de l'impact (environ 1 μ s), où la céramique est sollicitée par un chargement en déformation uniaxiale semblable à une compression triaxiale, entraînant des niveaux de pression élevés (plusieurs GPa) et des vitesses de déformation élevées (plusieurs milliers par seconde) induites par une onde de compression sphérique. Au cours de cette phase, la contrainte peut dépasser la limite

élastique d'Hugoniot (LEH, ou HEL en anglais : *Hugoniot Elastic Limit*). Cette quantité correspond à la limite d'élasticité du matériau en déformation uniaxiale lors d'un choc, liée dans ce cas à l'augmentation drastique de la pression. Au-delà de la LEH, la céramique subit une déformation plastique menant à l'activation de mécanismes d'endommagement par des phénomènes de microfissuration et/ou de microplasticité.

La deuxième phase, d'une durée de quelques microsecondes, correspond à un chargement en compression-traction biaxiale de quelques centaines de mégapascals, généré par le déplacement de la matière dû à la propagation de l'onde de compression de la première phase. La génération de contraintes dans la céramique initie une multifissuration orientée par le sens de propagation de l'onde.

La dernière phase, d'une durée de plusieurs dizaines de microsecondes, correspond à la pénétration du projectile ou des fragments dans la céramique.

Par leur grande résistance à la compression, les céramiques apparaissent comme des matériaux de choix pour les protections balistiques. En effet, les céramiques doivent garantir une grande plus efficacité balistique massique que les autres classes de matériaux. Plusieurs méthodes telles que les essais DOP (*Depth Of Penetration*) ou les essais de vitesse balistique limite ont été développées pour estimer la performance balistique d'une céramique. Les essais DOP, mis au point par Rosenberg *et al.* en 1988 [95], permettent de calculer un critère d'efficacité massique en comparant la profondeur de pénétration d'un projectile à travers d'une part, la céramique et, d'autre part, un backing de grande dimension en acier ou en aluminium (Figure 17). Les essais de vitesse balistique limite consistent à déterminer la vitesse à laquelle le projectile a une probabilité de 50 % de traverser le backing pour une configuration donnée.

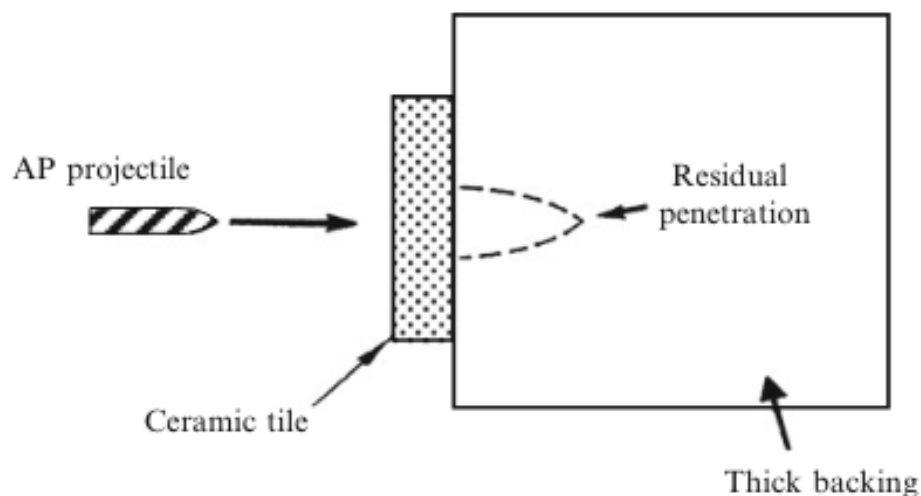


Figure 17 : Schéma d'un essai de type DOP [95]

I.4.2.2. Évaluation de BP et B₁₂P₂ comme matériaux (super)-durs pour des applications balistiques

I.4.2.2.1. Corrélation entre dureté et performance balistique

Parmi les céramiques utilisées en tant que protections balistiques, les plus courantes sont l'alumine, le carbure de silicium et le carbure de bore, classées comme des céramiques très dures avec de forts modules élastiques (*i.e.* des valeurs élevées de module d'Young, de module de cisaillement) et de faibles masses volumiques. Néanmoins, les céramiques sont des matériaux complexes où de nombreux paramètres peuvent influencer sur leurs propriétés, notamment la microstructure (taille, orientation et forme des grains), la porosité et la présence de phases secondaires.

À l'heure actuelle, la meilleure méthode pour évaluer les performances balistiques d'un matériau est de réaliser directement des essais balistiques instrumentés, ce qui a été particulièrement étudié lors de la thèse de Julia Genevois [96], où des essais dits de « make and shout » ont été réalisés pour tester l'influence de la microstructure sur les performances balistiques. Néanmoins, en amont d'essais balistiques, pour développer et déterminer de nouveaux matériaux pour de telles applications, il est intéressant de déterminer quelles propriétés intrinsèques d'un matériau peuvent influencer directement sur les performances balistiques. Dans la littérature, parmi les différentes propriétés mécaniques, la dureté ressort comme un facteur important dans le choix des matériaux. Pendant longtemps, des études ont cherché et ont montré des corrélations entre la dureté et l'efficacité balistiques en comparant par exemple l'effet de l'indenteur lors d'essai de dureté [97] ou par comparaison d'une même classe de matériaux [94,98–100]. Même si la dureté reste une mesure très localisée dans des conditions mécaniques très éloignées des régimes extrêmes imposés par les trois phases de chargement lors de l'impact, la dureté reste un bon indicateur pour l'évaluation amont de l'efficacité balistique.

I.4.2.2.2. Prédiction de matériaux (super)-durs : estimation de la dureté de BP et B₁₂P₂

En 2003, une étude réalisée par Gao *et al.*, est partie du postulat que la dureté dépend fortement de la déformation plastique provenant du mouvement et de la création de dislocations [101]. Cette étude a mis en évidence trois conditions pour obtenir un matériau dur : i) rechercher une densité de liaisons covalentes ou une densité électronique importante, une faible longueur de liaison et un haut degré de covalence. Cette étude a permis de définir un modèle permettant d'estimer la dureté Vickers à partir des liaisons du composé étudié. Ce modèle s'applique principalement pour les matériaux à liaisons covalentes où d est la longueur de liaison, N_a étant le nombre de liaisons covalentes par unité de surface et f_i est l'ionicté des liaisons (Équation I-17).

$$H_v(\text{GPa}) = 14(N_a e^{-1.191f_i}) \frac{39.74}{d^{2.5}} \quad \text{Équation I-17}$$

Ce modèle s'applique parfaitement pour des phases présentant des longueurs de liaisons identiques. Dans le cas de structures plus complexes présentant différentes longueurs de liaison, il est possible de redéfinir la structure cristalline en une combinaison de sous-structure définies à chaque fois par différents types de liaisons. La dureté peut alors se mesurer en prenant la moyenne de toutes les liaisons, où μ correspond au type de liaison, H_v^μ correspond à la dureté pour un type de liaison et n^μ correspond au nombre de liaisons de type μ (Équation I-18) [102] :

$$H_v(\text{GPa}) = \left(\prod (H_v^\mu)^{n^\mu} \right)^{\frac{1}{\sum n^\mu}} \quad \text{Équation I-18}$$

Par la suite, d'autres modèles semi-empiriques ont été élaborés en prenant en compte un grand nombre de paramètres influençant la dureté : la force des liaisons chimiques (modèle de Simunek et Vackar [103]), les propriétés thermodynamiques (énergie de dissociation atomique), les caractéristiques structurales (coordination) (modèle de Mukhanov [104]), l'électronégativité (modèle de Li [105]) ou encore la corrélation avec les constantes élastiques (modèle de Chen [106]). Dans la plupart des cas, une erreur d'environ 10 % est observée en comparaison avec les mesures expérimentales, mais permet de prospecter de potentiels matériaux « super-durs » et de relier les propriétés intrinsèques du matériau à la dureté.

Parmi les candidats prometteurs en tant que matériaux « super-durs », les composés riches en bore, caractérisés par des liaisons fortes B-B ou B – (C, N, O, P), sont souvent étudiés, tels que le nitrure de bore cubique, dont la dureté mesurée égale voire dépasse celle du diamant. En présence d'éléments légers comme le carbone, l'azote, l'oxygène ou le phosphore, les liaisons covalentes créent des réseaux tridimensionnels cohésifs avec des liaisons courtes [107]. Dans le cas du nitrure de bore cubique et d'autres composés présentant une structure similaire à celle du diamant, dont le phosphore de bore BP, une énergie considérable est requise pour dissocier un atome d'un site tétraédrique. En effet, chaque atome participe à quatre liaisons covalentes, ce qui signifie que l'énergie de dissociation nécessaire pour retirer un atome d'une coordination tétraédrique est le double de celle requise pour dissocier une seule liaison impliquant deux électrons [108]. Dans d'autres structures plus complexes telles que le subarséniure de bore ($B_{12}As_2$) et le sous-phosphore de bore composés d'icosaèdres de bores B_{12} et de chaînes diatomiques d'arsenic ou de phosphore, une densité de liaisons plus élevée est observée par rapport à des structures de type diamant (par exemple BP), conférant ainsi un très haut niveau de covalence [102]. Respectant les trois conditions formulées par Gao, BP et $B_{12}P_2$ ont *a priori* les propriétés intrinsèques requises pour être des matériaux durs voir super-

durs. En utilisant le modèle de Gao, il est possible d'utiliser directement l'Équation I-17 pour déterminer une valeur théorique de la dureté de BP. Concernant, $B_{12}P_2$, la distance des liaisons variant selon la géométrie des liaisons (liaisons inter et intra-icosaèdres), il faut plutôt utiliser l'Équation I-18. Ainsi, la dureté Vickers a été estimée avec le modèle de Gao entre 29 et 31 GPa pour BP [101,109] et voisine de 32,9 GPa pour $B_{12}P_2$ [102].

Actuellement, un nombre limité d'études a été consacré à l'élaboration de massifs monocristallins et polycristallins de BP et de $B_{12}P_2$ et peu de mesures de propriétés mécaniques ont été réalisées. Concernant les essais de dureté, il faut savoir que la présence d'impuretés ou encore la microstructure dont la taille des grains et le taux de porosité ont un impact sur les valeurs mesurées, peuvent expliquer les différences de dureté obtenues par différents auteurs. La microstructure, notamment pour les échantillons polycristallins où les joints de grains peuvent agir comme des barrières au mouvement des dislocations, joue un rôle important sur le renforcement de la résistance à la déformation plastique et donc de la dureté. Cet effet, connu sous le nom d'effet Hall-Petch [110,111], a été largement étudié dans le domaine des métaux, mais se produit aussi pour les céramiques. Il relie la résistance d'un matériau à la taille de ses grains, où une granulométrie plus fine entraîne généralement une augmentation de la résistance. Cependant, au-delà d'une certaine taille de grains, notamment pour des particules nanométriques (10 – 100 nm), l'effet inverse peut se produire, avec une saturation de la limite d'élasticité et même une diminution de la dureté.

Dans le cas des valeurs de dureté estimées numériquement, la microstructure des matériaux n'est pas prise en compte, les valeurs obtenues sont donc proches de ce que l'on pourrait attendre pour des monocristaux. La littérature rapporte des mesures de dureté Knoop et Vickers réalisées sur des échantillons polycristallins ou monocristallins, dont les résultats sont présentés en Figure 18. Ces mesures montrent que la dureté diminue rapidement avec l'augmentation de la charge appliquée, avant de se stabiliser, adoptant un comportement asymptotique. À mesure que la charge augmente, la probabilité de créer des microfissures autour de l'empreinte de l'indenteur augmente. Ces fissures locales dissipent l'énergie plus efficacement, ce qui diminue la dureté apparente. Lorsque la charge continue d'augmenter, la taille et la distribution des fissures atteignent un état stable. À ce stade, la dureté mesurée se stabilise et adopte un comportement asymptotique, car le matériau ne peut plus dissiper davantage d'énergie par la formation de nouvelles fissures, rendant ainsi la mesure représentative de la résistance globale du matériau à l'indentation. Par conséquent, pour estimer la dureté intrinsèque d'un matériau, il est nécessaire de travailler dans une certaine plage de charges afin d'obtenir une évaluation précise, ce qui n'est malheureusement pas toujours le cas dans certaines études.

Selon les résultats de la littérature, trois études ont permis de mesurer la dureté de monocristaux de BP et $B_{12}P_2$. Pour les échantillons de BP, Stone et Hill [112] ont évalué la dureté Knoop, tandis que Gui *et al.* [75] ont mesuré la dureté Vickers. Pour $B_{12}P_2$, Peret a déterminé la dureté Knoop [113]. Cependant, dans ces études, les charges appliquées étaient relativement faibles (inférieures à 1 N), ce qui limite la représentativité des résultats pour l'évaluation de la dureté. Des charges plus élevées sont nécessaires pour obtenir une mesure plus fiable, en minimisant les incertitudes associées à des indentations peu profondes, et pour améliorer la reproductibilité des résultats, en réduisant l'influence des imprécisions liées à l'application de faibles charges. En ce qui concerne les échantillons polycristallins, deux études notables ont été réalisées sur une large gamme de charges : Post [114] a mesuré la dureté Knoop de $B_{12}P_2$, tandis que Solozhenko et Bushlya [115] ont évalué les duretés Knoop et Vickers de BP et $B_{12}P_2$.

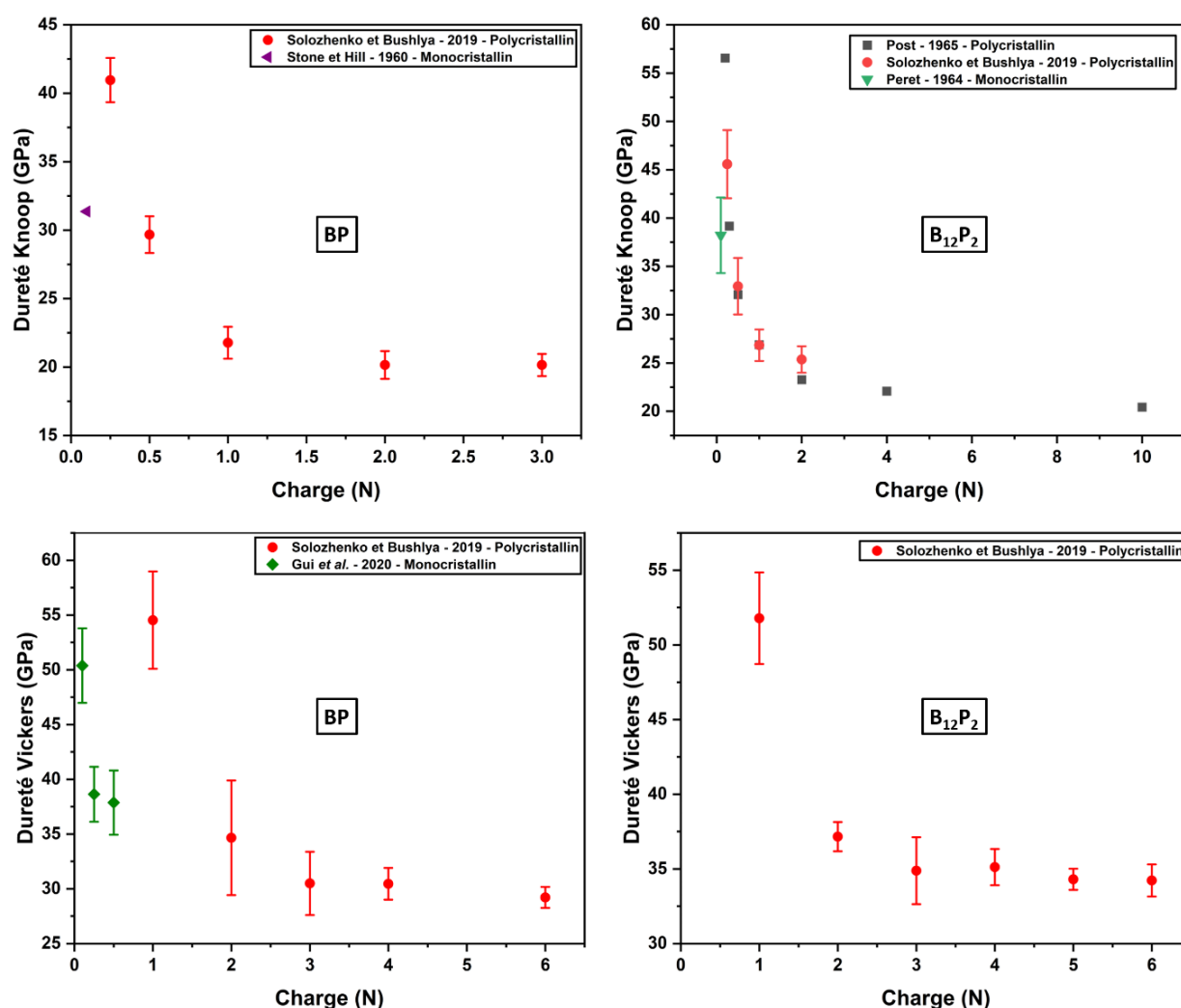


Figure 18 : Duretés Knoop et Vickers mesurées expérimentalement dans la littérature sur des échantillons polycristallins ou monocristallins de BP et $B_{12}P_2$ [75,112–115]

Premièrement, il est observé que les échantillons monocristallins ont globalement des duretés inférieures à des échantillons polycristallins. Par exemple, la dureté Knoop d'un monocristal de BP sous une charge de 0,1 N est inférieure à celle d'un échantillon polycristallin sous une charge de 0,5 N. De même, la dureté Knoop d'un monocristal de $B_{12}P_2$ est comparable (Post) ou même inférieure (Solozhenko et Bushlya) à celle d'échantillons polycristallins.

Deuxièmement, l'étude de Solozhenko et Bushlya permet d'estimer, pour des échantillons frittés globalement dans les mêmes conditions d'élaboration, à la fois les duretés Knoop et Vickers d'échantillons polycristallins de BP et $B_{12}P_2$. Cette étude est particulièrement intéressante puisque les échantillons ont été obtenus à partir de poudres élaborées par la voie SHS, et permet donc de servir de référence dans le cadre de ces travaux de thèse. Concernant l'élaboration des échantillons, le frittage a été réalisé par frittage Haute Pression Haute Température aussi appelé HP-HT à partir de poudres synthétisées par SHS, respectivement pour le couple de conditions 6,5 GPa – 2330 °C pour BP et 5,2 GPa – 2120 °C pour $B_{12}P_2$ [115]. Les microstructures correspondantes sont présentées en Figure 19.

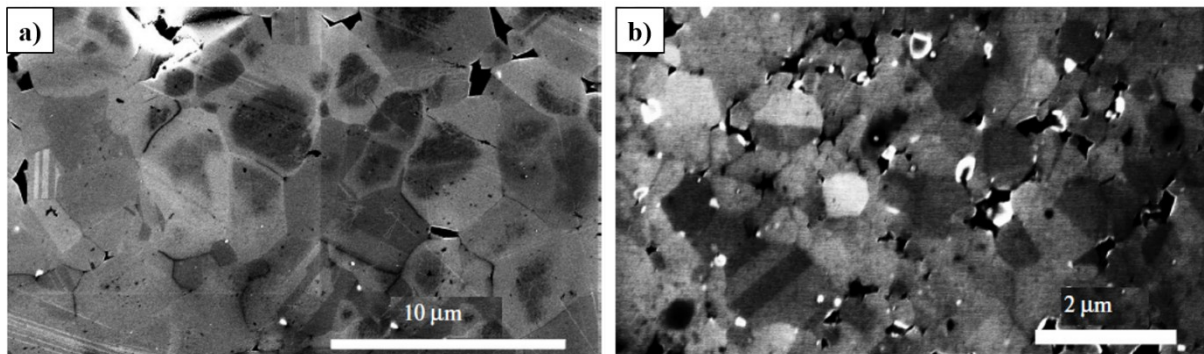


Figure 19 : Microstructures observées par MEB de frittés obtenus par frittage HP-HT. a) microstructure d'un fritté de BP (6,5 GPa – 2330 °C), b) microstructure d'un fritté de $B_{12}P_2$ (5,2 GPa – 2120 °C) [115]

En comparant la taille moyenne des particules après synthèse SHS [39,40] (100 – 200 nm pour BP et 50 – 90 nm pour $B_{12}P_2$) et après frittage (2 – 8 μm pour BP et 0,2 – 1 μm pour $B_{12}P_2$), il est observé un important grossissement granulaire lors du frittage HP-HT entraînant une augmentation de la porosité résiduelle localisée aux points triples des joints de grains par un grossissement des pores sous l'effet conjoint de la croissance granulaire. Cette porosité résiduelle, ainsi que le grossissement granulaire peuvent avoir un impact sur les propriétés mécaniques.

Les essais de dureté présentés en Figure 18 permettent d'estimer, une fois l'asymptote atteinte, que les duretés Vickers et Knoop pour des échantillons de BP sont respectivement de 29 ± 2 GPa et 20 ± 2 GPa, tandis que pour des échantillons de $B_{12}P_2$, les valeurs sont de 35 ± 2 GPa et 26 ± 2 GPa. Globalement, les valeurs de dureté (Vickers) référencées sont

assez proches des modèles prédictifs de Gao [101], où les valeurs mesurées se situent entre 30 et 40 GPa. Cependant, la porosité résiduelle observée suggère que ces valeurs pourraient être plus élevées si la porosité était réduite, ouvrant ainsi la voie à des échantillons aux propriétés mécaniques améliorées.

En parallèle, l'étude de Post révèle que les échantillons de $B_{12}P_2$, obtenus par frittage sous charge uniaxiale (*Hot Pressing*), présentent des grains mesurant en moyenne 40 μm , ce qui est considérablement plus élevé que les échantillons de Solozhenko et Bushlya. La dureté étant relativement plus basse, la taille des grains peut bien avoir un impact sur la dureté. Ces essais de dureté permettent également de déterminer les modules élastiques (E, B et G) ainsi que la ténacité des échantillons sur la base de la mesure de la longueur des microfissures induites par l'indentation. Parmi les études présentées, les propriétés mécaniques ont été déterminées par Gui *et al.* pour un monocristal de BP, ainsi que par Solozhenko et Bushlya pour des échantillons polycristallins de BP et de $B_{12}P_2$. Ces propriétés sont répertoriées dans le Tableau 9. Pour permettre une comparaison, les propriétés du carbure de bore (B_4C), un matériau de la même famille que les borures d'intérêt et actuellement utilisé comme céramique balistique, ont également été incluses dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Propriétés mécaniques d'échantillons polycristallins et monocristallins de BP et $B_{12}P_2$

	H _v (GPa)	H _K (GPa)	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	K _{Ic} (MPa.m ^{-0,5})	Ref
BP	29 ± 2	20 ± 2	362 ± 36	174 ± 3	157 ± 16	1,8 ± 0,3 (20 N)	[115]
	-	31 (0,1N)	-	-	-	-	[112]
	37,5 (0,5N)	-	-	162	165	≈ 3 (0,5 N)	[75]
$B_{12}P_2$	35 ± 2	26 ± 2	454 ± 23	192 ± 4	205 ± 2	3,9 ± 0,8	[115]
	-	38 ± 4 (0,1 N)	-	-	-	-	[113]
	-	≈ 21	-	-	-	-	[114]
B_4C	32	26	341 ± 9	174	145 ± 24	2,9 ± 0,1	[116]

Sur la base de l'observation des données du Tableau 9, il est possible de relever que les phases BP et $B_{12}P_2$ présentent des caractéristiques relativement proches de celles de B_4C , avec des duretés élevées et des modules élastiques importants. En conséquence, les phases BP et $B_{12}P_2$ apparaissent comme de bons candidats pour des applications balistiques.

I.5. Vers le frittage de céramiques denses de BP et $B_{12}P_2$ par Spark Plasma Sintering

Pour obtenir des céramiques denses de BP et de $B_{12}P_2$, une étape de consolidation est nécessaire, qui, dans le cadre de ces travaux de thèse, se fera par frittage à haute température. Avant de présenter les essais de frittage rapportés dans la littérature, une première partie sera consacrée à la présentation du phénomène de frittage.

I.5.1. Définition du frittage

Le frittage est un processus par lequel un compact pulvérulent se transforme en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur, à une température inférieure ou proche de celle de fusion du matériau. Pendant ce processus, la consolidation se fait par la formation de liaisons entre les grains, ce qui assure la cohérence mécanique du matériau. Deux types de frittage peuvent être distingués selon les réactions se produisant à l'intérieur du compact : le frittage en phase solide, où tous les constituants initiaux restent à l'état solide, et où la densification se réalise par soudure et réarrangement des grains ; le frittage en phase liquide, où au moins un des constituants (minoritaire en proportions) passe à l'état liquide, formant des ponts liquides entre les grains permettant le contact entre les grains. Selon la méthode utilisée, le frittage peut être réalisé avec ou sans charge (isostatique ou uni-axiale). Lorsqu'aucune charge n'est appliquée, le frittage est qualifié de naturel.

Concernant le frittage en phase solide, la première étape consiste en la formation de ponts, également appelés cous, entre les grains en contact, comprenant une interface appelée joints de grains, comme illustré en Figure 20. Lors de cette première étape, plusieurs modes de transport de matière vers l'extérieur du joint de grains peuvent se produire. Les sources de matière proviennent soit de la surface des grains (soit un chemin A vers B cf. Figure 20), soit du centre du joint de grains (soit un chemin C vers B cf. Figure 20). Ces modes de transport, au nombre de six, font intervenir différents mécanismes, incluant des processus de diffusion ou de transport gazeux (diffusion gazeuse ou évaporation-condensation). Le mode 1 correspond à un transport de matière par voie gazeuse. Les modes 2 et 3 sont associés respectivement à une diffusion surfacique et volumique de matière de la surface vers le joint de grain. Pour ces trois premiers modes, il y a un apport de matière vers le joint de grains, entraînant sa croissance sans modification de la distance entre les grains. Cela conduit à une consolidation du compact granulaire sans modification des dimensions de la pièce, c'est-à-dire sans retrait. Cependant, les modes 4 et 5, correspondant respectivement à une diffusion aux joints de grains et à une diffusion volumique à partir du centre du joint de grains, nécessitant un rapprochement des grains pour maintenir la cohésion de l'ensemble, et

induisant ainsi un retrait de la pièce et donc sa densification. Le suivi de la densification se traduit par une augmentation de la densité relative noté d .

Le dernier mode (mode 6) est associé à des processus de diffusion volumique par déformation plastique des grains, généralement observés dans les métaux, où les mouvements de dislocations vers les joints de grains favorisent la diffusion de matière [117]. Dans le cas des céramiques, qui sont intrinsèquement peu déformables plastiquement, ce mode peut être activé lors du frittage sous charge, entraînant la formation de dislocations et des phénomènes de micro-plasticité. Ce mode a été observé lors du frittage de B_4C sous charge dans le cadre d'un essai SPS (*Spark Plasma Sintering*), où une densité élevée de défauts, tels que des fautes d'empilement, des macles et des dislocations, a été observée (Figure 21), indiquant que le mouvement des dislocations à haute température (2000 °C) constitue le principal mécanisme de densification [118].

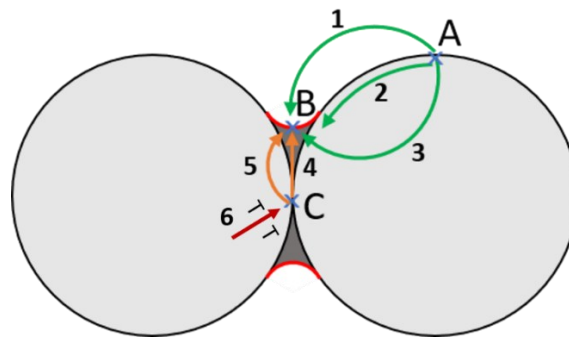


Figure 20 : Différentes voies de transport de matière par transport gazeux (1), diffusion de surface (2), diffusion volumique par la surface des grains (3), diffusion volumique par le centre des joints de grains (4) et diffusion aux joints de grains (5), déformation plastique (6). La zone en gris sombre correspond au cou ou pont formé entre les deux grains sphériques supposés tangents [117,119].

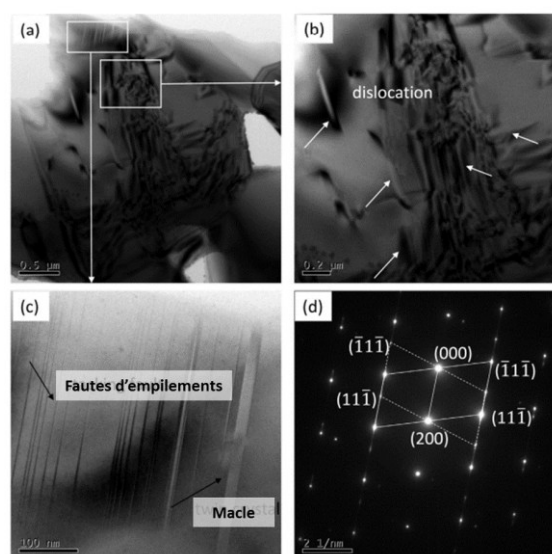


Figure 21 : Images MET de B_4C fritté par SPS à 2000 °C sous une pression de 40 MPa pendant 20 minutes. Les images illustrent la présence d'une dislocation (flèche blanche), ainsi qu'un cristal maculé et des défauts d'empilement (flèche noire). [118]

Plus spécifiquement, le phénomène de frittage naturel en phase solide en condition isothermes peut être décrit en trois grandes étapes successives pouvant être reliées à la densité relative (Figure 22) :

- initialement le compact granulaire à une densité relative comprise entre 0,5 et 0,6 (selon la méthode de mise en forme retenue). Lorsque le frittage est initié, les particules entrent en contact avec la formation de ponts, puis leur croissance par diffusion surfacique (intergranulaire) et volumique (intragranulaire) est observée. À cette étape, un réseau solide se forme, constitué de joints de grains et de pores connectés à l'extérieur, créant une porosité ouverte. Cette étape de formation des pores est estimée achevée lorsque la densité relative se rapproche de 0,65,
- entre 0,65 et environ 0,9, il y a l'étape de densification par l'élimination progressive de la porosité ouverte. Vers la fin de cette étape, des pores seront emprisonnés dans le solide (porosité fermée) et devront être éliminés par diffusion à travers le solide,
- la dernière étape, et la plus délicate, consiste en l'élimination de la porosité fermée par diffusion volumique dans le solide. Cette étape peut s'accompagner d'un grossissement granulaire qui dans la plupart des cas n'est pas désirable.

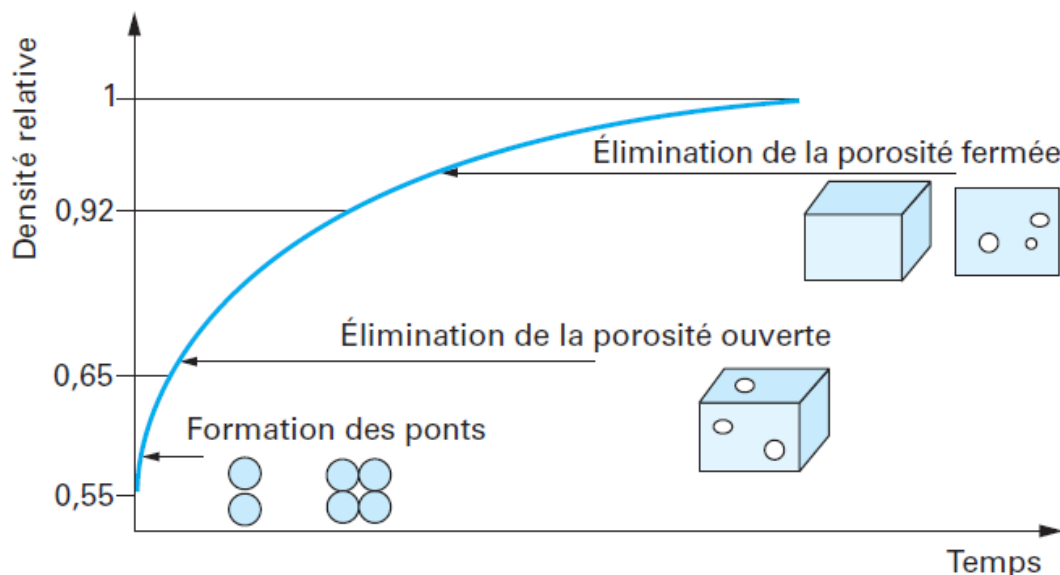


Figure 22 : Étapes caractéristiques du phénomène de frittage naturel en phase solide [119]

I.5.2. Frittage de BP et $B_{12}P_2$

Grâce à l'émergence de nouvelles voies de synthèse, comme la SHS et la mécanosynthèse, permettant la production en grande quantité de BP et de $B_{12}P_2$, il devient possible d'envisager le frittage de pièces céramiques avec de grandes dimensions, pouvant atteindre plusieurs centimètres, demandant par conséquent une certaine quantité de matière. Toutefois, la littérature présente peu d'exemples de frittage de ces matériaux, les études existantes ayant principalement produit de petits échantillons, de quelques millimètres, par des méthodes telles que le frittage par pressage à chaud (*Hot Pressing*) [114,120], le frittage à Haute Pression et Haute Température (HP-HT) (entre 5 - 30 GPa et entre 2200 et 2700 °C) [39,40,115,121] ou la synthèse et croissance de monocristaux par des méthodes étudiées précédemment. Parmi ces études, peu se sont intéressées à la microstructure des frittés. À ce jour, seuls Solozhenko et Bushlya ont présenté la microstructure de frittés de BP et de $B_{12}P_2$ obtenus par frittage HP-TP à partir de poudres synthétisées par SHS, respectivement à 6,5 GPa – 2330 °C et 5,2 GPa – 2120 °C [115] (cf. I.4.2.2.2).

Pour envisager la fabrication de pièces de plus grandes dimensions, il est crucial de déterminer une méthode de frittage permettant d'assurer une densification complète et uniforme. Les essais de frittage HP-HT ont montré que le frittage sous charge permet d'obtenir des échantillons globalement denses, mais de petites dimensions. Parmi les différentes méthodes de frittage sous charge, la technique SPS (*Spark Plasma Sintering*) émerge comme une solution prometteuse dont une présentation de la méthode est faite dans le paragraphe suivant.

I.5.3. Spark Plasma Sintering

La technique SPS (*Spark Plasma Sintering*) est un procédé de mise en forme et de frittage de poudres sous contrainte uniaxiale à chaud se différenciant du frittage HP (*Hot Pressing*) par un mode de chauffage par l'application d'un courant pulsé au travers d'un montage combinant un cylindre et des pistons. Un schéma d'un montage de type SPS est présenté en Figure 23. La préparation d'un échantillon consiste à introduire une poudre préalablement compactée dans une matrice en graphite (cylindre creux), où deux pistons sont insérés pour exercer une contrainte uniaxiale. Le diamètre peut varier classiquement de 8 à 50 mm, et peut aller jusqu'à 400 – 450 mm pour les plus gros modèles [122]. Le mode de chauffage est réalisé par effet Joule, qui est assuré par un courant pulsé pouvant atteindre plusieurs milliers d'ampères et passant à travers des entretoises en graphite ainsi que l'ensemble matrice et pistons. L'échauffement provoqué par effet Joule au niveau de la matrice permettra un chauffage par conduction entre la matrice et l'échantillon, alors que le courant passant au travers de la poudre permettra un échauffement interne. Ce procédé offre

l'avantage d'autoriser des rampes de montée en température extrêmement rapides, pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 1000 °C/min [123], conduisant à des cycles de frittage très courts, à haute voire très haute température (jusqu'à environ 2100 °C).

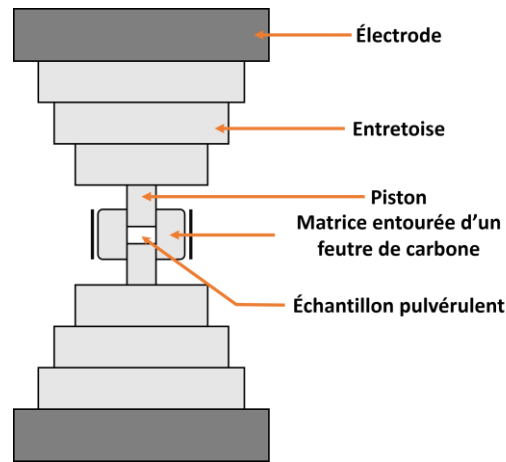


Figure 23 : Schéma d'un montage Spark Plasma Sintering

La compression exercée sur les grains favorise un réarrangement des particules par glissement aux joints de grains ou par fracture, ainsi que des modifications de forme via la déformation plastique ou la diffusion [124,125]. Cela permettrait de réduire la température de frittage (de 200 à 1000 °C par rapport aux méthodes conventionnelles) et d'accélérer le processus, ramené à quelques minutes, ce qui limite le grossissement granulaire tout en offrant un contrôle accru de la microstructure [126–128]. Ce procédé s'avère particulièrement efficace pour le frittage des matériaux réfractaires notamment les borures tels que ZrB_2 [129–131], HfB_2 [131,132], TiB_2 [133], TaB_2 [134] ou encore les carbures comme B_4C [116,135] permettant d'obtenir rapidement des échantillons denses à des températures plus basses que celles requises par les méthodes de frittage conventionnelles. En comparaison, le HP, bien que s'avérant également un moyen de densification permettant un frittage sous charge, ne permet pas d'atteindre des vitesses de densification aussi importantes que le procédé SPS. Il nécessite généralement des températures plus élevées et des durées de traitement prolongées, ce qui peut favoriser la croissance des grains et altérer les propriétés finales du matériau.

Le SPS apparaît donc prometteur pour la densification de matériaux réfractaires tels que BP et $B_{12}P_2$, caractérisés par des températures de fusion élevées (2570 °C pour BP [136] et 2120 °C pour $B_{12}P_2$ [81]). En offrant un frittage rapide à des températures réduites, le SPS pourrait limiter le grossissement granulaire et permettre un contrôle optimal de la microstructure, influant directement sur les propriétés mécaniques de ces phases.

I.5.4. Problématique de la décomposition thermique

Lors de la présentation des voies de synthèse, la prise en compte de la décomposition est un point essentiel à contrôler pour soit limiter la formation de $B_{12}P_2$, soit transformer totalement BP en $B_{12}P_2$. Actuellement, les procédés de mécanosynthèse et la voie SHS sont les seuls permettant d'obtenir une quantité suffisante de poudre pour envisager l'élaboration de pièces de grandes dimensions. Cependant, les poudres synthétisées contiennent respectivement environ 2 à 3 % en masse de $B_{12}P_2$ dans les poudres de BP, et environ 3 % en masse de BP dans les poudres de $B_{12}P_2$. Le frittage de BP et de $B_{12}P_2$ est réalisé à des températures dépassant les 1100°C. Dans ces conditions, on note que la décomposition de BP intervient avant le frittage, ne permettant pas d'obtenir un fritté de BP pur. Un moyen de limiter cette décomposition serait de travailler sous atmosphère riche en phosphore ou sous haute pression ce qui a été réalisé respectivement lors d'élaboration de couches minces par CVD ou par frittage en enclumes de diamant. Une autre option envisageable, mais difficilement applicable pour des raisons de sécurité, consisterait à effectuer un traitement thermique en « bogue », en entourant BP, qu'il soit pré-fritté ou compacté, d'un lit de matière riche en phosphore, afin de limiter la perte de phosphore.

Dans un stage de Master 2 réalisé à l'IRCER en 2015 par Mariana Trujillo Arredondo, des essais de frittage SPS de poudre de BP obtenue par SHS ont été réalisés à différentes températures sous une pression de 100 MPa pour un diamètre de pastille de 10 mm. Après frittage, la densité relative a été mesurée par poussée d'Archimède et les phases ont été identifiées par DRX. Cette étude, dont les résultats sont présentés en Figure 24, montre qu'à des températures supérieures à 1050°C, une décomposition partielle du BP est observée et, au-delà de 1450°C, les échantillons obtenus sont majoritairement composés de $B_{12}P_2$. Néanmoins, ces essais s'accompagnent d'un fort dégagement gazeux, empêchant d'obtenir des échantillons denses, avec une densité relative variant entre 52 et 60 %. Le frittage de BP est donc fortement limité par la décomposition, rendant impossible l'obtention de frittés denses.

Cependant, il semble exister un domaine de stabilité entre 1050 et 1450°C où l'échantillon reste majoritairement du BP tout en permettant une certaine densification. Ce domaine de stabilité thermique a été très peu décrit dans la littérature. La réaction de décomposition a bien été investiguée, mais il n'existe aucune information sur sa cinétique et les mécanismes élémentaires associés. Une meilleure compréhension de ce mécanisme de décomposition est essentielle pour d'une part, mieux optimiser les voies de synthèse et, d'autre part, afin de guider le choix des conditions optimales de densification de pièces denses en $B_{12}P_2$.

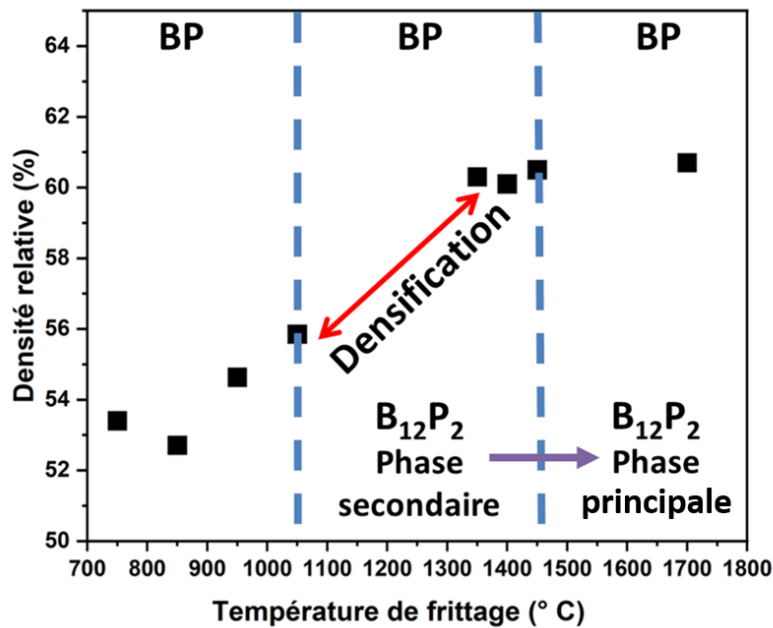


Figure 24 : Densités relatives de pastilles de 10 mm frittées par SPS en fonction de la température de palier

I.6. Démarche scientifique

Sur la base de cet état de l'art, les deux phases BP et B₁₂P₂ du système bore-phosphore ont été décrites à travers leurs voies de synthèse, leurs propriétés et leurs applications. Il en ressort que le système bore-phosphore a été peu étudié dans la littérature en raison de synthèses longues, coûteuses et à faible rendement. La plupart des études ont porté à ce jour sur la phase BP en tant que semi-conducteur, car cette phase présente des propriétés thermoélectriques très prometteuses à haute température (500-900°C) pour des applications électriques et la conception d'appareillages électriques en conditions extrêmes. Avec l'émergence de nouvelles voies de synthèse (mécanosynthèse, SHS) adaptées à la production en quantité de poudres fines de BP et de B₁₂P₂, l'élaboration de pièces céramiques denses de même composition pour des applications balistiques est dorénavant envisageable. Par ailleurs, il a été montré que les phases BP et B₁₂P₂ présentent des valeurs de dureté exceptionnelles tout en ayant des masses volumiques faibles, faisant de ces phases des candidats très prometteurs à des applications balistiques. Cependant, les premiers essais de frittage réalisés sur des poudres de BP ont révélé une instabilité thermique autour de 1100 °C avec un dégagement important de gaz, constituant un obstacle majeur au frittage. De plus, la compréhension des mécanismes de décomposition de cette phase reste encore largement incomplète dans la littérature. En vue d'élaborer des pièces de grandes dimensions pour estimer les performances balistiques, il est nécessaire d'appréhender et d'étudier la stabilité thermique de ces deux phases.

Dans le cadre du projet ANR ASTRID nommé CAPBAB (Céramiques légères A base de Phosphore de Bore pour Applications Balistiques), le LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux), l'IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie), le CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques) et l'IRCER ont collaboré pour synthétiser des poudres de BP et de $B_{12}P_2$ par mécanosynthèse et SHS. Au cours de ce projet, le LSPM s'est concentré sur l'optimisation du procédé de SHS, tandis que l'IMPMC s'est focalisé sur l'optimisation du procédé de mécanosynthèse. Le CTTC a joué un rôle crucial sur le changement d'échelle du procédé de synthèse, permettant une production accrue de poudre avec pureté élevée. En raison de contraintes de temps, il n'a pas été possible d'optimiser simultanément les conditions de synthèse pour BP et $B_{12}P_2$. En particulier, seulement une faible quantité de BP a été rendue disponible au cours de ce travail. Cette quantité sera utilisée pour étudier la stabilité thermique afin d'approfondir la compréhension des mécanismes élémentaires de sa décomposition. Il a donc été décidé de privilégier la production de la phase ayant le plus grand potentiel pour les applications visées. Le choix s'est naturellement porté sur $B_{12}P_2$ en raison de ses propriétés mécaniques supérieures à celles de BP et de sa stabilité à haute température.

Les objectifs principaux de cette thèse sont de fournir une meilleure compréhension de la stabilité thermique des phases BP et $B_{12}P_2$, puis d'élaborer des pièces de grandes dimensions pour des applications balistiques. Le chapitre II sera consacré à la présentation des matières premières et des méthodes expérimentales employées. Le chapitre III se concentrera sur l'étude de transformation de phases entre BP et $B_{12}P_2$. Sur la base de ces résultats, le chapitre IV abordera le frittage et la caractérisation des frittés obtenus par SPS. Enfin, le chapitre V traitera de l'élaboration de pièces de grandes dimensions, de la caractérisation mécanique des frittés, et de leurs performances balistiques.

Chapitre II. Méthodes expérimentales et caractérisation des matières premières

II.1. Introduction

Dans un premier temps, ce chapitre vise à caractériser les matières premières utilisées dans le cadre des travaux. En effet, les poudres étudiées, synthétisées en laboratoire, nécessitent au préalable un bilan détaillé de leurs propriétés structurales et morphologiques, constituant une étape essentielle pour la poursuite des différentes études. Puis, dans un deuxième temps, les méthodes expérimentales employées pour leur traitement thermique seront présentées, qu'il s'agisse d'évaluer la stabilité thermique des phases ou de densifier les poudres. Enfin, dans une dernière partie, les techniques et méthodes utilisées pour la caractérisation mécanique des échantillons denses seront détaillées.

II.2. Caractérisations des matières premières

II.2.1. Méthodologie

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les poudres de BP et $B_{12}P_2$ ont été synthétisées soit par la voie SHS développée par le LSPM, soit par mécanosynthèse mise en œuvre par l'IMPMC pour BP et par le CTTC pour $B_{12}P_2$. Ces deux méthodes de synthèse conduisent à des poudres présentant des granulométries et des phases secondaires légèrement différentes. Les lots de poudre étudiés incluent trois lots de BP (BP_1_SHS, BP_2_SHS et BP_MEC), ainsi que deux lots de $B_{12}P_2$ ($B_{12}P_2$ _SHS et $B_{12}P_2$ _MEC). La nomenclature adoptée pour la suite de ce manuscrit reflète à la fois la phase principale de la poudre, le numéro du lot et la méthode de synthèse utilisée : SHS et MEC (pour la mécanosynthèse).

Pour caractériser et quantifier les phases présentes dans les poudres, des analyses de DRX, avec affinement par la méthode de Rietveld, ont été effectuées. La taille moyenne des grains a été estimée à partir d'analyses granulométriques basées sur des images obtenues soit par microscopie électronique à balayage (MEB) soit par microscopie électronique en transmission (MET) selon la taille moyenne des objets à analyser. Par ailleurs, des mesures menées par pycnométrie à l'hélium ont permis de déterminer la masse volumique des différents lots. Après frittage, la densité relative et la porosité ouverte des échantillons ont été mesurées par poussée d'Archimède. La détermination de la taille des grains après frittage a également été déterminée par analyse d'image à partir de clichés MEB. Des analyses complémentaires sur échantillon dense pour caractériser les défauts cristallins ont été réalisées par MET par préparation en lame mince.

Dans le cadre de l'étude de la stabilité thermique de la phase BP, qui sera abordée dans le Chapitre III, des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide et par

spectroscopie EELS (couplée au MET ont été menées. Ces techniques seront brièvement décrites dans ce chapitre, accompagnées des spectres de référence des phases étudiées.

À l'exception des techniques de spectrométrie de RMN de solide et de EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) qui sont des techniques moins conventionnelles, l'ensemble des techniques de caractérisation sont présentées dans l'Annexe 1 intitulée « Techniques de caractérisations » où seront détaillés dans l'ordre :

- Annexe 1.1 : Diffractions des rayons X et affinement de Rietveld
- Annexe 1.2 : Pycnométrie hélium
- Annexe 1.3 : Microscopie électronique à balayage et à transmission
- Annexe 1.4 : Analyse d'images (Indexation SAED et analyse granulométrique)
- Annexe 1.5 : Poussée d'Archimède

II.2.2. Analyses physico-chimiques de la poudre de BP

Afin de déterminer les proportions des phases présentes dans les différents lots de BP, des analyses de DRX couplées à un affinement Rietveld ont été réalisées. Les résultats sont présentés en Figure 25. Les lots BP_1_SHS et BP_MEC, bien qu'issus de deux méthodes de synthèse différentes, montrent une composition similaire avec environ 96 % en masse de BP et 4 % en masse de $B_{12}P_2$. La présence de cette proportion de $B_{12}P_2$ semble cohérente avec les résultats rapportés dans la littérature pour des procédés de synthèse similaires [39,42]. Cela peut s'expliquer par la formation de gradients thermiques lors de la synthèse, favorisant la décomposition partielle de BP en $B_{12}P_2$. En revanche, pour le lot BP_2_SHS, la quantité de $B_{12}P_2$ est plus élevée, atteignant environ 9 % en masse. Une faible quantité de BPO_4 (< 0,5 % en masse) est également détectée, ce qui pourrait s'expliquer par la présence résiduelle de précurseurs non consommés lors de la magnésiothermie.

En ce qui concerne les profils de diffraction, peu de différences significatives sont observées entre les lots BP_1_SHS et BP_2_SHS, indiquant une cristallinité et une distribution granulométrique comparables. En revanche, pour le lot BP_MEC, les pics de diffraction montrent un élargissement notable, souvent attribué à une réduction de la taille des cristallites, conformément à l'élargissement des pics de diffraction prévue par la relation de Scherrer. Pour valider les variations de morphologie et de taille des grains, des analyses complémentaires par MEB et MET ont été effectués sur les différents lots de poudres.

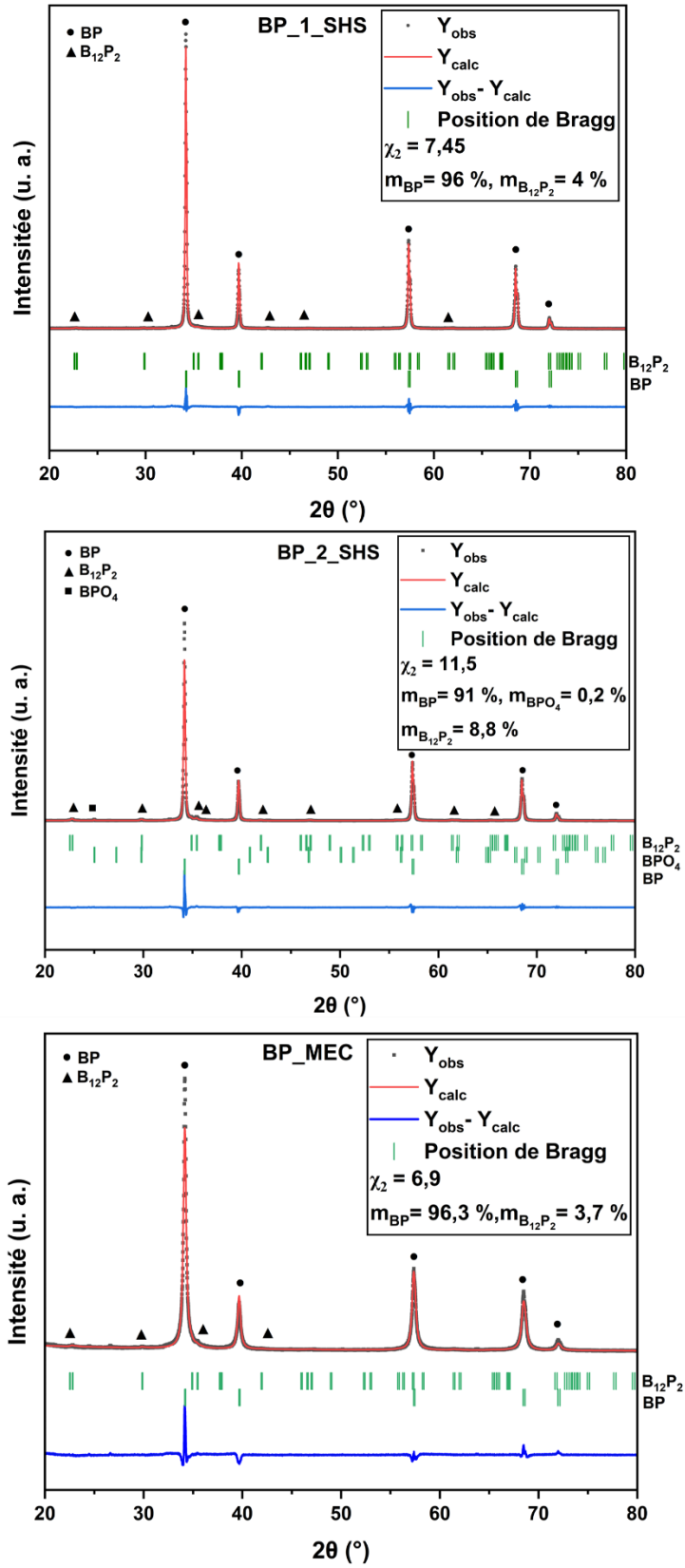


Figure 25 : Diffractogrammes RX des lots de poudres BP_1_SHS, BP_1_SHS et BP_MEC

Les lots de poudres BP_1_SHS et BP_2_SHS ont été caractérisés par MEB (Figure 26) afin d'estimer la taille moyenne des grains et d'analyser la morphologie des particules par analyse d'images. L'analyse d'image a permis d'estimer la taille moyenne des grains à 306 ± 35 nm pour BP_1_SHS et à 309 ± 42 nm pour BP_2_SHS. La distribution granulométrique des deux lots, présentée en Figure 27, révèle une répartition similaire avec un mode de distribution aux alentours de 300 nm mais asymétrique s'étendant jusqu'à environ 1,5 μ m.

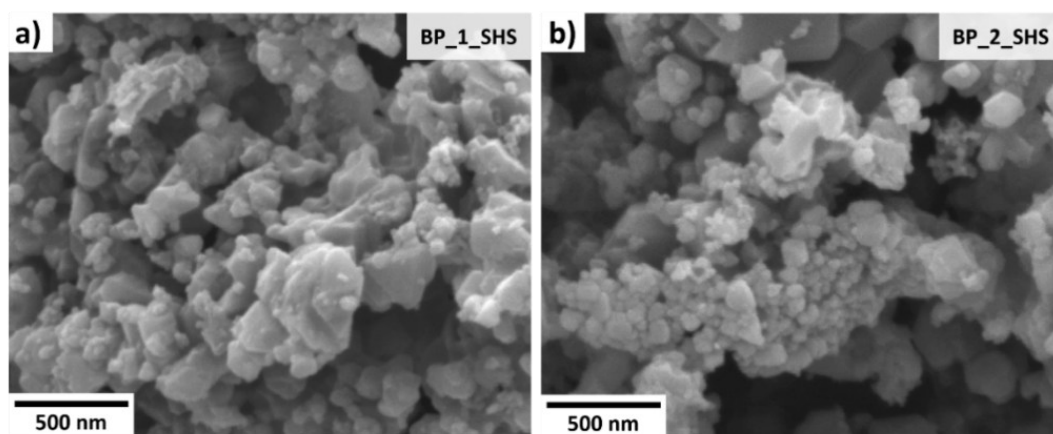


Figure 26 : Images de microscopie électronique en balayage de la poudre BP_1_SHS en a) et de la poudre BP_2_SHS en b), pour la détermination de la taille de grains

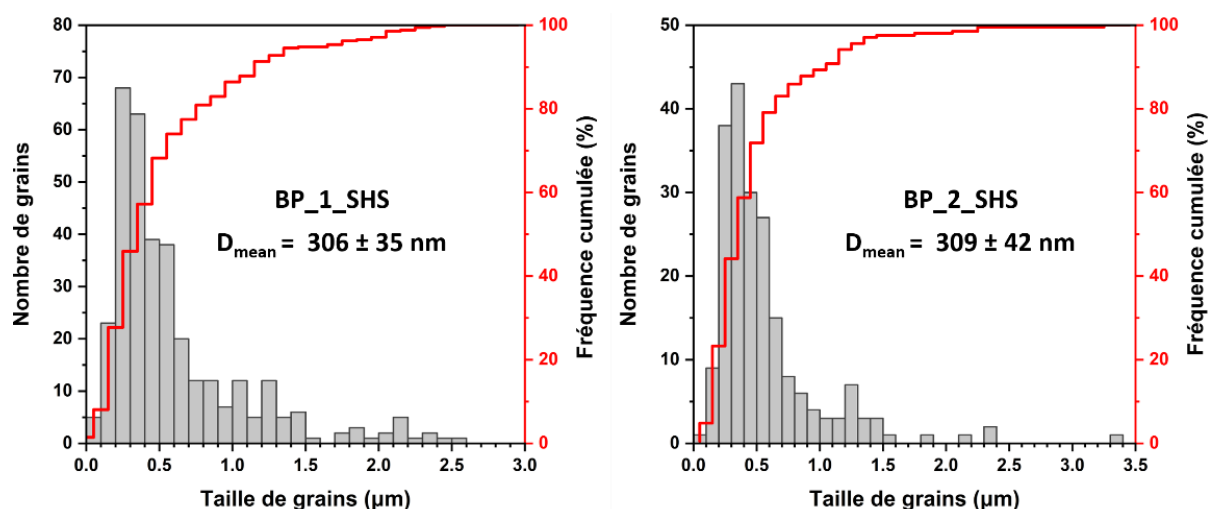


Figure 27 : Distributions granulométriques des lots de poudres BP_1_SHS et BP_2_SHS

Des analyses complémentaires par MET sur le lot BP_1_SHS, reportés en Figure 28, ont permis d'identifier deux populations distinctes de grains de morphologies bien distinctes. La première population se compose de grains facettés, dont le diamètre moyen est compris entre 250 nm et 1 μ m. La seconde population est constituée de grains avec les bords plus arrondis, avec des tailles variant entre 20 et 50 nm.

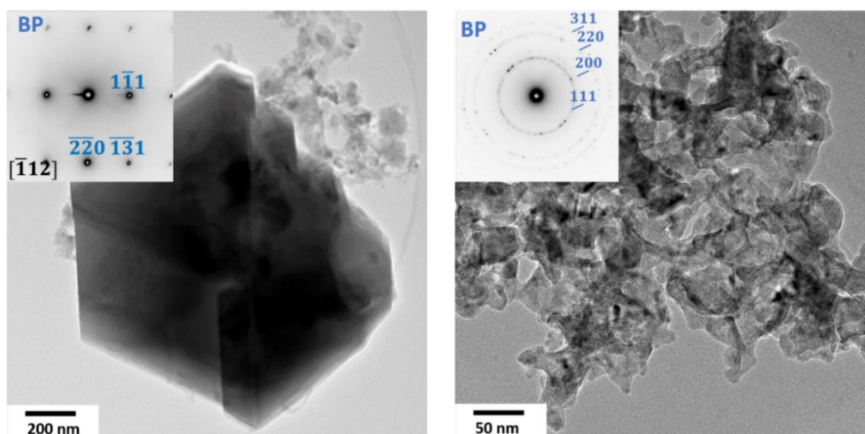


Figure 28 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la poudre BP_1_SHS montrant deux populations morphologiques distinctes de grains de BP. À gauche, des grains facettés ; à droite, un ensemble de grains polycristallins arrondis.

Pour le lot BP_MEC, en raison de la taille des grains nettement plus petite que pour les deux autres lots (< 100 nm), la granulométrie a été déterminée à partir des images MET présentées en Figure 29. La distribution granulométrique, illustrée en Figure 30, révèle un mode de distribution aux alentours de 40 nm légèrement asymétrique, s'étendant jusqu'à environ 100 nm, avec une taille moyenne des grains estimée à 50 ± 3 nm.

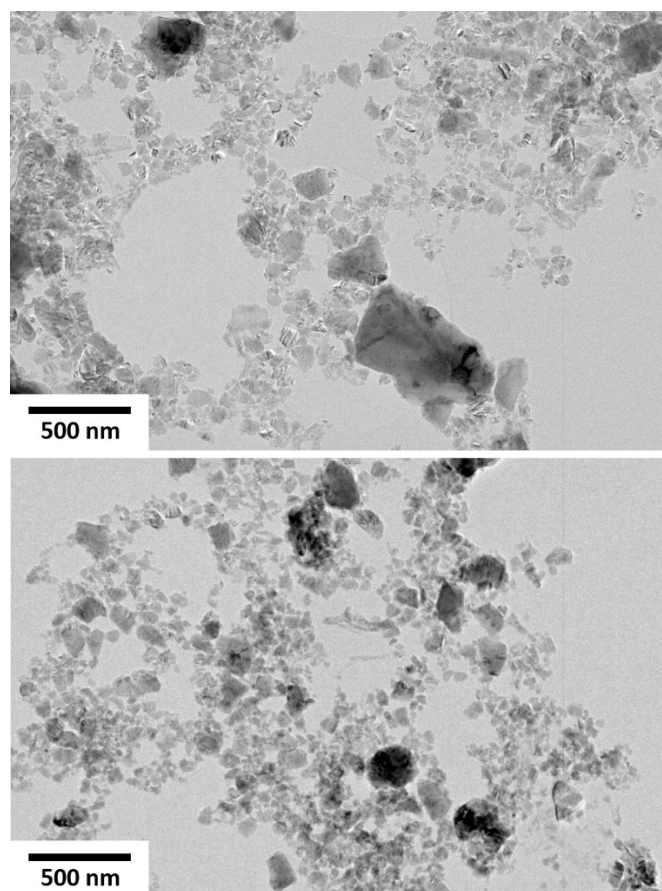


Figure 29 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la poudre BP_MEC pour la détermination de la taille moyenne des grains.

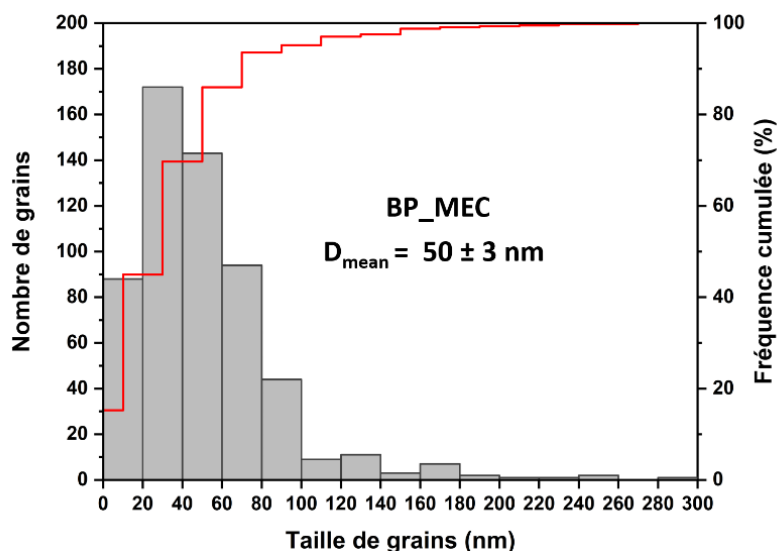


Figure 30 : Distribution granulométrique du lot de poudre BP_MEC

Les grains de BP, qu'ils soient issus de la mécanosynthèse ou de SHS, semblent présenter une morphologie majoritairement polyédrique, à l'exception des grains de très petite taille qui peuvent apparaître légèrement arrondis. La morphologie des grains de BP semble être équiaxe, c'est-à-dire que leurs dimensions sont approximativement égales dans toutes les directions, sans allongement ni aplatissement marqué.

Les lots BP_1_SHS et BP_2_SHS ont été caractérisés par pycnométrie à l'hélium afin de déterminer leur masse volumique. Les valeurs obtenues, respectivement de $2,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $2,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, apparaissent relativement proches. La masse volumique théorique du BP étant de $2,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ces valeurs sont donc légèrement inférieures à la valeur théorique. Cette différence peut s'expliquer par la présence de B_{12}P_2 dans les deux lots, qui présente une masse volumique plus faible ($2,596 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Ainsi, plus le taux de B_{12}P_2 est élevé, plus la masse volumique mesurée expérimentalement diminue. Pour le lot BP_MEC, la quantité de poudre disponible était insuffisante pour réaliser une mesure ($< 30 \text{ mg}$). Cependant, étant donné le taux d'impuretés similaire à celui du lot BP_1_SHS, il est raisonnable de supposer que la masse volumique doit être très proche. Le tableau ci-dessous récapitule les différentes caractéristiques déterminées lors des caractérisations :

Tableau 10 : Bilan des caractérisations des lots BP_1_SHS, BP_2_SHS et BP_MEC

	Proportion massique des phases			Taille moyenne des grains	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
	BP(wt.%)	B_{12}P_2 (wt.%)	BPO_4 (wt.%)		
BP_1_SHS	96 %	4 %	-	$306 \pm 35 \text{ nm}$	2,91
BP_2_SHS	91 %	8,8 %	0,2 %	$309 \pm 42 \text{ nm}$	2,89
BP_MEC	96,3 %	3,7 %	-	$50 \pm 3 \text{ nm}$	-

II.2.3. Analyses physico-chimiques de la poudre de $B_{12}P_2$

Concernant les lots de poudres de $B_{12}P_2$, les analyses réalisées sont présentées en Figure 31. Pour le lot $B_{12}P_2_SHS$, la poudre est majoritairement composée de $B_{12}P_2$, avec la présence de phases secondaires telles que BPO_4 , BP et de l'acide borique (H_3BO_3).

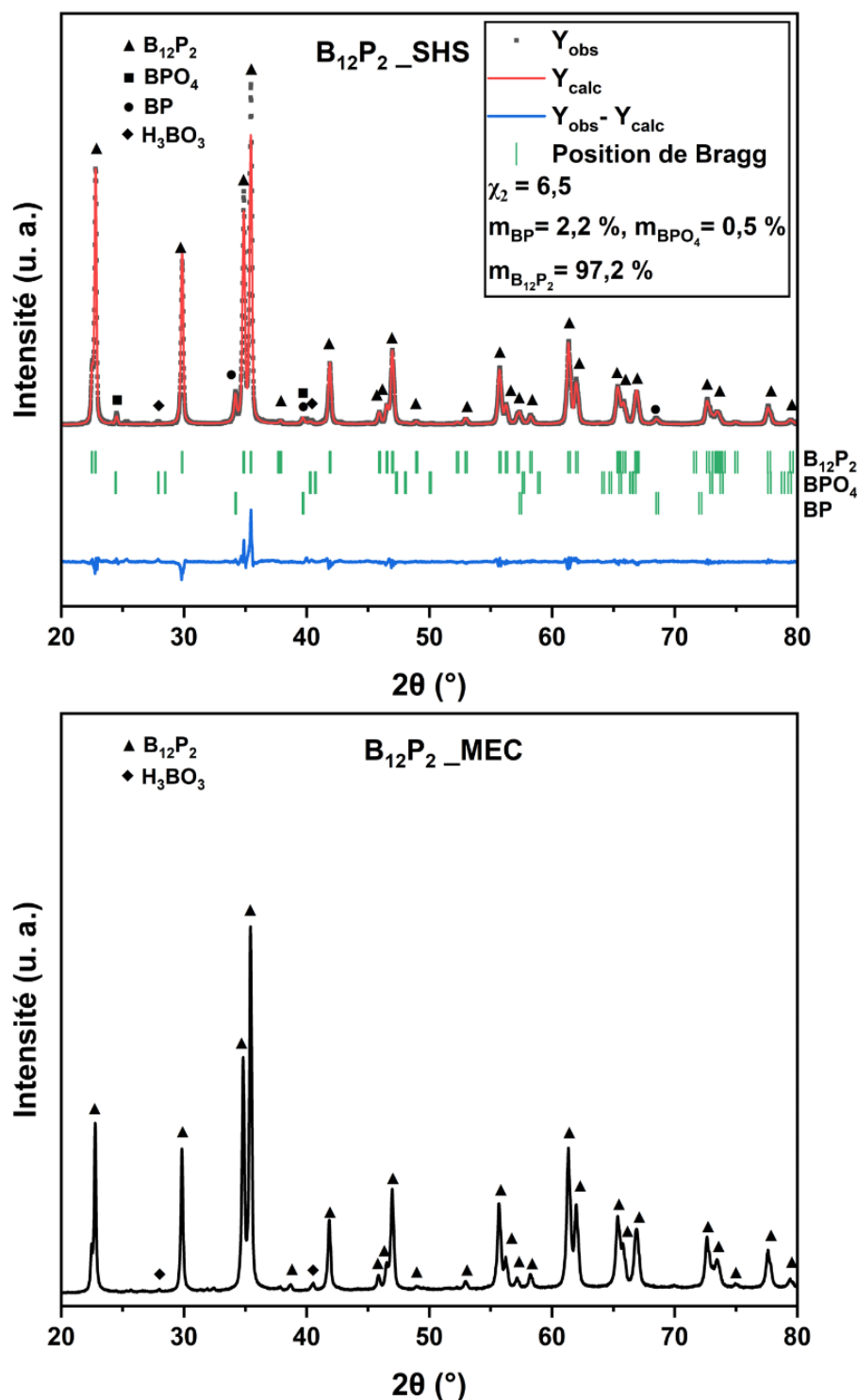


Figure 31 : Diffractogrammes des RX des lots de poudres $B_{12}P_2_SHS$ et $B_{12}P_2_MEC$

Un affinement Rietveld a été effectué pour les phases $B_{12}P_2$, BP et BPO_4 . En revanche, la quantité de H_3BO_3 est trop faible pour permettre un affinement. D'après l'affinement Rietveld, la poudre contient environ 2 % en masse de BP et environ 0,5 % de BPO_4 . Quant à l'acide borique, la très faible intensité des pics permet de suggérer que la proportion de cette phase est très faible, probablement inférieure à 1 % en masse. Pour le lot $B_{12}P_2_MEC$, l'analyse DRX révèle la présence de $B_{12}P_2$ et de H_3BO_3 . Aucune trace de BP ou de BPO_4 n'a été détectée, ce qui laisse penser que ces impuretés sont présentes en quantité infime (< 0,5 % en masse), insuffisante pour permettre un affinement Rietveld.

À partir de clichés MEB pris au même grandissement ($\times 10\,000$) pour les deux lots de poudres, reportés en Figure 32, il est observé que la poudre $B_{12}P_2$ synthétisée par la voie SHS présente des grains de tailles plus grandes que ceux obtenus par mécanosynthèse. Les grains de $B_{12}P_2$ sont caractérisés par une géométrie prismatique, plus ou moins allongée, en particulier dans le lot $B_{12}P_2_SHS$, où certains grains peuvent atteindre une longueur de 4 μm . Une analyse d'images a été réalisée à partir des clichés MEB, permettant d'estimer la taille moyenne des grains. Cette distribution granulométrique est présentée en Figure 33. La taille moyenne des grains du lot $B_{12}P_2_SHS$ est estimée à 628 ± 68 nm, tandis que pour le lot $B_{12}P_2_MEC$, la taille moyenne des grains est de 331 ± 26 nm. Les deux lots de poudres présentent des distributions granulométriques distinctes. La poudre $B_{12}P_2_MEC$ a une granulométrie plus fine, avec un mode de distribution aux alentours de 200 nm. L'enveloppe de la courbe granulométrique montre une tendance vers des grains de tailles plus grandes, pouvant dépasser 1 μm , bien que le nombre de grains diminue de manière significative à mesure que la taille augmente. En revanche, le lot $B_{12}P_2_SHS$ présente une distribution granulométrique plus large et multimodale, s'étendant de 100 nm à 4 μm avec un mode de distribution situé vers 400 nm et un deuxième vers 1,25 μm .

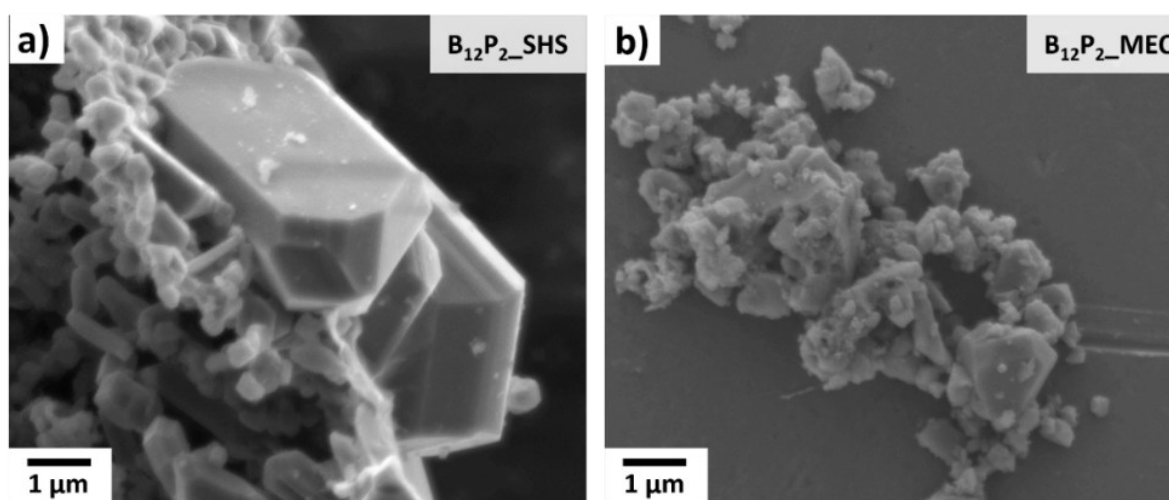


Figure 32 : Images de microscopie électronique en balayage (électrons secondaires) de la poudre $B_{12}P_2_SHS$ en a) et de la poudre $B_{12}P_2_MEC$ en b), pour la détermination de la taille de grains

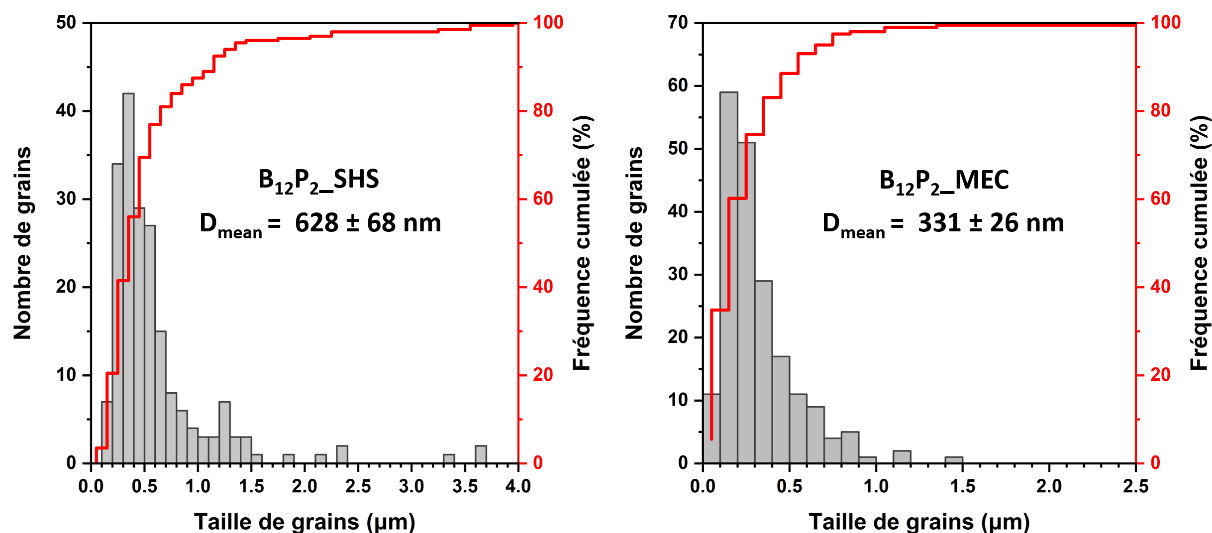


Figure 33 : Distributions granulométriques des lots de poudres B₁₂P₂_SHS et B₁₂P₂_MEC

Les masses volumiques des deux lots de poudres B₁₂P₂_SHS et B₁₂P₂_MEC ont été déterminées par pycnométrie à l'hélium, avec des valeurs respectives de 2,56 g·cm⁻³ et 2,57 g·cm⁻³. Ces résultats sont proches de la valeur théorique (2,596 g·cm⁻³), ce qui suggère que le faible taux d'impuretés dans les deux poudres a peu d'impact sur la masse volumique. Le tableau ci-dessous récapitule les différentes caractéristiques déterminées lors des caractérisations.

Tableau 11 : Bilan des caractérisations des lots B₁₂P₂_SHS et B₁₂P₂_MEC

	Proportion massique des phases				Taille moyenne des grains	Masse volumique (g·cm ⁻³)
	BP(wt.%)	B ₁₂ P ₂ (wt.%)	BPO ₄ (wt.%)	H ₃ BO ₃		
B₁₂P₂_SHS	2,2 %	97,2 %	0,5 %	< 1%	628 ± 68 nm	2,56
B₁₂P₂_MEC	-	≈ 99 %	-	< 1%	331 ± 26 nm	2,57

II.2.4. Caractérisations spectroscopiques

II.2.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

Au cours de ces travaux, deux stages de Master 2 ont été réalisés par Ikram El-Otmani et Ghita El Khalfi en collaboration avec le CEMTHI, portant en particulier sur l'étude de la RMN du bore et du phosphore en phase solide pour les phases BP et B₁₂P₂. Ces travaux seront intégrés dans le Chapitre III afin d'approfondir l'analyse de l'évolution structurale de la phase BP après divers traitements thermiques.

II.2.4.1.1. Description de la Résonance Nucléaire à l'état solide

La spectroscopie de Résonance Magnétique à l'état solide, ou SS-NMR (*Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*), est une technique de spectroscopie quantitative et non

destructive utilisée pour caractériser à une échelle atomique l'environnement chimique et dynamique des atomes porteurs de spins nucléaires dans les matériaux solides (poudres, échantillons amorphes, monocristaux...). La structure locale autour des noyaux est déterminée par la mesure de l'effet d'écrantage du champ magnétique par les électrons environnants, appelé déplacement chimique. Ce déplacement est quantifié comme une différence de fréquence par rapport à un élément de référence, en partie par million (ppm). Sous l'influence du champ magnétique principal, l'effet d'écrantage modifie la fréquence de résonance (ou fréquence de Larmor) des spins nucléaires, ce qui se manifeste par la position des pics sur le spectre RMN. Cette technique a pris une importance considérable dans la caractérisation des matériaux diamagnétiques et diélectriques, grâce à sa capacité à analyser l'environnement local des noyaux même dans des matériaux désordonnés, vitreux ou amorphes. [137,138]. À cet égard, la RMN est une technique fournissant à la fois une caractérisation isotrope et anisotrope de l'environnement local pour des noyaux légers (H, B, Li, Na, Si, P, Al, O) [139].

La fréquence de résonance est la fréquence à laquelle un moment magnétique nucléaire précesse autour d'un champ magnétique externe. Elle est déterminée par la relation entre le moment magnétique du noyau et l'intensité du champ magnétique appliqué, et est donnée par l'Équation II-1. Cette fréquence spécifique permet aux spins nucléaires de résonner, produisant ainsi les signaux détectés et analysés pour obtenir des informations sur l'environnement chimique et la structure des matériaux étudiés.

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{Équation II-1}$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, B_0 est l'intensité du champ magnétique appliqué

Pour les analyses RMN à haute résolution de poudres, l'interaction Zeeman entre le spin nucléaire et le champ magnétique statique est toujours considérée comme dominante, toutes les autres interactions étant traitées comme des perturbations. L'interaction Zeeman correspond à la séparation d'un niveau d'énergie atomique donné en plusieurs sous-niveaux d'énergies différentes sous l'effet du champ magnétique appliqué. L'intérêt de la RMN à l'état solide réside d'une part, dans sa capacité à acquérir des spectres à haute résolution et, d'autre part, à réaliser des expériences plus complexes combinant la manipulation cohérente de systèmes multispins à la fois dans l'espace réel par rotation de l'échantillon (rotation à l'angle magique qui sera détaillée dans le paragraphe suivant) et dans l'espace de spin par impulsion de radiofréquence.

En RMN à l'état solide, les interactions anisotropes, telles que les interactions dipolaires dipole-dipole entre les spins nucléaires et les interactions quadripolaires, peuvent

causer un élargissement significatif des lignes spectrales. Ces interactions dépendent de l'orientation relative des spins par rapport au champ magnétique externe. En 1959, Andrew *et al.* ont proposé une méthode pour réduire cet élargissement dipolaire par la rotation rapide de l'échantillon autour d'un angle spécifique par rapport au champ magnétique appliqué, appelé l'angle magique ($54,74^\circ$) [140]. Cette technique connue sous le nom de *Magic Angle Spinning* (MAS), permet d'obtenir des spectres correspondant à des interactions où les effets anisotropes sont moyennés. La méthode MAS améliore ainsi la résolution des spectres en réduisant l'impact des interactions anisotropes, rendant possible une analyse plus précise des matériaux solides.

II.2.4.1.2. RMN des noyaux de bore ^{11}B et phosphore ^{31}P

Des analyses RMN du bore ^{11}B ($I = 3/2$) et du phosphore ^{31}P ($I = 1/2$), ont été réalisées pour déterminer l'environnement local des phases à base de bore et de phosphore (BP, B_{12}P_2 , BN, BPO_4) présents dans les poudres. Les analyses spectrométriques ont été réalisées au CEMTHI à l'aide de spectromètres Bruker Avance fonctionnant à 850 MHz (20 Tesla) pour le ^{11}B et 300 MHz (7 Tesla) pour le ^{31}P (Bruker, Allemagne). Des rotors en BN ont été utilisés, de diamètres 2,5 mm ou 4 mm. Le stator étant composé en BN, il est nécessaire de soustraire son signal sur les spectres étudiés. Pour ce faire les signaux de bore ^{11}B du stator en BN ont été enregistrés au préalable dans les mêmes conditions et soustraits des spectres avant leur analyse. Les poudres à analyser ont été comprimées dans des rotors, mis en rotation à des vitesses variant de 10 à 30 KHz, en fonction de la taille du rotor et du type d'expérience réalisée. À partir de poudres de référence de BP et B_{12}P_2 présentant la plus grande pureté (BP_1_SHS et B_{12}P_2 _MEC), les signatures des environnements de bore et de phosphore des phases BP et B_{12}P_2 ont pu être identifiées, avec les spectres de référence illustrés en Figure 34.

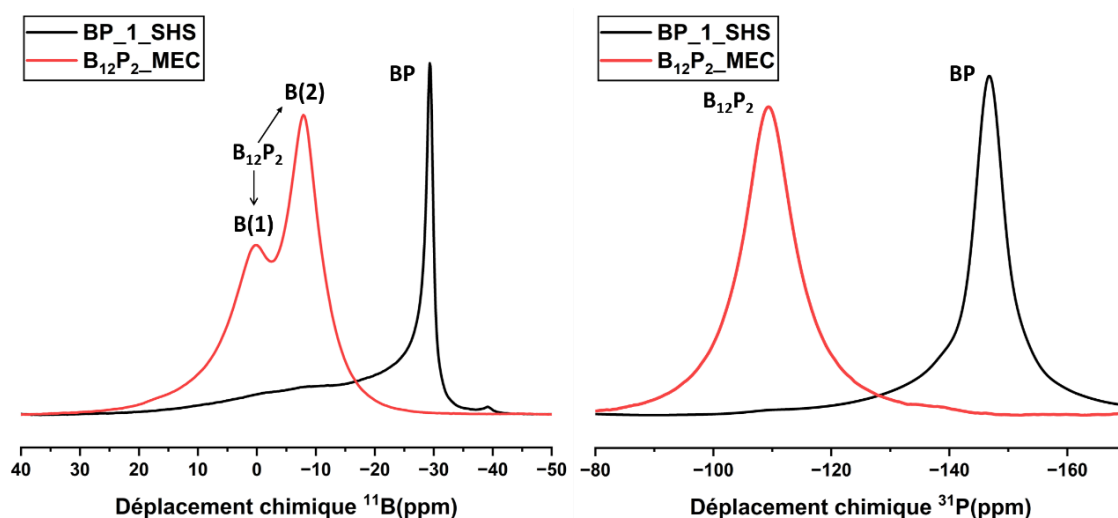


Figure 34 : Déplacements chimiques du bore ^{11}B et ^{31}P pour les poudres de référence BP_1_SHS et B_{12}P_2 _MEC.

Concernant les environnements du bore, la phase BP présente un unique site détecté à -28,1 ppm, tandis que la phase $B_{12}P_2$ montre deux environnements distincts autour de -7,9 et 0,9 ppm, correspondant respectivement aux atomes de bore entourés exclusivement de bore et à ceux adjacents à un atome de phosphore. Il est à noter qu'un pic de très faible intensité, non identifié, apparaît autour de -39 ppm pour la poudre de BP.

Pour les environnements du phosphore, les phases BP et $B_{12}P_2$ possèdent chacune un unique site pour le phosphore, détecté respectivement à -176,7 et -109,4 ppm.

II.2.4.2. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

II.2.4.2.1. Description de la technique EELS couplée à du MET

La spectroscopie électronique en perte d'énergie (EELS) est une technique utilisée pour analyser la structure électronique et la composition chimique des matériaux. Elle repose sur la mesure des pertes d'énergie subies par des électrons après leur interaction inélastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons interagissent avec les atomes en transférant une partie de leur énergie, ce qui provoque des excitations électroniques. Ces pertes d'énergie sont ensuite analysées par un spectromètre, fournissant des informations sur les transitions électroniques, la composition chimique et les propriétés physiques du matériau. L'EELS permet ainsi de caractériser des phénomènes tels que les plasmons, les transitions interbandes et les bords d'ionisation, apportant une compréhension fine des états électroniques locaux dans le matériau.

Couplée à la microscopie électronique en transmission, l'EELS devient une méthode de caractérisation permettant d'obtenir des informations structurales et chimiques à une résolution nanométrique. Un faisceau d'électrons à haute énergie, généralement compris entre 100 et 300 keV, traverse un échantillon mince ou une poudre. Les électrons interagissent de manière élastique et inélastique avec les atomes du matériau. Lorsqu'ils perdent de l'énergie *via* des interactions inélastiques, ces pertes sont mesurées pour fournir des données sur les propriétés électroniques et chimiques. L'EELS couplée au MET permet d'identifier les éléments présents avec une grande précision à partir de leurs signatures spécifiques dans le spectre des pertes d'énergie. Cette méthode permet également d'étudier la structure électronique locale, en observant des excitations telles que les transitions électroniques entre bandes ou les plasmons de surface, ainsi que les liaisons chimiques dans le matériau. Les spectres obtenus se divisent généralement en trois régions principales :

- le pic « sans perte » correspondant au pic le plus intense centré sur zéro eV, il est caractéristique des électrons incidents qui n'ont pas subi d'interactions avec la matière ;
- la région des faibles pertes d'énergie située en dessous de 50 eV, cette région est associée aux interactions des électrons avec les couches de valence. Elle est souvent utilisée pour l'étude des plasmons et des changements de valence ;
- la région des fortes pertes d'énergie au-delà de 50 eV, cette région révèle les seuils d'ionisation résultant des interactions avec les électrons des couches électroniques (K,L,...). Elle permet d'identifier des éléments spécifiques et d'effectuer des analyses quantitatives.

L'association de l'EELS avec la MET permet d'obtenir des cartographies élémentaires et spectrales d'une grande précision, souvent jusqu'à l'échelle nanométrique.

II.2.4.2.2. Méthodologie des analyses par EELS

Les acquisitions de cartographie et spectres par EELS ont été réalisées au CEMTHI à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV, équipé d'un double correcteur d'aberrations sphériques.

Les données EELS ont été acquises en mode DUAL-EELS. Ce mode permet de réaligner les spectres sur le pic de perte nulle, de soustraire le fond et de corriger les effets de diffusion multiple. Dans la région des fortes pertes d'énergie EELS, chaque seuil d'ionisation présente une structure fine qui peut s'étendre jusqu'à 30 eV au-dessus du fond continu. Par exemple, le seuil d'ionisation de la couche électronique K du bore se situe à 188 eV et le seuil d'ionisation de la couche électronique L_{2,3} du phosphore à 129 eV. Cette structure, appelée *Energy-Loss Near-Edge Structure* (ELNES), correspond à une signature propre à chaque élément du matériau. L'ELNES est produite par les transitions des électrons d'un état de couche interne vers la bande de conduction, c'est-à-dire des états non occupés. Cette transition fournit des informations cruciales sur la densité d'états de la bande de conduction du composé. En analysant l'ELNES, il est possible d'obtenir des données sur les environnements de liaison des atomes, les états d'oxydation et d'autres caractéristiques chimiques.

À partir des ELNES, il est possible de décomposer le spectre EELS à partir d'un algorithme des moindres carrés implémenté directement dans le logiciel Gatan GMS 3.5. À partir d'un spectre sur un échantillon, l'algorithme ajuste les spectres de référence fournis en entrée en utilisant des coefficients d'ajustement afin d'obtenir la combinaison linéaire optimale. Cette approche permet de déterminer la quantité de chaque élément et permet de générer des cartographies de phases dans le cas d'une acquisition sur une zone de l'image.

Les spectres EELS de référence des phases étudiées, incluant la phase BP, la phase $B_{12}P_2$ et la phase BN hexagonale, cette dernière étant observée comme contamination dans les études ultérieures, ont été obtenus à partir de grains bien cristallisés. Ces spectres sont présentés respectivement en Figure 35, Figure 36 et Figure 37. À partir du grain observé en Figure 35a, le spectre associé permet d'estimer une composition atomique proche de celle de BP (48 ± 3 at.% de P et 52 ± 3 at.% de B). De plus, le cliché SAED, en utilisant la fiche PDF du BP, confirme que le grain sélectionné correspond bien à cette phase. Ainsi, la Figure 35b donne le spectre référence de la phase BP.

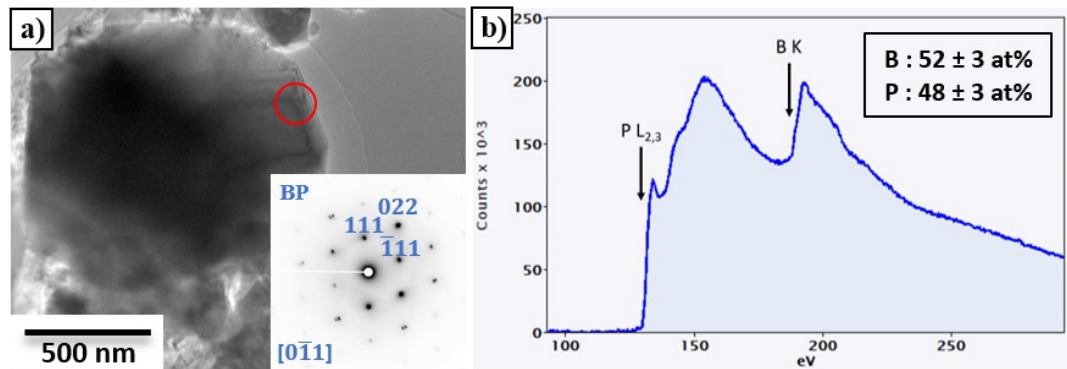


Figure 35 : Spectre EELS de référence pour la phase BP obtenu à partir d'un grain cristallisé de BP : (a) image MET et motif de diffraction électronique (SAED) associé du grain de BP (cercle rouge), (b) spectre EELS du bore (bord B-K) et du phosphore (bord P- $L_{2,3}$).

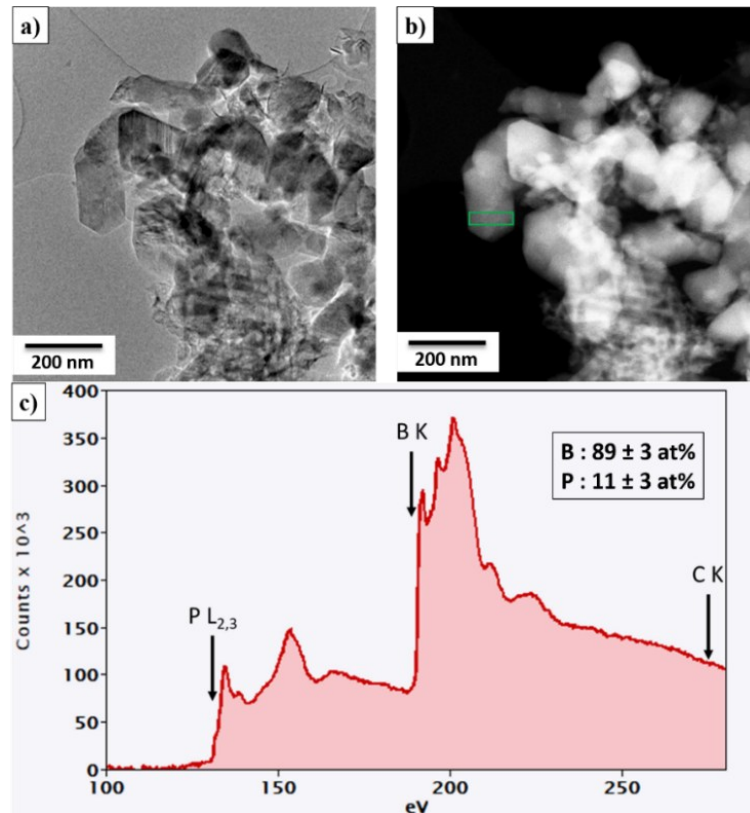


Figure 36 : Spectre EELS de référence pour la phase $B_{12}P_2$ obtenue à partir d'un grain cristallisé de $B_{12}P_2$: (a) image MET du grain de $B_{12}P_2$; (b) image HAADF-STEM du même grain; (c) spectre EELS du bore (bord B-K) et du phosphore (bord P- $L_{2,3}$).

De même, un spectre EELS (Figure 36b) a été obtenu à partir d'un grain de $B_{12}P_2$ bien cristallisé (Figure 36a et Figure 36b), dont la composition atomique est de 89 ± 3 at.% de bore et 11 ± 3 at.%. Cette composition est relativement proche de celle de $B_{12}P_2$ stœchiométrique, qui est théoriquement de 14,3 at.% de P et 85,7 at.% de B.

Au cours des études ultérieures, des grains sous la forme de filaments ont été observés. Ces grains peuvent être associés des filaments de BN hexagonal, dont le spectre de référence (Figure 37c) a été obtenu à partir des Figure 37a et Figure 37b

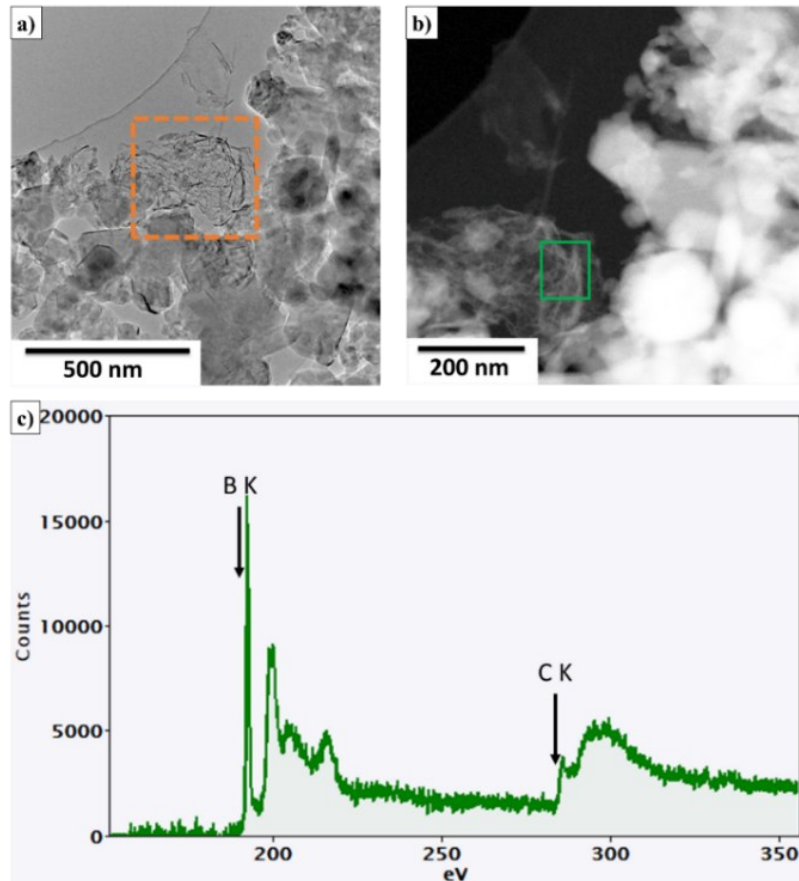


Figure 37 : Spectre EELS de référence pour la phase BN hexagonale : (a) image MET des filaments de BN (zone délimitée par un rectangle orange); (b) Image HAADF-STEM correspondante; (c) spectre EELS du bore (bord B-K) et du carbone (bord C-K).

II.3. Traitements thermiques des poudres

Le traitement thermique des échantillons de phosphures de bore est une étape essentielle des travaux de cette thèse, que ce soit pour analyser leur stabilité thermique, éliminer les impuretés ou pour activer les mécanismes de frittage.

Ce paragraphe décrit les méthodes et équipements utilisés pour effectuer les différents traitements thermiques. Trois types de traitements ont été réalisés : l'analyse thermogravimétrique, les traitements en four graphite et le frittage par *Spark Plasma Sintering* (SPS).

II.3.1. Analyse thermogravimétrique

Pour l'analyse thermogravimétrique (ATG), une expérimentation a été réalisée sous un flux d'argon à l'aide d'un appareil STA 449 F3 (Netzsch, Allemagne). L'instrumentation comprend un capteur ATD-ATG (Analyse Thermique Différentielle couplée Analyse Thermogravimétrique) en Al_2O_3 , des thermocouples de type S en Pt-PtRh10 %, des creusets en Al_2O_3 , ainsi qu'un four en SiC. Un cycle thermique sans palier a été effectué, comprenant une montée et une descente en température à une rampe de 20 °C/min.

II.3.2. Protocole des essais de décomposition en four graphite sous vide dynamique

Dans le Chapitre III, différents traitements thermiques sous vide des lots de poudres de BP ont été réalisés afin d'étudier les mécanismes de décomposition de BP en B_{12}P_2 . Ces traitements ont été effectués à l'aide d'un four à graphite VHT 8/22-GR (Nabertherm, Allemagne), sous vide dynamique. Une rampe de montée en température de 10°C/min est appliquée jusqu'à la température choisie, suivie d'un palier de durée variable, puis une rampe de descente de 20°C/min est intégrée au cycle. Avant la réalisation du cycle thermique, 300 mg de poudre de BP est broyé dans un mortier en B_4C , puis disposé en lit de poudre dans un creuset en Al_2O_3 .

II.3.3. Protocole des essais de frittage par Spark Plasma Sintering

Dans les chapitres IV et V, des essais de frittage par *Spark Plasma Sintering* (SPS) ont été réalisés à l'aide du dispositif Dr. Sinter SPS 825 commercialisé par la société Fuji Electronics Industrial Co. Ltd (Japon). Deux géométries de matrices en graphite ont été utilisées : l'une de 20 mm de diamètre et l'autre de 40 mm (Mersen, France). Les poudres sont d'abord broyées dans un mortier en B_4C , puis placées dans une matrice chemisée de papier graphite (Papyex®, Mersen, France), fermée par deux pistons en graphite (Mersen, France). Le Papyex® assure à la fois la conduction électrique et thermique aux interfaces entre la matrice et l'échantillon, tout en jouant le rôle de lubrifiant pour faciliter le démoulage, et en évitant toute réaction chimique entre l'échantillon et les composants en graphite.

Une précompaction de la poudre est réalisée à l'aide d'une presse, en appliquant une tonne-force. Pour minimiser les pertes radiatives, la matrice est entourée d'une feutrine isolante en graphite de 10 mm d'épaisseur (Mersen, France). Dans la chambre du SPS, deux entretoises en graphite, sous forme de monobloc, sont placées au niveau des électrodes. La matrice est insérée entre ces entretoises, qui permettent le passage du courant depuis les électrodes jusqu'aux pistons. Pendant les essais SPS, un vide dynamique compris entre 10 et 20 Pa est maintenu, et une charge exerçant une pression de 100 MPa est appliquée pour

l'ensemble des essais. La température est régulée à l'aide d'un pyromètre optique, qui mesure la température à la surface externe de la matrice.

II.4. Caractérisations mécaniques

Après l'étape de frittage, les échantillons denses feront l'objet de caractérisations mécaniques. Cette section détaille les méthodes employées pour mesurer les modules élastiques, ainsi que pour évaluer la dureté et la ténacité.

II.4.1. Évaluation des modules élastiques

Pour déterminer les modules élastiques de massifs tels que le module d'Young E , le module de cisaillement G , et le module isostatique B ainsi que le coefficient de Poisson ν , une méthode par échographie ultrasonore en mode réflexion a été utilisée. Afin de répondre aux conditions de mise en œuvre de la méthode, les pastilles frittées ont été grossièrement polies. Puis, les vitesses des ondes transversales V_T puis longitudinales transversales V_L sont mesurées avec deux transducteurs fonctionnant à une fréquence de 10 MHz (WC37-10 and SW37-10, Ultrason, State College, USA) et positionnés sur chaque face. Les valeurs des vitesses sont ensuite utilisées pour calculer les différents modules élastiques à l'aide des formules suivantes où ρ est la masse volumique du matériau :

$$E = \rho \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad \text{Équation II-2}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{Équation II-3}$$

$$B = \frac{E * G}{9G - 3E} \quad \text{Équation II-4}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{Équation II-5}$$

II.4.2. Évaluation de la dureté et de la ténacité

Pour estimer la dureté Vickers des pastilles denses, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un micro-duromètre MicroMet 6040 (Bruker, Allemagne). Douze empreintes ont été effectuées par charge sur une plage allant de 1 à 10 N, avec un temps de maintien de 15 secondes. La dureté Vickers est déterminée en mesurant la longueur moyenne des diagonales des empreintes et en appliquant la formule suivante, définie dans la norme ISO 14705:2016 où d correspond à la taille moyenne des deux diagonales de l'empreinte et F la charge en newtons

$$HV \text{ (GPa)} = 0,001854 \frac{F}{d^2} \quad \text{Équation II-6}$$

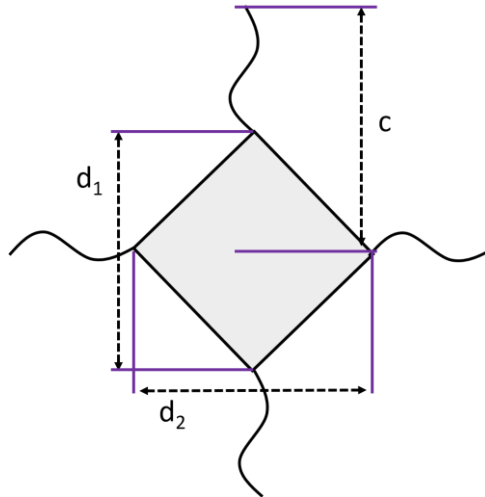


Figure 38 : Empreinte caractéristique d'un essai de dureté Vickers sur un matériau fragile. Les diagonales sont notées d_1 et d_2 , tandis que c représente la longueur de la fissure radiale.

Pour estimer la ténacité à une charge F , des mesures ont été réalisées à partir des fissures obtenues lors des essais de dureté à l'aide de la formule d'Antis [141]. Il est alors possible de déterminer la ténacité à partir du module d'Young du matériau, de la dureté, et de la longueur moyenne des fissures radiales c (Figure 38) :

$$K_{IC} = 0.016 * \left(\frac{E}{HV} \right)^{0.5} \frac{F}{c^{1.5}} \quad \text{Équation II-7}$$

II.5. Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a présenté les différentes techniques de caractérisation et les méthodes expérimentales qui seront appliquées au cours des travaux de thèse. Les poudres, obtenues par deux voies distinctes (SHS et mécanosynthèse) ont été caractérisées, ce qui a permis d'identifier leur morphologie, les phases secondaires et leur structure cristalline. Dans le cadre des essais de décomposition des lots de poudre de phosphure de bore, cette caractérisation approfondie du système phosphure de bore – $B_{12}P_2$ s'avère cruciale pour comprendre les phénomènes en jeu. De plus, les propriétés des poudres seront essentielles pour étudier le frittage des échantillons de $B_{12}P_2$ et pour appréhender les mécanismes sous-jacents.

Chapitre III. Étude de la stabilité thermique des phases du système bore-phosphore : approches structurale, microstructurale et cinétique

III.1. Introduction

Dans l'état de l'art consacré au système bore-phosphore, les différentes études sur les phases BP et $B_{12}P_2$ ont permis de caractériser leurs structures, d'estimer leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques. De plus, elles ont permis de clarifier certains aspects de leur stabilité thermique, notamment en proposant des réactions potentielles de décomposition thermique. Toutefois, la décomposition thermique de BP en $B_{12}P_2$ reste encore peu explorée, tant du point de vue (micro-)structural que cinétique ce qui limite la compréhension du mécanisme associé.

Ce troisième chapitre a donc pour objectif de combler ces lacunes en étudiant l'évolution (micro-)structurale ainsi que la cinétique de la transition de phase entre BP et $B_{12}P_2$. À partir de poudres de BP synthétisées par SHS et mécanosynthèse (présentées dans le Chapitre II), des traitements thermiques seront menés dans une gamme de températures allant jusqu'à 1 300 °C sur plusieurs heures. Ces approches permettront de décrire finement les différentes étapes de la décomposition. En parallèle, une étude quantitative de la réaction de décomposition sera effectuée, afin de déterminer la cinétique de la réaction et de la confronter à certains modèles cinétiques de réaction solide-gaz, notamment des modèles de germination-croissance.

III.2. Décomposition partielle de BP induite par la SHS – État initial de la décomposition

Pour étudier la stabilité thermique de la phase BP, il convient de caractériser finement les poudres initiales, où une décomposition partielle et locale a déjà été initiée. En effet, lors des premières caractérisations des lots de poudres, il a été observé qu'une certaine quantité de $B_{12}P_2$ est initialement présente. Cette présence suggère que, lors de la synthèse, de forts gradients thermiques locaux ont pu provoquer la décomposition d'une petite quantité de BP en $B_{12}P_2$. Dans le but de caractériser la structure et la morphologie des grains de $B_{12}P_2$ dans les poudres de BP (BP_1_SHS et BP_2_SHS), des observations MET ont été réalisées, dont les clichés ont été reportés en Figure 39. Les deux lots de poudres ayant des quantités initiales de $B_{12}P_2$ différentes (respectivement 4 wt.% et 8,8 wt.%), vont permettre d'identifier et caractériser la morphologie des grains initiaux et d'identifier les premiers stades de la décomposition.

Dans la poudre BP_1_SHS, des grains de $B_{12}P_2$ de quelques nanomètres (entre 5 et 10 nm) ont été observés à la surface des grains de BP, comme le montre la Figure 39a. La faible taille moyenne des grains indique que la formation de $B_{12}P_2$ est encore à un stade initial, avec seulement quelques cristallites isolées visibles, et une répartition non homogène dans l'ensemble de la poudre. Une explication plausible pourrait être la décomposition de fines particules de BP (< 50 nm), entraînant une décomposition partielle localisée. À ce stade, la décomposition thermique reste très limitée, et aucun phénomène particulier associé à la formation de $B_{12}P_2$ n'a été observé. Dans la poudre BP_2_SHS (Figure 39b), des îlots de grains polycristallins de $B_{12}P_2$ d'environ 50 nm de diamètre ont été identifiés, soit une taille nettement supérieure à celle des grains observés dans le lot précédent. La quantité de $B_{12}P_2$ est également plus élevée, probablement en raison de gradients thermiques locaux plus importants, favorisant une décomposition partielle plus avancée. L'observation des îlots de $B_{12}P_2$ révèle des ponts de matière reliant les grains, suggérant un phénomène de pré-frittage des cristallites et/ou de coalescence. Ce phénomène pourrait être favorisé par la température et la présence de grains de très petite taille, se manifestant lors de la formation des premières cristallites de $B_{12}P_2$.

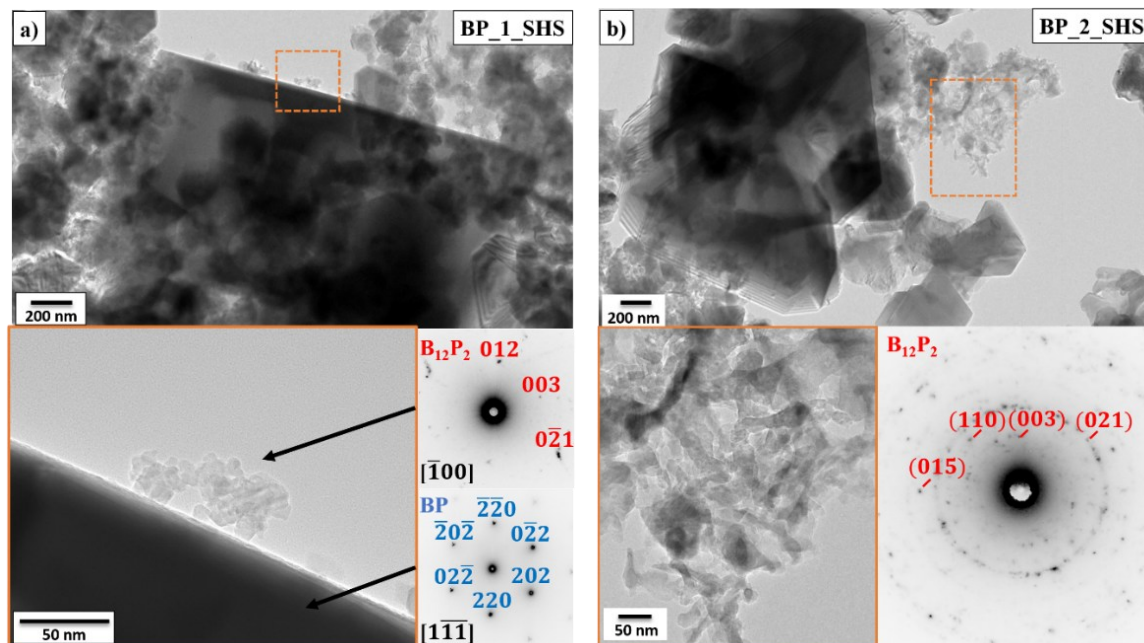


Figure 39 : Clichés en microscopie électronique en transmission et SAED de grains de BP et $B_{12}P_2$ issus du lot BP_1_SHS (a) et du lot BP_2_SHS (b).

L'observation de l'état initial des poudres de BP permet de donner la morphologie des toutes premières cristallites de $B_{12}P_2$ induite par décomposition partielle locale. A ce stade, il est difficile d'observer les étapes du mécanisme de décomposition. En effet, aucune relation topotactique n'a été observée entre les deux phases car chaque grain de BP et de $B_{12}P_2$ étant séparés. Pour décrire l'évolution morphologique et microstructurale, il a été décidé de réaliser

différents traitements thermiques des poudres à disposition pour forcer la décomposition à différents états d'avancement. Avant de réaliser de tels traitements, il est nécessaire d'identifier la température de décomposition à partir d'une poudre de référence.

Le choix de la poudre se portera sur BP_1_SHS puisqu'elle présente une proportion massique de $B_{12}P_2$ plus faible que BP_2_SHS. Concernant la poudre BP_MEC, bien que présentant une meilleure pureté, la quantité de poudre est relativement limitée (< 30 mg), ce lot servira pour des expériences ultérieures de MET.

III.3. Identification de la température de décomposition par ATG

Pour identifier la température de décomposition de BP en $B_{12}P_2$, une analyse thermogravimétrique a été réalisée par ATG-ATD jusqu'à 1500 °C sur 0,151 mg de poudre BP_1_SHS (thermogramme donné en Figure 40). À basse température, aux alentours de 620 °C, une première et faible perte de masse d'approximativement 1,3 % de la masse initiale est perceptible. Elle peut être attribuée à une dissociation d'espèces adsorbées, ce qui a déjà été observé par Gui *et al.* [142] pour des températures similaires (environ 670°C). À plus haute température, une plus grande perte de masse est observée, de l'ordre de 50 % de la masse initiale, qui peut être interprétée comme la décomposition thermique de la phase BP en $B_{12}P_2$ avec un dégagement gazeux de phosphore sous la forme de $P_{2(g)}$ ou $P_{4(g)}$. Cette perte de masse débute dès 1122°C qui est dans la gamme de température déjà identifiée dans la littérature.

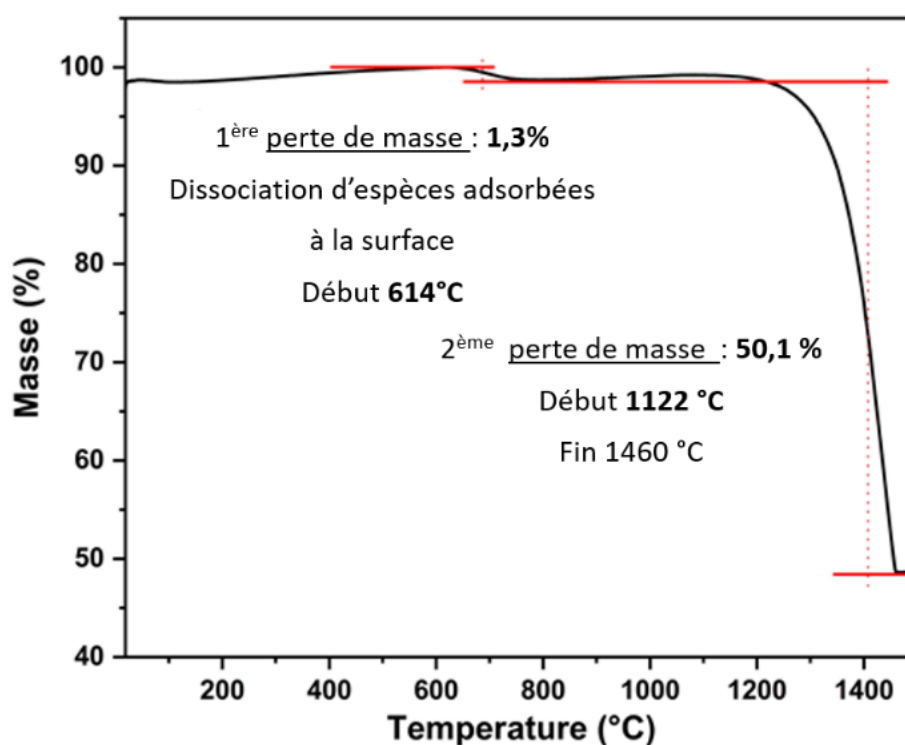


Figure 40 : Thermogramme ATG de la poudre BP_1_SHS

Lors des mesures, le phosphore dégagé par la décomposition a réagi avec le platine de l'appareil, causant des dommages au thermocouple. En effet, le diagramme de phases P-Pt suggère la formation de deux composés potentiels dans ce système à savoir binaire P_2Pt et P_2Pt_5 [143]. L'augmentation de la teneur en phosphore abaisse la température de liquidus du platine, atteignant un eutectique à 588 °C pour 20 at.% de phosphore. Ce phénomène, dû au dégazage de P_4 et/ou P_2 , peut endommager l'appareil. Cette réactivité constitue un obstacle à l'étude de la stabilité thermique du BP, rendant impossible la répétition des analyses thermogravimétriques, sans avoir recours à des moyens de confinement plus avancés.

III.4. Étude de la stabilité thermique de BP

III.4.1. Détermination du degré d'avancement par la variation de masse

Dans le cas d'une réaction hétérogène reportée en Équation III-1 où v_i est le coefficient stœchiométrique algébrique (négatif pour les réactifs, positif pour les produits), il est possible de décrire un avancement ξ_i par rapport à chacun des constituants pour un moment t donné comme la quantité de ce constituant ayant réagi ou formé (Équation III-2).

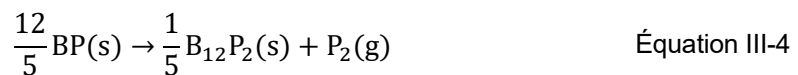


$$\xi_A = \frac{n_A^t - n_A^{t=0}}{v_A}, \quad \xi_B = \frac{n_B^t - n_B^{t=0}}{v_B}, \quad \xi_C = \frac{n_C^t - n_C^{t=0}}{v_C} \quad \text{Équation III-2}$$

À partir des avancements, il est possible de définir des degrés d'avancements α_i , c'est-à-dire des grandeurs intensives comprises entre 0 et 1 permettant de suivre l'état de la réaction en comparant la quantité de matière produite ou consommée par rapport à la quantité initiale du solide A (Équation III-3).

$$\alpha_A = \frac{\xi_A}{n_A^{t=0}}, \quad \alpha_B = \frac{\xi_B}{n_B^{t=0}}, \quad \alpha_C = \frac{\xi_C}{n_C^{t=0}} \quad \text{Équation III-3}$$

Dans le cas de la réaction de décomposition de BP, le système réactionnel est composé des constituants principaux BP, $B_{12}P_2$ et P_2 où, pour rappel, la réaction reportée en Équation III-4 se produit en supposant que le dégagement gazeux de P_2 est prédominant.



Lors de la décomposition, la stœchiométrie de BP peut légèrement être modifiée par le départ de phosphore avec la formation de composé sous-stœchiométrique. Toutefois, ce phénomène ne doit pas avoir une influence majeure sur l'avancement de BP permettant de se placer dans un régime stationnaire voir pseudo-stationnaire dans l'hypothèse où l'on considère une très légère évolution de la stœchiométrie de la phase BP. Dans ce régime, si la réaction fait intervenir un seul gaz alors tous les degrés d'avancement ont la même valeur [144], ce qui est

donc le cas pour la décomposition de BP. Précédemment, le degré d'avancement a été défini par rapport à la quantité de matière (*i.e.* nombre de moles), mais il peut tout aussi bien être décrit par la variation de masse. En supposant que tous les degrés d'avancement ont la même valeur, il est possible d'exprimer le degré d'avancement de la réaction α à l'instant t par l'équation suivante en

$$\alpha = \frac{w_{BP}^0 - w_{BP}^t}{w_{BP}^0} \quad \text{Équation III-5}$$

fonction de la fraction massique initiale de BP w_{BP}^0 et la fraction massique de BP à l'instant t w_{BP}^t :

À partir de l'Équation III-5 et des affinements de Rietveld réalisés sur les clichés de diffraction des rayons X des poudres traitées thermiquement à différentes températures et pour différentes durées, l'avancement de la réaction de décomposition peut être déterminé.

III.4.2. Évolution morphologique de grains de BP au MET en température

Pour suivre les premières étapes de la décomposition, des observations MET en température ont été réalisées à partir de deux poudres de BP : BP_1_SHS et BP_MEC. Le choix des poudres a été fait pour sélectionner deux tailles de grains. Deux expériences ont été menées à partir des deux lots de poudres :

- un traitement thermique par paliers de 1 – 5 min à différentes températures pour observer l'évolution morphologique d'un grain facetté d'environ 400 nm ;
- un traitement thermique par paliers de 30 – 45s pour limiter l'exposition thermique prolongée des grains de BP et monter rapidement entre 1150 °C – 1200°C. Ce traitement thermique permettra de maintenir une isotherme à la température de consigne et d'observer l'ensemble des étapes de la décomposition sur un grain plus fin d'environ 100 nm de diamètre.

Avant de décrire les résultats des deux expériences, il est important de prendre en considération l'impact du faisceau d'électrons sur le grain lors de la montée en température. Sous l'effet du faisceau d'électrons, un apport d'énergie peut être généré, accélérant ainsi les processus, et dans ce cas précis, le phénomène de décomposition. Par conséquent, les phénomènes observés peuvent être initiés à des températures plus basses que par des traitements thermiques plus conventionnels. Pour la première expérience, un grain facetté de BP d'environ 400 nm provenant du lot BP_1_SHS a été choisi, en veillant à ce que le bord ne soit pas trop épais. Des clichés MET (combinés avec analyses SAED) présentant la morphologie et la structure du grain avant et après traitement thermique sont présentés en Figure 41. Avant traitement thermique, le cliché SAED, présenté en Figure 41a, a été réalisé sur le bord du grain, montrant qu'il s'agit bien de BP et qu'aucune signature de $B_{12}P_2$ n'est identifiable.

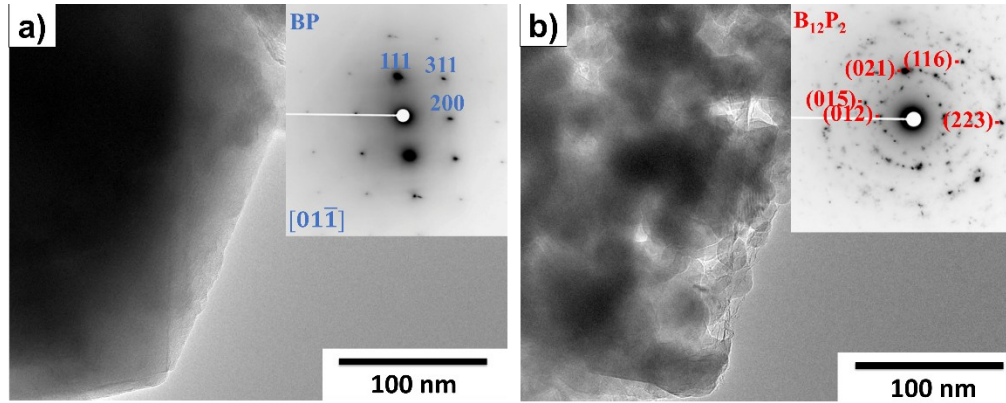


Figure 41 : Évolution de la morphologie et de la structure d'un grain de BP facetté : a) avant traitement thermique, b) après traitement thermique

Lors de l'expérience, dont le suivi est présenté en Figure 42, la température a été augmentée graduellement par paliers de 50°C jusqu'à 1050°C, puis par paliers de 25°C jusqu'à 1200°C. Le grain ayant tendance à bouger sous le faisceau avec l'augmentation de la température, des paliers de 1 à 2 minutes ont été maintenus pour éviter tout déplacement intempestif du grain et observer les évolutions morphologiques dans les meilleures conditions.

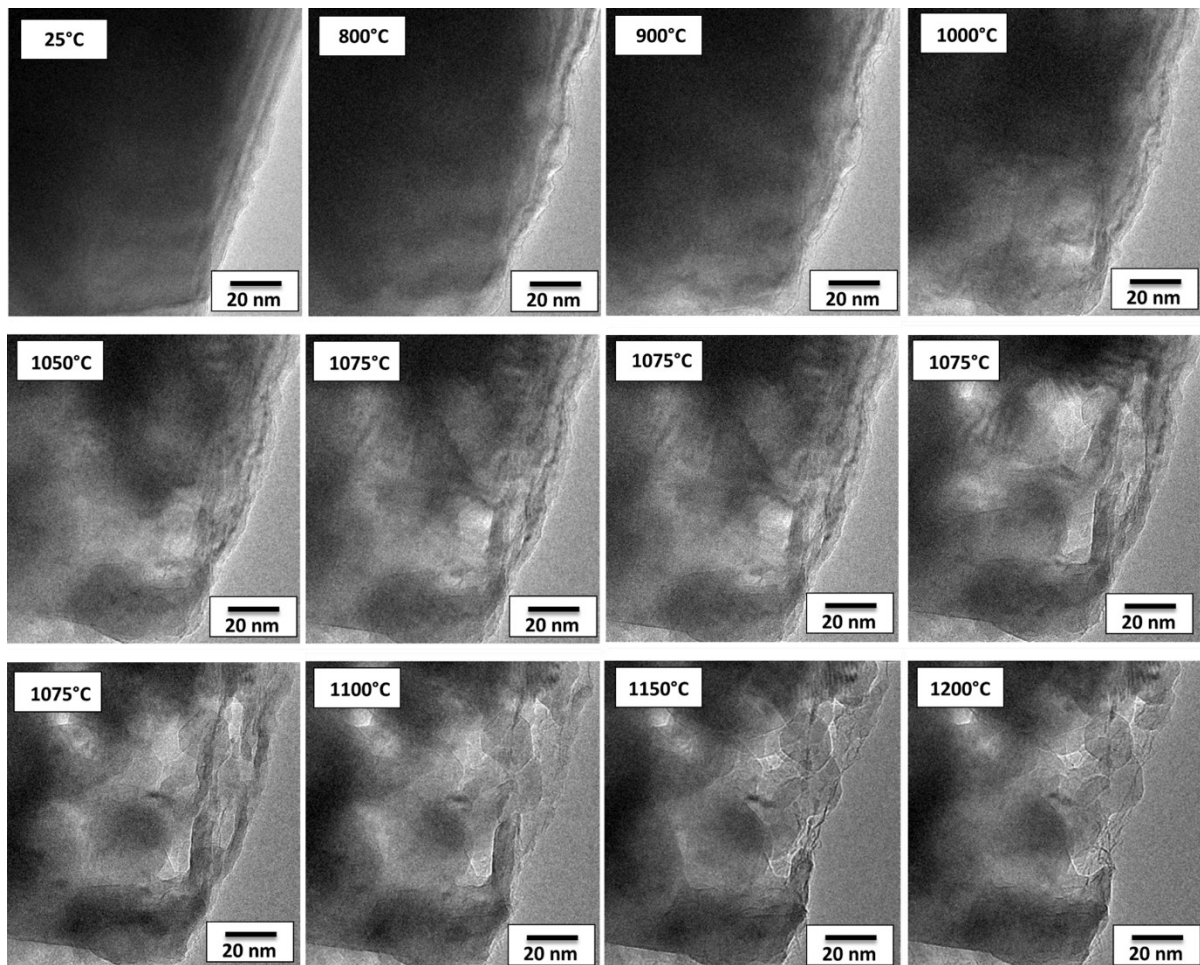


Figure 42 : Évolution morphologique d'un grain de BP du lot BP_1_SHS lors d'un traitement thermique en MET en température

La première évolution morphologique a été observée à partir de 800°C. Elle s'apparente à une altération progressive du bord du grain notamment sur sa partie la moins épaisse. Après cette ondulation, le grain reste stable jusqu'à 1000°C, température à partir de laquelle un voile fin de matière dans la zone épaisse du grain se vaporise progressivement, révélant l'intérieur du grain. Entre 1050°C et 1075°C, la perte de matière s'est accentuée, rendant plusieurs zones moins épaisses. À 1075°C, un palier de quelques minutes a été maintenu en raison de plusieurs changements morphologiques importants. Le phénomène de sublimation de la surface s'est accéléré, révélant l'intérieur du grain initial où plusieurs cristallites sont présentes. Ces grains semblent déjà formés lors de cette révélation. Au-delà de 1075°C, peu de modifications ont été observées : les cristallites formées ont tendance à légèrement bouger et les zones les moins épaisses continuent de se vaporiser. Après chauffage, un cliché SAED a été réalisé sur l'ensemble des cristallites qui constituaient précédemment le bord du grain de BP, montrant uniquement la présence de la phase $B_{12}P_2$ sous la forme de grains polycristallins (Figure 41b). Ainsi, cette expérience montre une conversion complète du bord du grain de BP en $B_{12}P_2$. En reprenant les observations, trois étapes principales ont été observées :

- Étape I : Altération progressive de la surface entre 800 °C et 900 °C.
- Étape II : Sublimation de la surface révélant l'intérieur du grain entre 1000 °C et 1075 °C.
- Étape III : Observations de cristallites élémentaires à l'intérieur du grain initial.

Dans la première étape, bien que le faisceau d'électrons pendant l'expérience MET en température puisse fournir un apport énergétique supplémentaire susceptible d'accélérer certaines réactions, la température reste trop basse pour provoquer la décomposition de BP. Le phénomène « d'ondulation » des bords semble plutôt lié à un autre mécanisme. Lors de l'observation MET de l'extrême surface des grains de BP dans la poudre BP_1_SHS (Figure 43), une fine couche amorphe, d'environ 2 à 5 nm d'épaisseur, a été observée de manière uniforme. BPO_4 et B_2O_3 pourraient constituer cette couche superficielle, tandis que l'acide borique (H_3BO_3), souvent observé sur les composés à base de bore en raison de l'hydroxylation de la surface sous l'effet de l'humidité [116,135], pourrait également former une couche amorphe.

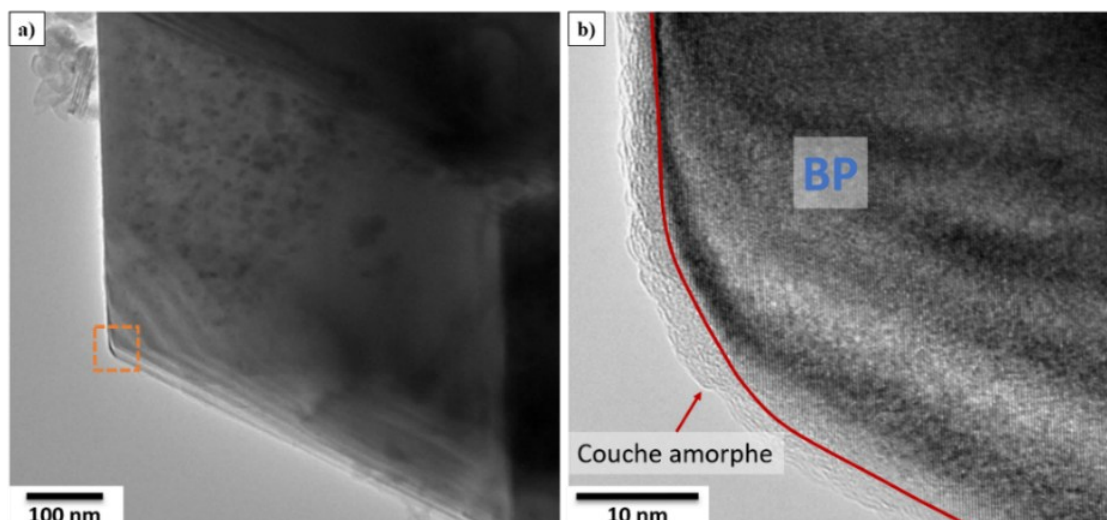


Figure 43 : Observation d'une couche amorphe en surface d'un grain de BP

Les analyses RMN en phase solide sur les noyaux ^{11}B et ^{31}P présentés dans le Chapitre II sur la poudre BP_1_SHS, n'ont pas permis d'identifier clairement ces phases secondaires. En effet, les signatures des environnements du bore au sein des phases BP et B_{12}P_2 ont été uniquement identifiées. Toutefois, Woo *et al.* [76] ont montré que la phase BP peut s'oxyder pour former les phases BPO_4 et B_2O_3 lorsque la poudre est chauffée sous air. En reprenant les candidats potentiels, lors d'un traitement thermique l'acide borique se déshydrate formant B_2O_3 par l'intermédiaire de composés intermédiaires [145]. B_2O_3 , quant à lui, peut se volatiliser à des températures proches de 900°C à pression atmosphérique [146]. Si la fine couche observée est composée de B_2O_3 ou de H_3BO_3 , elle pourrait se vaporiser sous l'effet du faisceau d'électrons aux alentours de 800°C , ce qui pourrait expliquer la dégradation précoce de la surface, bien avant la température de décomposition de BP. En revanche, BPO_4 est thermiquement stable jusqu'à 1450°C [147], ce qui suggère que la couche amorphe ne peut pas être constituée uniquement de BPO_4 . La dégradation de la surface pourrait donc être attribuée à la volatilisation des composés plus volatils tels que B_2O_3 ou l'acide borique.

Lors de la deuxième étape, l'épaisseur du grain diminue révélant l'intérieur du grain. Ce phénomène, bien plus proche de la température de décomposition, semble correspondre à la sublimation de la surface du grain. En reprenant les réactions de la décomposition thermique de BP, un dégagement de phosphore gazeux est attendu. Ainsi, l'élimination du voile de surface semble correspondre au dégagement gazeux de phosphore.

Dans la dernière étape, la disparition de cette couche permet de visualiser directement les cristallites d'une nouvelle phase. L'analyse SAED, illustrée en Figure 41b, confirme en fin d'expérience qu'il s'agit de B_{12}P_2 . Ces observations démontrent que la formation de B_{12}P_2 s'effectue à partir de la surface ou du volume de BP, sans passer par un processus de re-condensation en phase gazeuse. Néanmoins, l'épaisseur initiale du grain ne permet pas

d'observer la formation directe des cristallites. Pour mieux observer la formation des cristallites, il est nécessaire de réitérer l'expérience avec des grains initiaux de plus petites dimensions et moins épais.

Pour la deuxième expérience en MET à haute température, des grains de BP issus de la poudre BP_MEC, et de granulométrie plus fine, ont été caractérisées. Le traitement thermique a été modifié afin d'atteindre rapidement 1200 °C, dans le but d'observer les évolutions morphologiques à une température constante. Pendant l'élévation de température jusqu'à 1200 °C, aucune modification morphologique notable n'a été détectée. Cette absence de changement, contrairement à la première expérience, peut s'expliquer par un temps d'exposition réduit du grain de BP à des températures intermédiaires. Cette configuration expérimentale a permis d'étudier l'ensemble de la décomposition thermique à une température constante. À 1200 °C, un palier de 7 minutes a été réalisé, permettant d'observer les évolutions morphologiques détaillées en Figure 44.

Lors de cette expérience, quatre grandes étapes ont été observées :

- Étape I : La sublimation progressive du grain, comme observée lors de la première expérience.
- Étape II : Un nouveau grain se forme (entouré par les pointillés rouges sur la Figure 44), se détache du grain initial, puis établit des ponts avec la matière environnante pour former un grain de forme hexagonale.
- Étape III : La taille de ce grain augmente visiblement selon une orientation préférentielle.
- Étape IV : Le grain se déplace pour atteindre sa position finale.

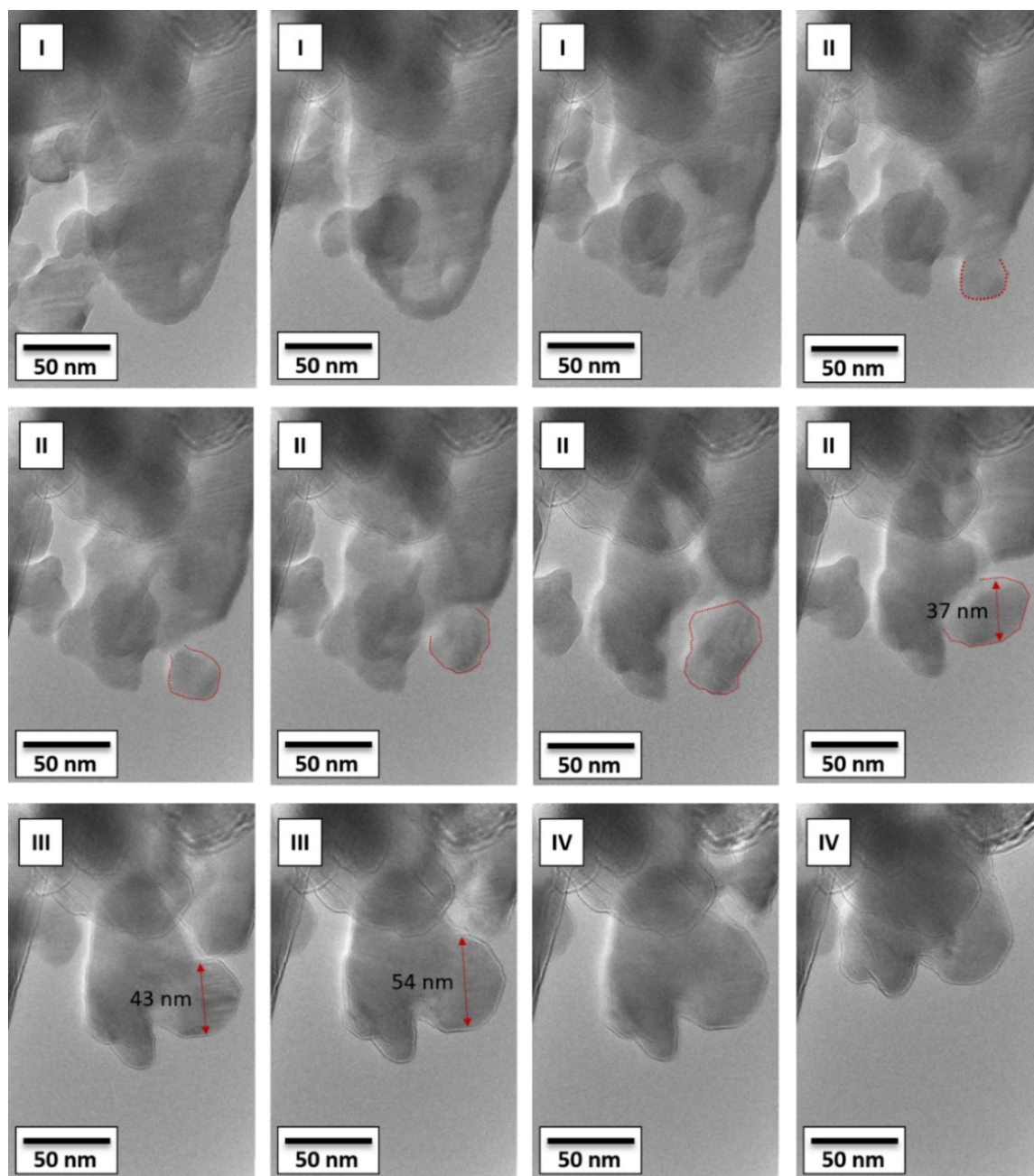


Figure 44 : Évolution morphologique d'un grain de BP du lot BP_MEC lors d'un traitement thermique isotherme à 1200°C en MET. I : Sublimation de la surface, II : Formation d'une cristallite et coalescence avec les plus proches voisins, III : Croissance du grain, IV Déplacement du grain

En comparant cette expérience à la précédente, la division en plus petits grains à partir du grain principal a pu être observée. Cette étape survient parallèlement à la sublimation de la surface, entraînant un dégagement gazeux qui force le grain à se réorganiser dans une configuration plus stable, formant ainsi des particules de dimensions réduites. Comme précédemment, le départ de gaz est initié au bord du grain puis progresse vers les zones les plus épaisses. Le départ de phosphore sous forme gazeuse semble être le déclencheur de cette réaction, rendant la surface du grain de BP instable. Ce phénomène fera l'objet d'explications détaillées dans la section III.4.4.1 traitant de la germination-croissance de la phase $B_{12}P_2$.

Lors de la phase II, la morphologie de ces nouveaux grains formés tend vers une forme plus facettée rappelant les grains formés lors de la première expérience. Il est clairement observable que le grain suivi en Figure 44 voit sa taille augmenter rapidement en formant des ponts avec la matière environnante, cette évolution suggère une étape de coalescence, qui sera discutée dans la section dédiée à ce sujet (section III.4.4.2). Dans la phase III, une augmentation significative de la taille du grain est observée, principalement dans une direction. Cette observation plaide pour la poursuite de la croissance, possiblement par diffusion de matière surfacique ou volumique (détails en section III.4.4.2.).

L'ensemble de ces observations permettent de donner un aperçu des étapes de décomposition où le mécanisme principal s'articule autour d'une sublimation de la surface, dégradant les grains de BP pour conduire à la formation de plusieurs petites particules. Ces dernières formées vont ensuite croître pour donner naissance à de nouveaux grains. Cependant, les particules observées au cours des deux expériences n'ont pu être caractérisées qu'avant et après les traitements thermiques. Il est donc nécessaire que des caractérisations soient réalisées à chaque étape intermédiaire pour identifier les phases présentes et, ainsi, mieux appréhender les étapes élémentaires du mécanisme mis en jeu.

III.4.3. Évolution morphologique et structurale de BP par essais interrompus

Pour confirmer les évolutions morphologiques et renseigner sur les modifications structurales des premières étapes de la décomposition, il a été décidé de réaliser différents traitements de la poudre en faisant varier la durée des paliers et la température, puis d'analyser et de caractériser les poudres traitées. Cette méthode permet de s'affranchir de l'impact du faisceau d'électrons lors des expériences en MET en température et de pouvoir identifier clairement les phases et la structure des grains à chaque étape de la décomposition. Pour observer les premières étapes de la décomposition, des lots de 300 mg ont été prélevés dans la poudre de BP_1_SHS et traités thermiquement sous vide pendant une heure à différentes températures proches cette décomposition. Le traitement a débuté à 1100°C, puis la température a été augmentée par paliers de 50°C jusqu'à 1250°C. Après le traitement thermique, les différents lots de poudre générés ont été caractérisés par DRX, et les résultats sont présentés en Figure 45. Le logarithme népérien de l'intensité a été reporté en ordonnée pour permettre une visualisation précise de l'évolution des pics de $B_{12}P_2$, qui sont nettement plus faibles que ceux de la phase BP.

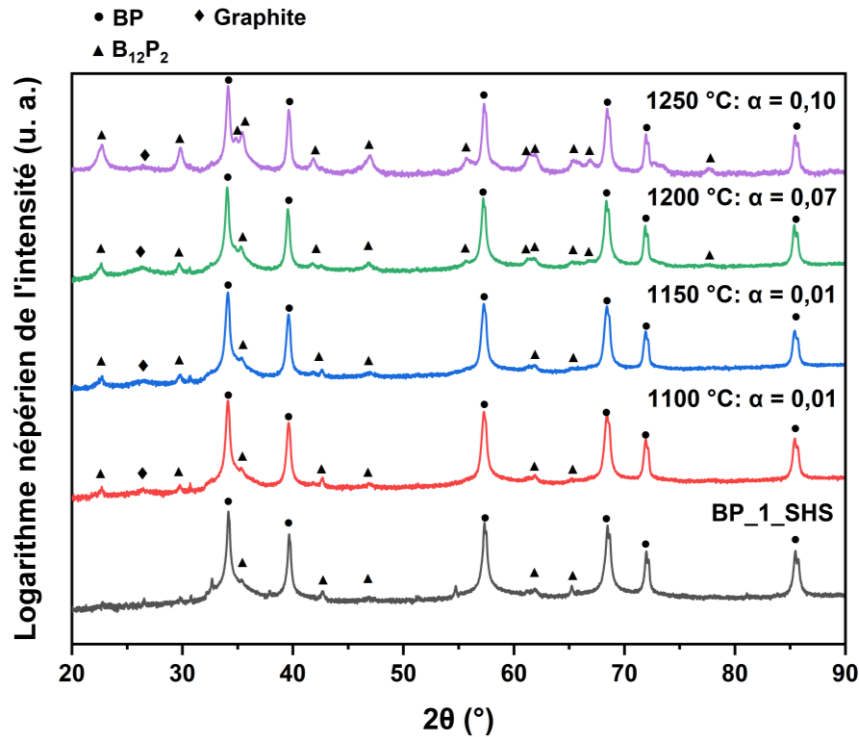


Figure 45 : Diffractogrammes des rayons X des lots de poudres BP_1_SHS traitées thermiquement pendant 1h

Sur la base de l'observation de ces différents diffractogrammes, il a été noté la signature du carbone graphite. Sa présence peut être expliquée par une contamination provenant du four en graphite, où des feuillets de graphite pourraient se déposer lors du traitement thermique. On peut relever la présence de ces feuillets sur les images MET de la Figure 46. À partir de cette micrographie, il apparaît que ces feuillets, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 3 nm sont détectés en surface des particules de BP. Plus la durée du traitement est longue, plus la présence de ce graphite est importante. Néanmoins, sa proportion par rapport au volume de BP est négligeable et ne semble pas interférer avec la décomposition.

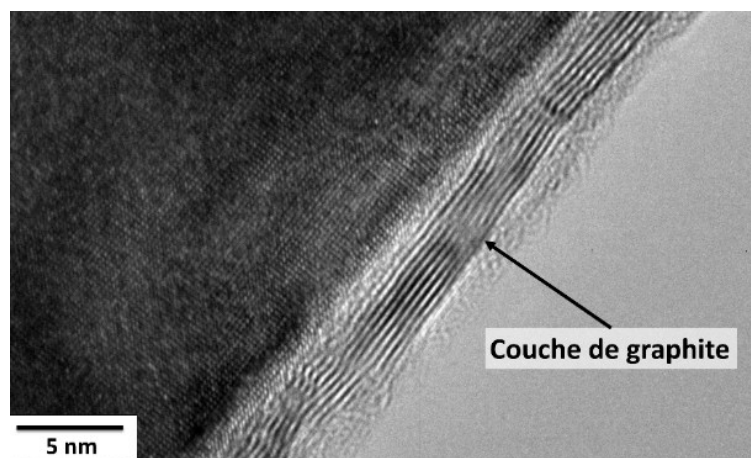


Figure 46 : Couche de graphite en surface d'un grain de BP après un traitement thermique en four graphite à 1150°C pendant 1h

En s'intéressant à l'évolution du degré d'avancement, il est remarqué que la décomposition thermique ne semble pas s'initier à des températures inférieures à 1150°C. Lorsque la température dépasse 1150°C, l'intensité des pics de $B_{12}P_2$ augmente et cette augmentation s'accroît avec la montée en température. Pour un traitement à 1250°C pendant 1 heure, une valeur du degré d'avancement de la décomposition thermique de 0,10 est obtenue. Ainsi, ces premiers essais permettent d'analyser les premières étapes de la décomposition. En comparant différents clichés MEB de lots de poudres traitées thermiquement pendant 1 h (voir Figure 47), il est observé qualitativement que, plus la température de traitement est élevée, plus la taille des grains diminue, avec une division plus marquée des particules. Le nombre de particules micrométriques de BP facettées diminue également. En Figure 47b, une forte modification de l'état de surface de la particule élémentaire est observée pour un traitement thermique d'une heure à 1150°C. Ce phénomène s'accroît à des températures plus élevées (Figure 47c et d), avec une perte globale des facettes des grains au profit de grains de plus petites dimensions.

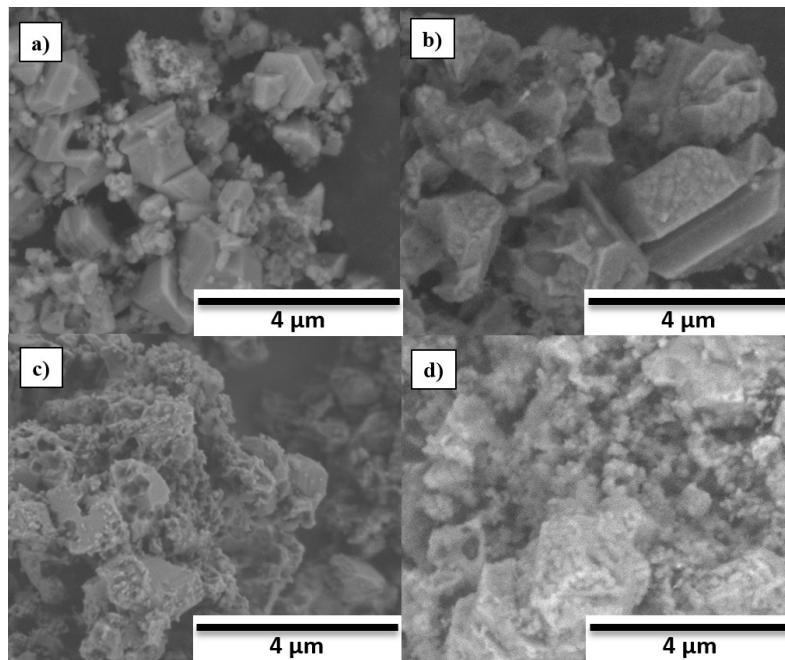


Figure 47 : Clichés MEB (électrons secondaires) des lots de poudres issues de BP_1_SHS traités thermiquement pendant 1 heure : a) Poudre initiale ; b) Traitement à 1150°C ; c) Traitement à 1200°C ; d) Traitement à 1250°C

En plus de l'évaporation de matière menant à une dégradation de la surface, la présence de cavités a pu être observée sur des grains traités thermiquement, comme le montre l'exemple présenté en Figure 48. L'origine des cavités peut être expliquée par le départ de phosphore par dégagement gazeux, lorsque la pression interne devient trop élevée, un échappement brutal de gaz peut se produire, entraînant la formation de cavités. Ce phénomène est renforcé en travaillant sous vide dynamique qui favorise le départ de phosphore gazeux depuis la surface de la particule de BP.

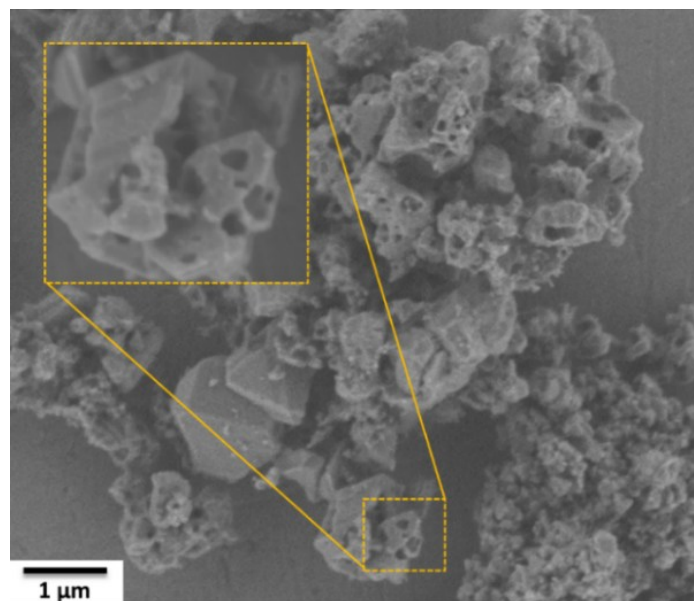


Figure 48 : Cliché MEB (électrons secondaires) d'une poudre de BP traitée thermiquement à 1150 °C pendant 1 heure, présentant des cavités à la surface des grains dans les régions délimitées par des rectangles jaunes

À partir de ces mêmes lots de poudre traités pendant une heure, des premières caractérisations en MET (Figure 49) ont été réalisées pour suivre les évolutions morphologiques et microstructural relatives aux premiers instants de la de stabilisation thermique de BP. Pour un traitement à 1150°C pendant 1 heure (Figure 49b), il a été observé que certains grains de BP présentaient des bords « ondulés » avec des zones de faible épaisseur. Un agrandissement du cliché sur le bord du grain, présenté en Figure 49c, montre que le grain de BP est « ondulé » avec des zones moins épaisses. Un cliché SAED réalisé sur le bord du grain révèle la signature d'un monocristal de BP, suggérant qu'aucune division en plusieurs grains n'a eu lieu. Cet état est très similaire à celui qui a été observé en section III.4.2 lors de la première expérience en MET en température, où la surface du grain ondulait avec le début de sublimation de la surface du grain. Il est remarqué que la couche amorphe en surface du grain n'est plus présente appuyant l'hypothèse qu'elle s'élimine au cours du traitement thermique, dégradant ainsi le bord du grain.

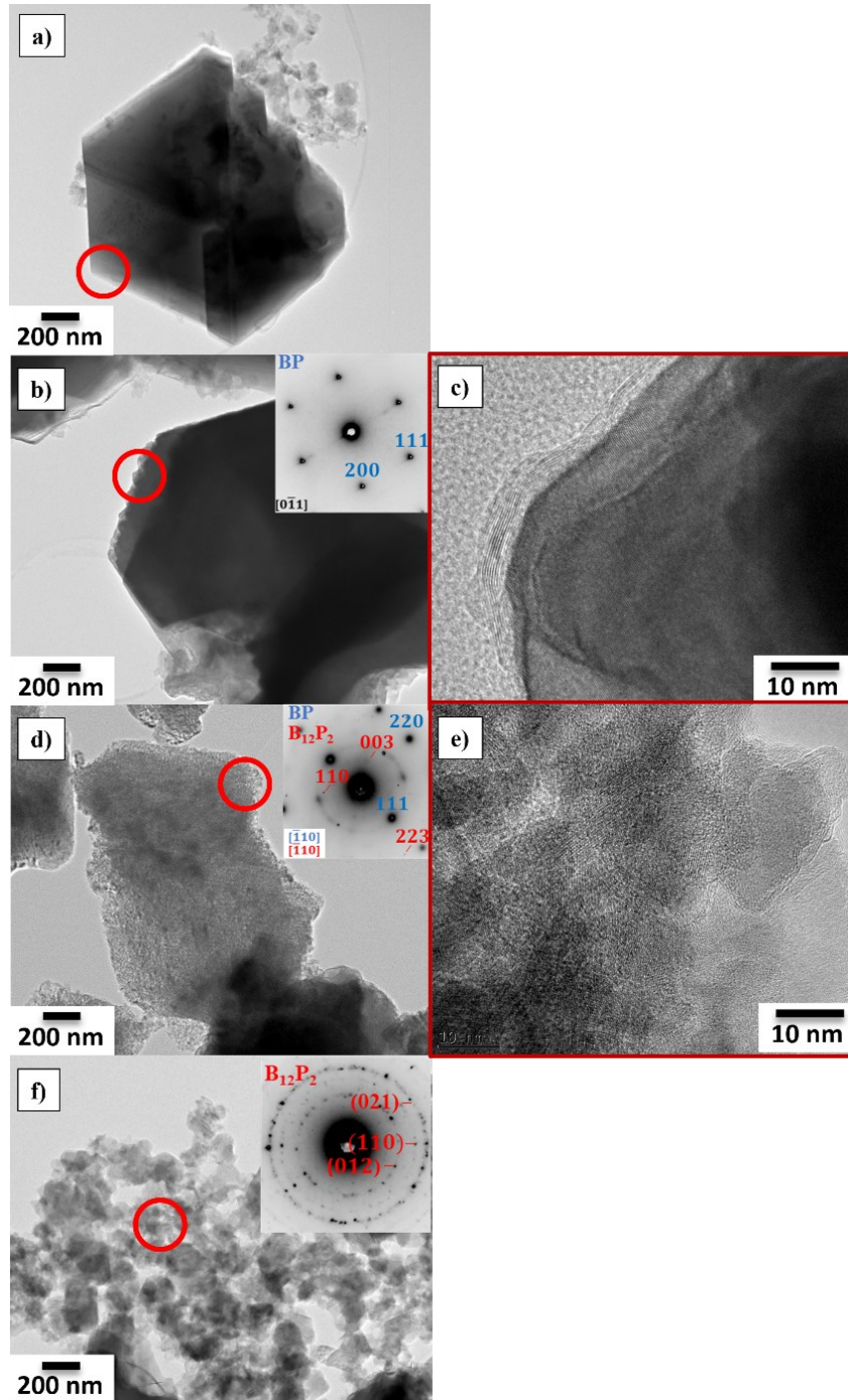


Figure 49 : Clichés MET des lots de poudres issues de BP_1_SHS traités thermiquement pendant 1 heure : a) Poudre initiale ; b) Traitement à 1150°C ; c) Bord du grain de la figure b ; d) Traitement à 1200°C ; e) Bord du grain de la figure d ; f) Traitement à 1250°C

La division en plusieurs grains a été observée sur un lot de poudre traitée à 1200°C pendant 1 heure (Figure 49d). Un agrandissement sur le bord montre la présence d'un ensemble de grains cristallisés (Figure 49e). Un cliché SAED réalisé sur cet ensemble a révélé la présence de grains polycristallins de BP, comme le confirme l'identification d'un cercle de diffraction caractéristique de la famille de plans (111). De plus, des taches de diffraction nettes (non circulaires), caractéristiques de la phase BP, indiquent la présence d'un monocristal de BP avec

un axe de zone $[\bar{1}10]$. En supposant une fragmentation progressive de la surface, le grain initial a conservé sa structure monocristalline, tandis que certaines régions ont commencé à présenter des orientations différentes, ce qui est lié à la division des grains monocristallins. Des tâches de diffraction de faible intensité ont également été détectées et identifiées comme étant caractéristiques de la phase monocristalline $B_{12}P_2$, avec le même axe de zone $[\bar{1}10]$. Toutefois, il n'a pas été possible de distinguer clairement les deux phases sur les clichés MET.

La distinction entre les grains de BP et de $B_{12}P_2$ a pu être réalisée lors d'un traitement à 1250°C pendant 1 heure. Des îlots de grains polycristallins ont été identifiés en Figure 49f, avec des tailles de grains comprises entre 50 et 200 nm. Cette population de grains ressemble fortement à celle observée après chauffage lors de la première expérience MET (voir section III.4.2). Pour une poudre traitée à 1250°C pendant 1h qui a un degré d'avancement de 0,1, il est important de préciser à ce stade que la majorité des grains présents sont encore ceux de la phase BP dont la morphologie n'a pas ou peu changé. Néanmoins, ces premiers essais de traitements thermiques à faible degré d'avancement permettent de retrouver certaines étapes observées en MET en température à savoir une dégradation progressive de la surface vers l'intérieur du grain. Cette transition s'accompagne de la conversion de BP monocristallin en BP polycristallin, et enfin, de la formation de cristallites de $B_{12}P_2$.

III.4.4. Description des étapes du mécanisme de décomposition

Après avoir caractérisé les évolutions microstructurales et morphologiques à de faibles degrés d'avancement, l'étude s'est ensuite concentrée sur l'évaluation du degré d'avancement en fonction de plusieurs isothermes, afin de décrire la cinétique et les différentes étapes du mécanisme de décomposition. Des traitements thermiques interrompus ont été réalisés pour plusieurs isothermes : 1150°C , 1200°C et 1300°C , avec des temps de palier variant de 1 h à 10 h sur la poudre BP_1_SHS. Chaque lot de poudre traité thermiquement a été analysé par DRX, et le degré d'avancement a été déterminé par affinement de Rietveld. Les résultats concernant le degré d'avancement pour les différents isothermes en fonction du temps de palier sont présentés en Figure 50. Il convient de noter qu'en raison de la quantité limitée de poudre BP_1_SHS, certains essais ont été privilégiés, notamment l'isotherme à 1300°C , où une décomposition complète a pu être atteinte dans un délai raisonnable. À partir de ces lots de poudres traitées thermiquement, une étude approfondie des différentes étapes de décomposition a été réalisée. Trois phénomènes seront particulièrement étudiés à savoir la germination, la croissance de la phase $B_{12}P_2$ et lorsque la phase BP est consommée la croissance exagérée de grains monocristallins de $B_{12}P_2$.

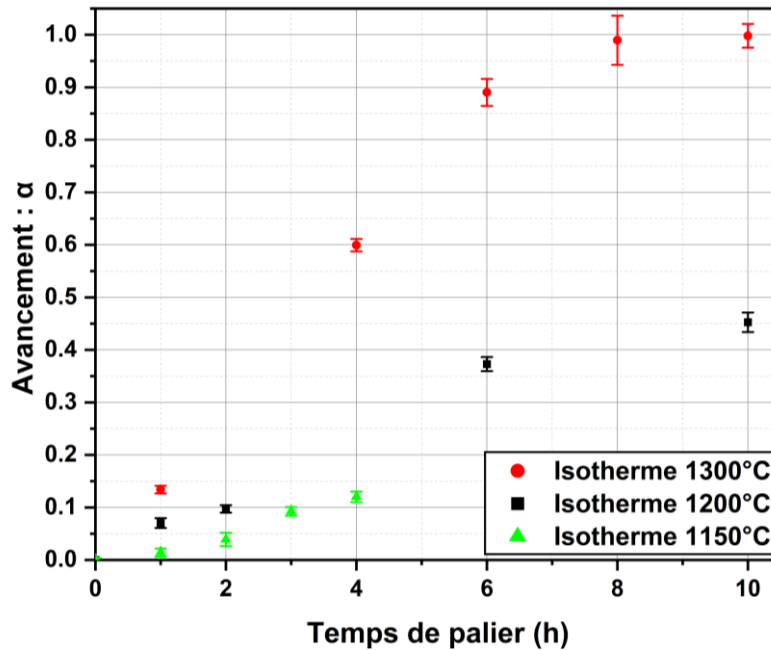


Figure 50 : Évolution du degré d'avancement en fonction du temps de traitement thermique pour différentes isothermes, évolution déterminée à partir de lots de poudre issue de BP_1_SHS.

III.4.4.1. Germination de la phase $B_{12}P_2$

La germination (aussi appelée nucléation) correspond à la formation d'étendues constituées d'un petit nombre d'atomes voire de quelques mailles élémentaires d'une nouvelle phase à l'interface d'une phase homogène. Ce domaine va donner naissance à l'interface réactionnelle. D'après Soustelle [144], la germination fait intervenir deux groupes d'étapes :

- la formation de défauts ponctuels (aussi appelé précurseurs) dans le solide initial tels que des lacunes, des défauts interstitiels, des défauts de Frenkel ou de Schottky (pour ne citer que les défauts les plus simples) ;
- la précipitation de la nouvelle phase par disparition des défauts.

La germination peut se produire soit dans le volume de la phase initiale, soit en surface. Cependant, la germination en volume n'est possible que lors de transformations allotropiques ou polymorphiques, impliquant un seul réactif et un seul produit. Dans le cas de la plupart des réactions solide/gaz, et en particulier pour les décompositions thermiques, la germination en volume est fortement limitée par la difficulté du gaz à diffuser depuis le volume du solide. Ainsi, dans le cadre d'une décomposition thermique, la formation de défauts et de germes se fait exclusivement à la surface de la phase initiale.

En reprenant les différentes observations (micro-)structurales de la fragmentation des grains de BP, il a été observé une dégradation de la surface accompagnée d'un départ de gaz menant à la formation de zones moins épaisses voire la formation de cavités. Dans la réaction de décomposition de BP, le gaz produit est majoritairement $P_{2(g)}$.

En considérant que la diffusion du gaz se fait prioritairement en surface du grain, une augmentation des lacunes de phosphore dans les mailles cristallines de BP en surface est induite, entraînant ainsi une augmentation des défauts ponctuels. Lorsque la densité de défauts devient suffisamment élevée, des agglomérats de défauts peuvent se former, se traduisant à une échelle microscopique par la dégradation de la surface avec la formation de porosités et cavités. Ces agglomérats de défauts créent des zones propices à la formation d'une nouvelle phase où les atomes vont se réorganiser. Une étude du désordre structural a donc été menée par RMN du solide, fournissant des indications sur l'évolution des défauts ponctuels et sur la précipitation de la nouvelle phase. Pour ce faire, plusieurs lots de poudres présentant différents degrés d'avancement ont été choisis pour rendre compte de l'évolution des environnements de ^{11}B lors de la décomposition. L'évolution du déplacement chimique du bore ^{11}B lors de la décomposition est présentée en Figure 51.

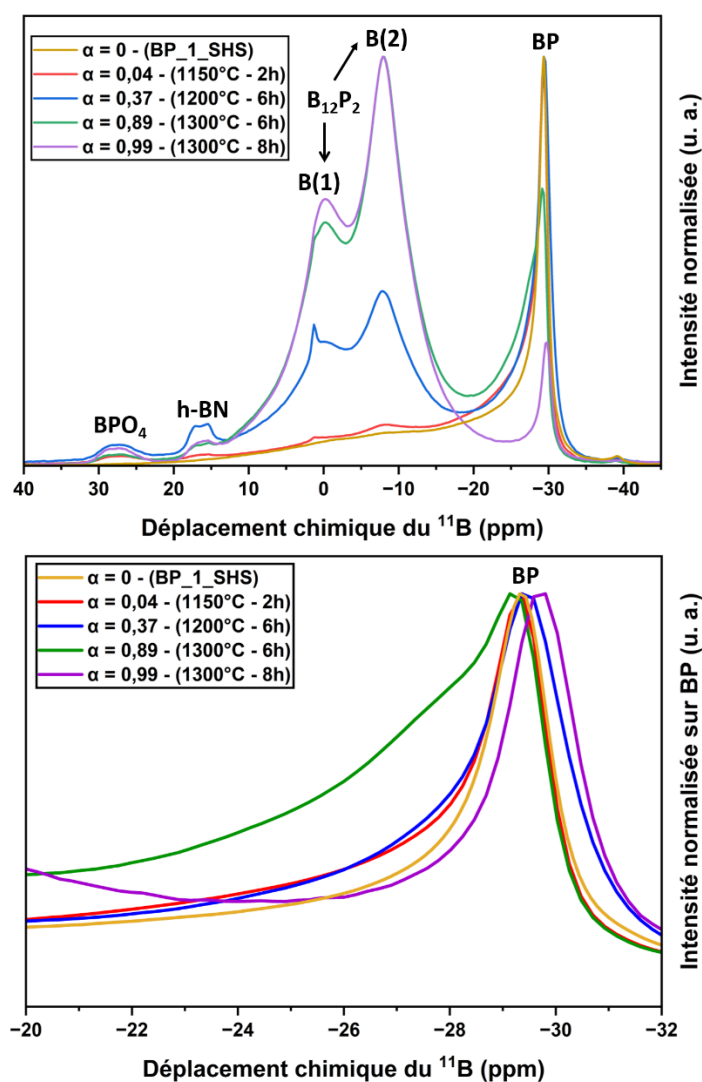


Figure 51 : Évolution du déplacement chimique du bore ^{11}B en fonction du degré d'avancement.
Spectromètre 850MHz – fréquence de rotation de 30 kHz

La RMN du solide permet de détecter des composés en quantités très faibles, inférieures à 1% en masse, et ainsi d'identifier des impuretés non détectables par d'autres méthodes. L'étude a permis de détecter deux impuretés en très faibles quantités, dont les proportions augmentent lors des traitements thermiques.

Premièrement, le nitrure de bore hexagonal (hBN) a été détecté dans les lots traités. Cette phase, absente dans la poudre initiale, provient probablement d'une contamination croisée lors du traitement dans le four en graphite. Dans le Chapitre II (section II.2.4.2.2), la présence de BN hexagonal a été confirmée par MET et EELS. Cette contamination se présente sous forme de filaments, qui semblent dissocier des grains de BP et $B_{12}P_2$. Des analyses EELS, qui seront présentées ultérieurement (Figure 54), montrent que certains filaments peuvent apparaître à la surface des grains de BP, bien qu'ils ne soient pas systématiquement présents. L'interaction de cette phase avec le mécanisme de décomposition étudié paraît donc limitée.

Deuxièmement, la présence de BPO_4 a été constatée dans les poudres traitées thermiquement. La proportion de cette phase ne semble pas être influencée par la durée ou la température des traitements, comme en témoigne l'intensité du pic, qui ne montre pas de corrélation avec ces paramètres. Une hypothèse concernant l'origine de cette phase pourrait être l'oxydation de la poudre au contact de l'air ambiant lors de la sortie du four. La surface des grains, fragmentée ou présentant des cavités, pourrait être plus sensible à une oxydation de surface. Cette phase oxyde, formée probablement après traitement thermique, ne semble pas participer à la réaction.

À présent, les analyses de spectroscopie de RMN sur les différents lots de poudres traitées thermiquement permettent de suivre les environnements des atomes de bore au sein des phases BP et $B_{12}P_2$. Concernant le signal caractéristique de BP, situé aux alentours de -30 ppm, il diminue en intensité au fur et à mesure de la progression de la transformation, tandis que les signaux associés aux deux sites du bore de la phase $B_{12}P_2$ (entre -20 et 10 ppm) augmentent. Un épaulement apparaît entre -30 et -20 ppm sur le pic de BP, à l'exception de l'échantillon traité à 1300 °C pendant 8 heures. Cet épaulement prend la forme d'une traînée asymétrique qui s'accroît avec l'avancement de la décomposition, puis disparaît lors des stades finaux de la transformation. Cette traînée peut être interprétée comme le signe d'un désordre structural croissant, initié au sein de la phase BP au profit de la formation de $B_{12}P_2$. Ce désordre pourrait être attribué à la formation de lacunes ou à la présence d'atomes étrangers sur les sites du phosphore. Une autre hypothèse liée à cette traînée est l'influence des propriétés semi-conductrices de la phase BP, qui pourraient perturber le signal. Toutefois, puisque cet épaulement évolue au fur et à mesure que la décomposition progresse, alors que la proportion de BP diminue, l'influence des propriétés semi-conductrices devrait en principe décroître. Par conséquent,

l'hypothèse d'une augmentation du désordre structural autour des atomes de bore est plus probable.

Concernant l'évolution des environnements du phosphore ^{31}P au fur et à mesure de la réaction de décomposition, l'observation du signal caractéristique de l'environnement du phosphore dans BP révèle une traînée entre -120 et -145 ppm qui devient progressivement plus intense au cours de la réaction. Cette traînée évolue graduellement vers le signal caractéristique de B_{12}P_2 , et aux stades avancés ($\alpha = 0,99 - 1300^\circ\text{C} - 8\text{ h}$), un épaulement significatif apparaît entre -135 et -140 ppm. Ces observations corroborent les phénomènes observés lors des caractérisations RMN du bore ^{11}B .

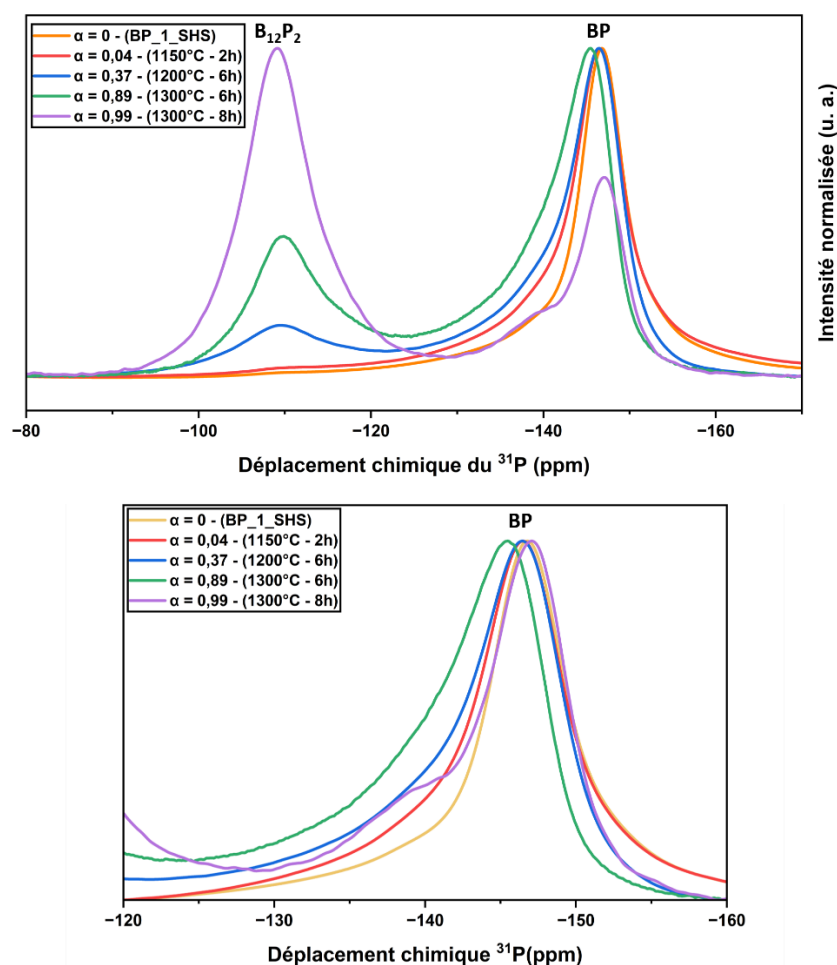


Figure 52 : Évolution du déplacement chimique du phosphore ^{31}P en fonction du degré d'avancement. Spectromètre 300 MHz – fréquence de rotation de 10 kHz

Au regard de ces résultats, la réaction de décomposition, qui entraîne une perte de phosphore sous forme gazeuse ($\text{P}_{2(\text{g})}$), peut favoriser intrinsèquement l'apparition de lacunes. Ce désordre croissant, associé à la formation progressive de lacunes dans la structure, peut être corrélé à la formation de phases intermédiaires sous-stœchiométriques, notées BP_{1-x} , dont la proportion par rapport à la phase BP augmenterait au fur et à mesure de la réaction de décomposition.

L'aptitude de la phase BP à générer des lacunes par diffusion du phosphore et à s'écarter de la stœchiométrie a déjà été observée dans l'élaboration de semi-conducteurs, comme le montre l'étude de Kim *et al.* présentée au Chapitre I en section I.4.1 [84]. À mesure que la décomposition avance, la traînée que ce soit en RMN du bore ou du phosphore se déplace vers les pics du $B_{12}P_2$, atteignant une intensité maximale lorsque $\alpha = 0,89$. Cela indique une proportion significative de phases intermédiaires par rapport au BP restant. Lorsque α atteint 0,99, l'intensité du pic de la phase BP stœchiométrique diminue fortement et la traînée semble se déplacer vers les pics de la phase $B_{12}P_2$, suggérant que les phases intermédiaires sont entièrement consommées en fin de la réaction de décomposition. À ce stade, la quantité de BP résiduelle est très faible et se trouve entourée par une grande quantité de $B_{12}P_2$, qui pourrait agir comme une barrière. La conversion de ce BP résiduel nécessite alors une énergie plus élevée pour se poursuivre. En revanche, les phases intermédiaires, étant thermodynamiquement moins stables, peuvent continuer à être consommées, ce qui peut expliquer l'observation de la signature seule de la phase BP stœchiométrique.

Par ailleurs, il a été admis précédemment que le dégagement de phosphore se produisait à la surface des grains de BP impliquant la formation superficielle d'un ou plusieurs composés intermédiaires sous-stœchiométriques. Ainsi, la surface des grains de BP serait un domaine favorable à la formation de défauts ponctuels (lacunes de phosphore) et donc un lieu favorable à la précipitation de germes de $B_{12}P_2$. Toutefois, lors des observations MET, il n'a pas été possible d'identifier une couche de BP sous-stœchiométrique ou encore de mettre en évidence la formation des premiers germes de $B_{12}P_2$. Au vu des intensités des pics en RMN du solide, si cette couche sous-stœchiométrique est formée son épaisseur doit être relativement faible.

Pour analyser finement les gradients de composition atomique en surface des grains de BP au cours de la décomposition, des analyses par spectrométrie EELS couplée à de l'imagerie STEM – HAADF ont été réalisées. Dans un premier temps, les observations se sont portées sur la composition locale de la surface d'un grain en cours de fragmentation (voir Figure 53). Dans le domaine cartographié (Figure 53a et b), trois éléments sont identifiables : le carbone, le bore et le phosphore. D'un point de vue topographique, le domaine cartographié présente des variations de relief avec la présence de cavités et de zones moins épaisses. La cartographie élémentaire de la Figure 53a montre que la quantité de bore reste constante, excepté au cœur des cavités et sur les zones sans matière. En ce qui concerne le phosphore, sa quantité varie selon le domaine. Dans l'une des zones les moins épaisses correspondant au pointé 1, il est observé que le phosphore est peu présent. Le spectre EELS en Figure 53c correspondant au pointé 1 permet d'estimer que le pourcentage atomique de phosphore est de 18 ± 3 at.%, tandis que celui du bore est égal à 82 ± 3 at.%. Ces dernières valeurs correspondent globalement à la stœchiométrie de $B_{12}P_2$ (*i.e.* 14,3 at.% P - 85,7 at.% B). À proximité de cette première zone (pointé 2), une plus forte concentration

de phosphore est obtenue : le spectre EELS en Figure 53d permet d'estimer que le pourcentage atomique du phosphore est de 42 ± 3 at.%, tandis que celui du bore est de 58 ± 3 at.%, soit une composition légèrement différente de BP. Un gradient de composition élémentaire est donc bien observable dans ce domaine où la précipitation de la phase $B_{12}P_2$ semble se produire à proximité d'une phase BP lacunaire en phosphore.

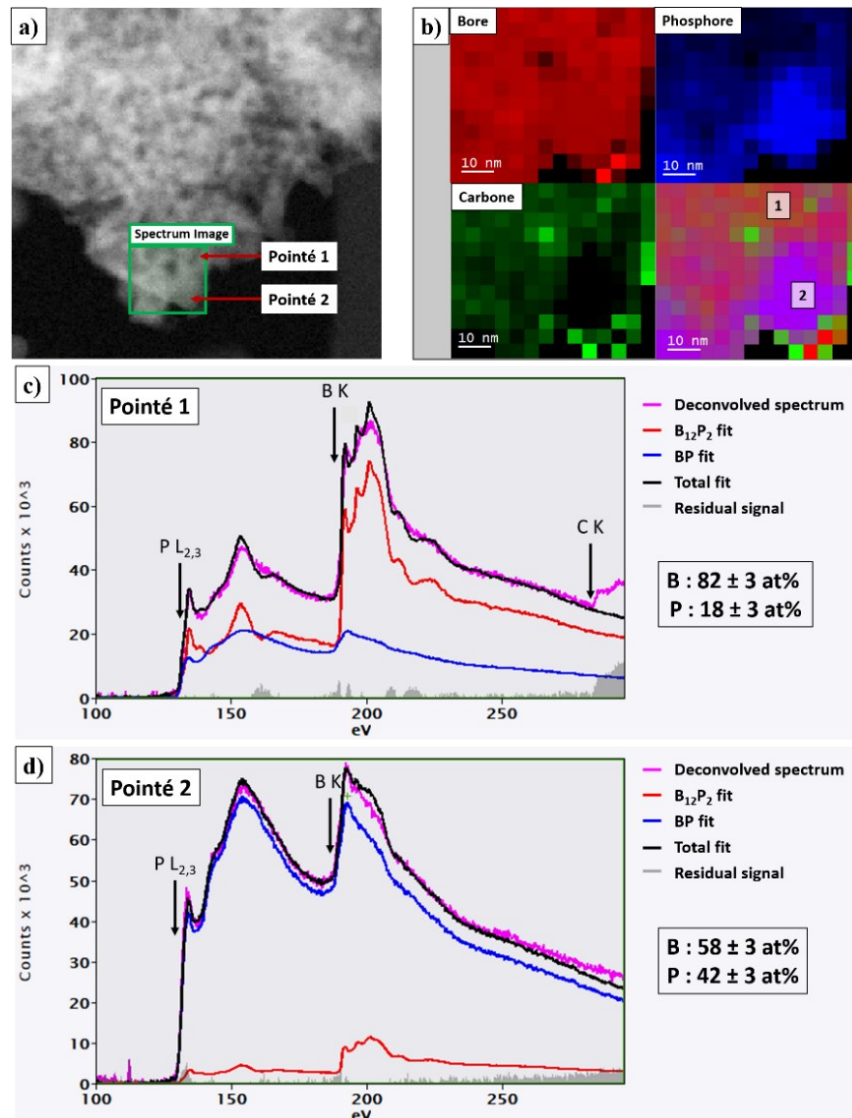


Figure 53 : Variation locale de la composition élémentaire à la surface d'un grain en cours de fragmentation. a) Cliché STEM-HAADF du grain avec l'emplacement des 2 pointés EELS, b) Cartographie élémentaire (B, P et C), c) Spectre EELS associé au pointé 1, d) Spectre EELS associé au pointé 2

Pour vérifier la distribution des phases BP et $B_{12}P_2$ sur la surface d'un grain fragmenté, une autre analyse a été réalisée sur un grain différent (Figure 54). Le domaine étudié est illustré en Figure 54b, où une cartographie des phases est proposée en Figure 54c. Lors de cette analyse, quatre phases ont été identifiées : la phase BN hexagonal provenant d'une contamination du four, localisée uniquement à l'extrême bord du grain, les phases BP, $B_{12}P_2$, et

carbone. La présence de carbone sur toute la zone ne permet pas d'estimer précisément la stœchiométrie des phases, mais il est tout de même possible de différencier les phases BP et $B_{12}P_2$.

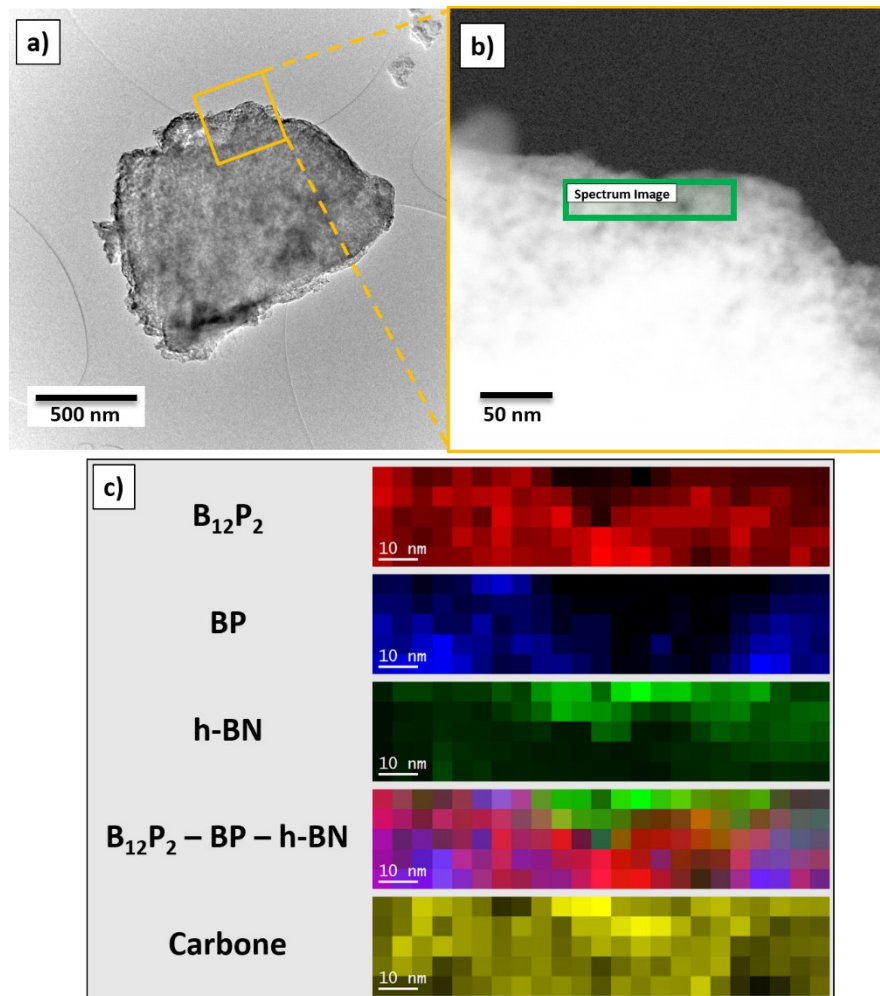


Figure 54 : Spectre de perte d'énergie des électrons (EELS) d'une zone délimitée correspondant au bord d'un grain en cours de fragmentation. a) Cliché MET du grain, b) Cliché HAADF du grain, c) Cartographies des phases

La phase $B_{12}P_2$ semble être distribuée de manière homogène sur toute la surface, sauf au niveau de la zone contaminée par le BN à l'extrême bord du grain. La phase BP, quant à elle, a été identifiée dans les zones les plus épaisses, et coexiste avec la phase $B_{12}P_2$. Cette analyse montre que la précipitation de la phase $B_{12}P_2$ se réalise uniformément en surface des grains et progresse vers les zones les plus épaisses dont la composition est voisine de la phase BP. Les deux phases, réactante (BP) et produite ($B_{12}P_2$), sont séparées par une interface où la réaction se produit. En résumé, tous les germes se formeraient dès le début de la dégradation de la surface, où l'accumulation des défauts mène à une précipitation rapide de la nouvelle phase. L'accumulation des germes de $B_{12}P_2$ au voisinage de l'interface réactionnel s'accompagne de la formation d'une couche suffisamment importante pour initier l'étape de croissance.

III.4.4.2. Coalescence / Croissance des grains de $B_{12}P_2$

Lors de la croissance, plusieurs zones réactionnelles sont à considérer et ont été schématisées en Figure 55a :

- l'interface entre la phase initiale et la nouvelle phase formée – interface interne,
- L'interface entre la phase formée et le milieu extérieur – interface externe.

Dans le cas de la décomposition thermique de BP, le seul réactant impliqué est le BP lui-même, ce qui signifie qu'il n'existe pas de zone réactionnelle localisée à l'interface externe. Par conséquent, la seule zone réactionnelle se trouve à l'interface interne, où le développement de $B_{12}P_2$ peut se produire, faisant de cette interface la seule interface mobile impliquant nécessairement un développement interne. Pour décrire la vitesse de croissance, il est possible de s'intéresser à la vitesse de déplacement de l'interface réactionnelle. Cette vitesse peut être décomposée en trois composantes : une composante normale à la surface de la phase initiale et deux composantes tangentielles. À partir de cette vitesse et de certaines conjectures, deux modes de croissance peuvent être distingués : isotrope et anisotrope.

Dans le cas d'une croissance isotrope (Figure 55b), les trois composantes de la vitesse de déplacement des interfaces sont supposées identiques. Cela implique une croissance uniforme dans toutes les directions, formant ainsi une nouvelle phase de forme sphérique. Ce mode est principalement induit par une germination homogène où les germes apparaissent sur des sites préférentiels. Dans le cas d'une croissance anisotrope (Figure 55c), seule la composante radiale de la vitesse est prise en compte, en supposant que les composantes tangentielles sont infiniment grandes. Cela signifie que la phase initiale est instantanément recouverte par la nouvelle phase, et que la croissance se fait uniquement selon la composante radiale.

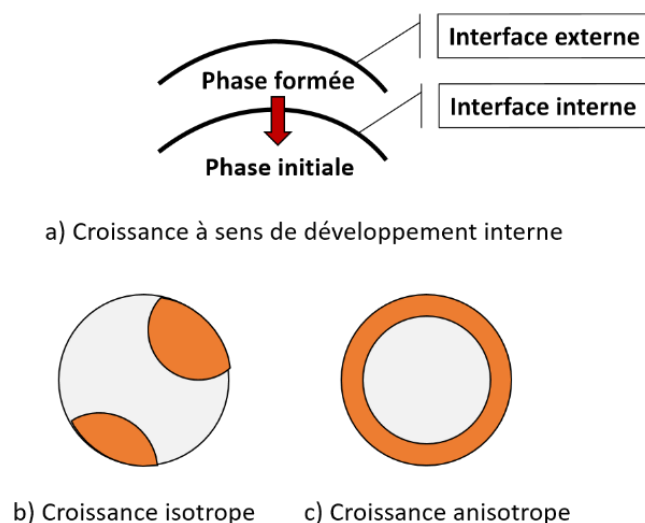


Figure 55 : Représentation schématisque des différents modes de croissance : a) croissance à sens de développement interne, b) croissance isotrope, c) croissance anisotrope

Dans le cas de la décomposition thermique de BP, il a été observé que la germination de la phase $B_{12}P_2$ intervenait de façon homogène sur la surface des grains de BP en cours de fragmentation. Une fine couche de $B_{12}P_2$ recouvre rapidement toute la surface des grains de BP, et l'interface réactionnelle interne à être observée entre les phases BP et $B_{12}P_2$ (cf. Figure 54c). La phase BP, étant le seul réactif, chauffée uniformément sans gradient de température, subit un début de décomposition homogène fragmentant uniformément la surface des grains.

Pour expliquer la fragmentation observée, il est essentiel de considérer la différence de volume entre les deux phases impliquées dans la réaction décrite par l'Équation III-4. En effet, une différence trop importante entre ces deux volumes pourrait engendrer des contraintes à l'interface et modifier le caractère couvrant de cette couche. Dans ce contexte, le rapport de Pilling-Bedworth (PBR), présenté en Équation III-6, est un indicateur largement utilisé dans le domaine de la corrosion oxyde/métal pour évaluer la stabilité des couches formées. Il correspond au rapport entre le volume de la couche formée et le volume du matériau initial sur lequel cette couche se développe [148,149].

$$PBR = \frac{V_{B_{12}P_2}}{V_{BP}} = \frac{M_{B_{12}P_2}}{\rho_{B_{12}P_2}} \frac{\rho_{BP}}{12 \cdot M_{BP}} \approx 0,44 \quad \text{Équation III-6}$$

Un PBR inférieur à 1 indique que la couche est en traction, tandis qu'un PBR supérieur à 1 indique qu'elle est en compression. Pour la réaction de décomposition considérée, la valeur de PBR calculé est d'environ 0,44, ce qui est nettement inférieur à 1. Cela signifie que le volume de la phase formée ($B_{12}P_2$) est significativement plus faible que celui de la phase d'origine (BP), entraînant des contraintes en traction dans la couche de $B_{12}P_2$. Cette condition favorise la fissuration et le détachement de la couche, augmentant ainsi le risque de fragmentation à l'interface avec la phase BP. De plus, la différence de volume des phases, le départ de phosphore sous forme gazeuse entraîne également une augmentation des contraintes internes pouvant mener à la formation de porosité et accélérer la fragmentation des grains.

En parallèle de la fragmentation, la germination rapide semble initier un début de croissance anisotrope où le grain initial est recouvert par un ensemble de grains polycristallins de $B_{12}P_2$, assimilable à une seule couche homogène. La formation de grains de $B_{12}P_2$ déplace l'interface interne vers le volume du grain. Cette interface nouvellement formée présente de nombreuses cavités et pores permettant au phénomène de diffusion du phosphore de se réaliser. La décomposition de la phase BP, accompagnée du dégagement de $P_{2(g)}$, se propage alors vers le centre de la particule avec le déplacement progressif de l'interface interne (Figure 56).

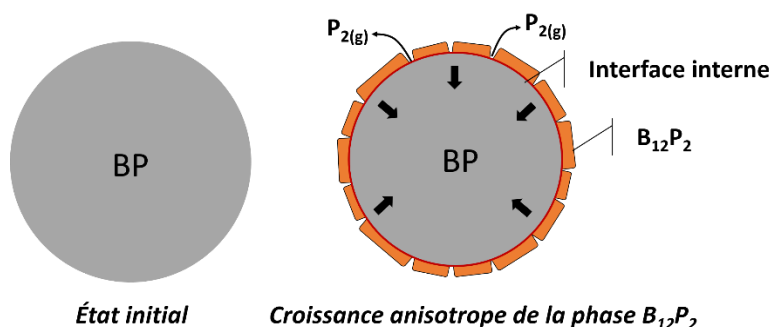


Figure 56 : Croissance anisotrope de la phase $B_{12}P_2$

Pour observer les derniers instants de la croissance, il est intéressant d'analyser des lots de poudres traitées dont le degré d'avancement est suffisamment important pour caractériser les grains de $B_{12}P_2$ formés. Par exemple, pour un lot traité à 1250°C pendant 4 heures, le degré d'avancement α est de 0,43, et des ensembles de grains polycristallins bien cristallisés de $B_{12}P_2$ ont pu être observés (Figure 57).

La Figure 57a montre une vue globale d'un ensemble de grains dont le contour suggère la forme initiale d'un grain de BP. En examinant une zone plus précise (Figure 57b), il est observé que ce grain est entièrement divisé en une multitude de particules. Un cliché SAED réalisé sur le bord (Figure 57c) a révélé que les grains observés, de taille comprise entre 20 et 50 nm, sont uniquement composés de fines cristallites de $B_{12}P_2$ fortement agglomérées. Aucune trace de BP n'a été détectée, suggérant que la matrice de BP a été entièrement consommée lors de la croissance de $B_{12}P_2$.

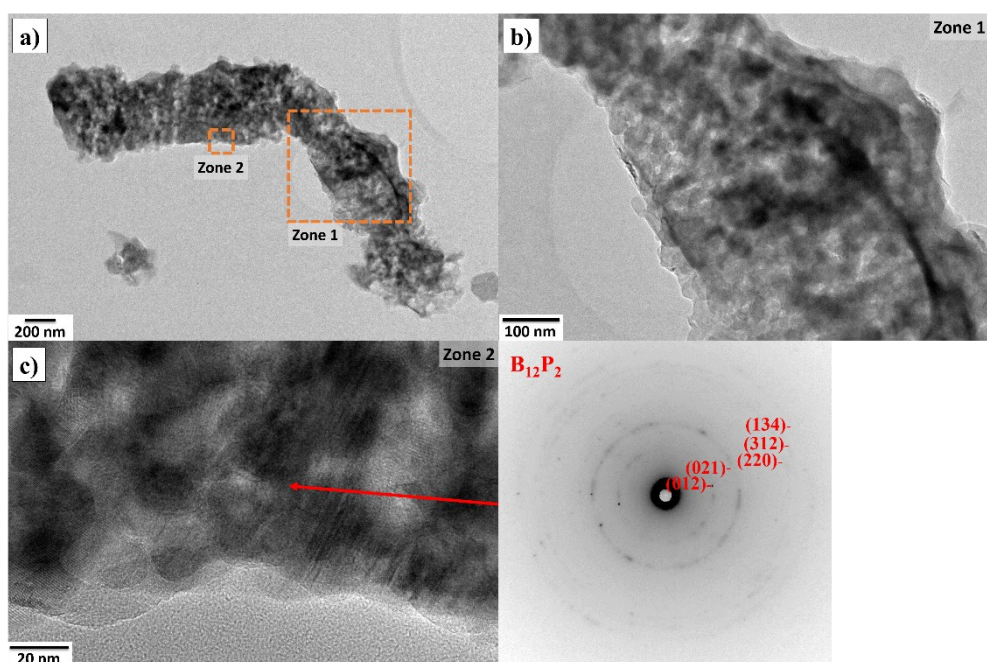


Figure 57 : Clichés MET de grains polycristallins observés dans un lot de poudre traitée à 1250°C pendant 4h où $\alpha = 0,45$: a) Vue globale des grains divisés b) Vue agrandie d'un ensemble de grains divisés, c) Ensemble de grains polycristallins bien cristallisés

La forte concentration de grains de petites dimensions (inférieures à 100 nm) peut influencer les mécanismes de croissance granulaire, notamment les phénomènes de coalescence (intervenant en premier temps) et de croissance exagérée (en parallèle ou après la coalescence). La coalescence, généralement favorisée par la présence de particules de tailles différentes, consiste en la réunion de deux particules par transfert de matière, formant une seule particule afin de minimiser l'énergie de surface. Ce transfert de matière débute par la formation d'un pont entre les particules, qui atteint une configuration d'équilibre caractérisée par un angle interfacial stable d'environ 120°. Toutefois, en l'absence de conditions favorisant un transfert supplémentaire comme une différence significative de tailles entre les particules aucune fusion totale n'a lieu, et la morphologie reste inchangée, laissant un pont de matière, comme illustré en Figure 58.

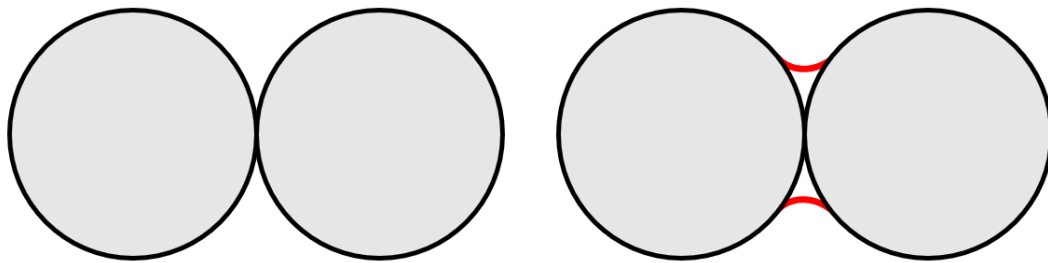


Figure 58 : Schéma du phénomène de coalescence

L'observation des premiers phénomènes de croissance a été réalisée lors de l'expérience MET en température à une isotherme de 1200 °C. Après la formation de petites particules d'environ 20 nm, des ponts se sont formés, suivis par la formation de plus grandes particules (section III.4.2). Néanmoins, lors de cette expérience, il n'était pas possible d'identifier clairement les phases en jeu. Pour confirmer cette étape de coalescence, des observations MET ont révélé que des grains de $B_{12}P_2$ formaient des ponts de matière entre eux, caractéristiques d'une coalescence en cours. De tels grains ont été identifiés dans un lot de poudre traité à 1300 °C pendant 4 heures, avec un degré d'avancement de 0,6 (voir Figure 59). Leur taille et leur morphologie sont comparables à celles observées dans les grains divisés présentés en Figure 57.

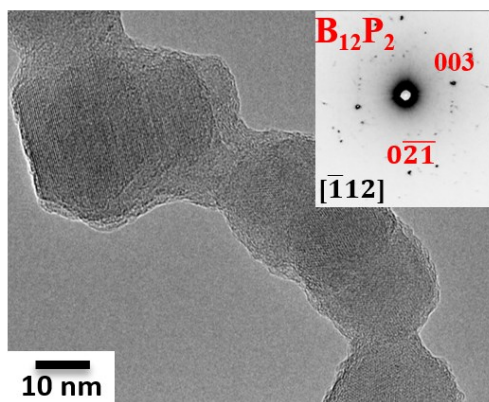


Figure 59 : Coalescence de grains de $B_{12}P_2$. Grains issus d'un lot de poudre traitée à 1300 °C pendant 4h où $\alpha = 0,60$

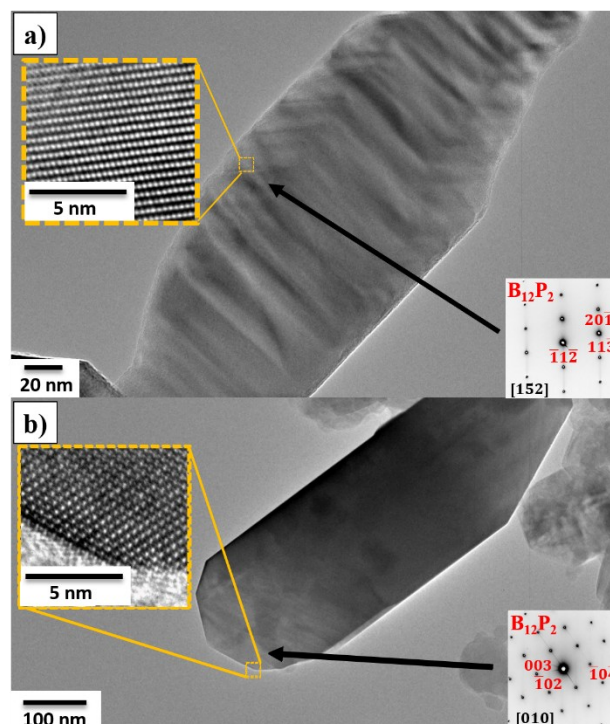


Figure 60 : Croissance exagérée de grains de $B_{12}P_2$ dans des directions privilégiées observés dans un lot traité à 1300°C pendant 4h où $\alpha = 0,60$

Comme observé en Figure 57, les grains de $B_{12}P_2$ n'ont pas tous les mêmes dimensions, ce qui peut favoriser un phénomène de croissance exagérée concomitant avec la coalescence. Dans ce contexte, les ponts formés entre grains de différentes tailles jouent un rôle clé en facilitant le transport de matière. Ces ponts constituent une réserve locale de matière qui peut migrer sous l'effet des gradients d'énergie de surface entre les particules. Les particules de plus petite taille, ayant une énergie de surface plus élevée, migrent ainsi vers les particules plus grandes. Ce mécanisme permet à la fois une réduction de l'énergie du système et une réorganisation morphologique progressive. La croissance exagérée peut ainsi conduire à la formation de monocristaux dépassant une centaine de nanomètres et présentant des directions de croissance privilégiées, leur conférant une forme allongée. (Figure 60). Ces plus gros grains ont été observés après des traitements thermiques à des températures élevées (environ 1300 °C) pendant plusieurs heures, favorisant l'activation de la diffusion volumique qui contribue à leur croissance.

Par conséquent, deux mécanismes distincts mais concomitants semblent intervenir dans la croissance des grains de $B_{12}P_2$. La coalescence favorise la formation de ponts stabilisés entre des grains de même taille, tandis qu'une croissance exagérée peut survenir lorsque les dimensions des grains diffèrent, entraînant un grossissement granulaire notable et la formation de monocristaux aux directions de croissance préférentielles.

III.4.5. Bilan sur la stabilité thermique de la phase BP

L'étude sur la stabilité thermique de la phase BP a permis de déterminer la température du début de sa décomposition (*i.e.* 1120 °C) et de mieux comprendre son mécanisme. Les observations structurales et microstructurales convergent vers une description de la décomposition en deux phases : une première étape de germination rapide, menant à la formation de la phase $B_{12}P_2$, suivie d'une étape de croissance anisotrope. Lors de la germination, une interface interne entre les phases BP et $B_{12}P_2$ se forme, et, au cours de la croissance, cette interface semble se déplacer progressivement vers l'intérieur du grain. Une fois les grains de $B_{12}P_2$ formés, des phénomènes de croissance sont observés, liés à des processus de coalescence et/ou de croissance exagérée. La détermination du degré d'avancement à partir des affinements Rietveld des DRX a permis un suivi précis de la cinétique de décomposition de la phase BP. En particulier, une isotherme à 1300 °C a permis de suivre l'ensemble du processus de conversion de BP en $B_{12}P_2$. Pour affiner la compréhension des mécanismes sous-jacents, il s'agira désormais de confronter les données expérimentales ainsi que les hypothèses sur les étapes de germination et de croissance à des modèles théoriques de cinétique hétérogène.

III.5. Modélisation de la cinétique de décomposition

Pour mener à bien la modélisation cinétique de la décomposition thermique de la phase BP, il est nécessaire de définir la réactance, noté R , qui est tout simplement la dérivée par rapport au temps de α . D'après Soustelle et Pijolat [150], lorsqu'une réaction est maintenue en régime isotherme et isobare, il est possible d'appliquer un théorème de séparation des variables permettant de décomposer l'expression de la réactance en un produit de deux fonctions : ϕ caractérisant les paramètres intensifs indépendamment du temps (température et pression partielle) et E caractérisant les paramètres spatiaux c'est-à-dire la forme et la taille du domaine où se produit la réaction. La réactance peut alors s'écrire :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i). E \quad \text{Équation III-7}$$

La fonction ϕ est aussi appelée réactivité et va, dans le cas de la cinétique hétérogène, caractériser deux phénomènes : la réactivité de germination et la réactivité de croissance. La réactivité va s'exprimer en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La fonction E est aussi appelée fonction spatiale et s'exprime en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$. En considérant une réaction qui repose sur deux étapes de germination et de croissance, il est possible d'attribuer une réactance à chacun des deux phénomènes dont la réactance totale est la somme des deux contributions selon :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{germination}} + \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{croissance}} \quad \text{Équation III-8}$$

Néanmoins, dans la plupart des cas, la quantité de matière produite lors de la germination est très faible en comparaison à l'étape de croissance avec des entités de très faibles dimensions n'impactant peu la réactance. Il est alors possible de négliger la contribution de la germination dans la réactance totale afin de pouvoir écrire :

$$R \approx \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{croissance}} \quad \text{Équation III-9}$$

Dans cette hypothèse, la fonction ϕ sera appelée réactivité de croissance. Cependant, même si la dépendance de la réactance de germination est négligée, cela ne signifie pas que la germination n'impacte pas la cinétique. La germination va avoir un impact important sur la dimension des zones de croissance.

L'objectif de la modélisation est de déterminer les expressions des fonctions de réactivité de croissance (R) et spatiale (E) à partir d'hypothèses simplificatrices basées sur les observations microstructurales. Parmi ces hypothèses, il faut déterminer plusieurs caractéristiques propres à la réaction telles que l'étape limitante de la réaction (diffusion ou réaction interfaciale), le sens de développement de la nouvelle phase (interne ou externe), le mode de croissance (isotrope ou anisotrope) et la géométrie des particules. Dans le cas général, lors d'une transformation, la germination et la croissance se déroulent simultanément, ce qui rend le problème complexe en raison des mécanismes distincts de ces deux phénomènes. Néanmoins, dans certains cas particuliers dits "limites", l'un des deux phénomènes peut être bien plus rapide que l'autre, de sorte qu'ils ne se produisent pas simultanément. Ainsi, une première hypothèse simplificatrice est de supposer une réaction avec une germination instantanée combinée à une croissance lente ou bien une germination lente couplée à une croissance instantanée.

Concernant la fonction spatiale, il est possible de la simplifier en donnant une forme spécifique aux particules par exemple sphérique, cylindrique ou de plaquette. Lorsque la forme des particules est plus complexe, ce qui est le cas des grains facettés de BP, il est possible de proposer une morphologie sphérique ou cylindrique en supposant des rayons équivalents. Dans la thèse de Stéphane Perin [151] en 2002, une classification des différents modèles a été proposée permettant de définir les hypothèses majeures pour simplifier une transformation :

- cas limite : germination instantanée ou croissance instantanée ;
- mode de croissance : anisotrope ou isotrope ;
- sens du développement de la nouvelle phase : interne ou externe ;
- étape limitante de la croissance : réaction interfaciale (interne ou externe) ou diffusion ;
- géométrie des grains : sphère, cylindre, plaquette.

En partant de cette classification et à partir des observations microstructurales de la décomposition thermique de la phase BP, il s'agira de déterminer quelles hypothèses peuvent être retenues pour choisir le modèle adapté.

III.5.1. Choix du modèle

En reprenant les observations précédentes, il a été supposé que la germination était suffisamment rapide pour être considérée comme instantanée. Concernant le mode de croissance et le sens de développement de la nouvelle phase, les observations tendent à suggérer une croissance anisotrope avec un sens de développement interne. Pour la morphologie des grains, deux symétries peuvent être proposées : soit sphérique (grains équiaxes) soit cylindrique (grains légèrement allongés). Il reste finalement à déterminer quelle est l'étape limitante de la réaction, entre la diffusion et une réaction interne (la réaction d'interface externe n'étant pas possible, cf III.4.4.2. Lors de la décomposition des particules de BP, leur surface est progressivement dégradée par le dégagement gazeux. La surface étant continuellement fragmentée, elle permet une diffusion constante de la phase gazeuse par l'augmentation des défauts de surface. L'étape limitante dans cette réaction semble plutôt être la mobilité de l'interface interne. En prenant en compte toutes ces hypothèses et la classification de la thèse de Stéphane Perin [151], la décomposition thermique de BP peut être décrite par :

- cas limite : germination instantanée et une croissance lente ;
- mode de croissance : anisotrope ;
- sens du développement de la nouvelle phase : interne ;
- étape limitante de la croissance : réaction interne ;
- géométrie des grains : sphérique ou cylindrique.

Ces hypothèses se rapprochent d'un modèle connu dans la littérature sous le nom de modèle à « cœur rétrécissant » (*Shinking core model*) limité par la réaction interne, utilisé par exemple pour décrire la réduction d' UO_3 sous hydrogène [152,153] ou encore l'oxydation du magnésium solide [154]. Dans de tels cas, la description de la réactance pour des géométries sphériques et cylindriques est connue, permettant par intégration en fonction de temps de déterminer le degré d'avancement. Les différentes lois ont été reportées dans le Tableau 12, où $V_m(\text{BP})$ et r_0 correspondent respectivement au volume molaire de BP et au rayon initial des particules de BP (rayon équivalent). Grâce à la comparaison entre ces modèles et les données déterminées expérimentalement lors des essais de traitements thermiques interrompus, il devient possible de simuler l'évolution du degré d'avancement.

Tableau 12 : Expressions de la réactance et du degré d'avancement pour des modèles de germination instantanée et croissance anisotrope à développement interne ayant pour étape limitante une réaction interne (modèles cylindrique et sphérique [144])

	Réactance	Degré d'avancement
Modèle cylindrique	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2\phi V_m(BP)}{r_0} (1 - \phi \frac{V_m(BP)}{r_0} t)$	$\alpha = 1 - (1 - \phi \frac{V_m(BP)}{r_0} t)^2$
Modèle sphérique	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\phi V_m(BP)}{r_0} (1 - \phi \frac{V_m(BP)}{r_0} t)^2$	$\alpha = 1 - (1 - \phi \frac{V_m(BP)}{r_0} t)^3$

III.5.2. Simulation des modèles

Pour simuler les différents modèles, il a été décidé de se concentrer sur l'isotherme à 1300°C qui permet d'accéder à une conversion complète de la phase BP en B₁₂P₂ dont l'évolution du degré d'avancement est proposée en Figure 61. La simulation est réalisée à l'aide d'un algorithme des moindres carrés permettant d'optimiser le paramètre de réactivité surfacique ϕ . Pour les calculs, le volume molaire a été déterminé avec les valeurs de la masse molaire de BP, $\mathcal{M}_{(BP)} = 41,7855 \text{ g.mol}^{-1}$, de la masse volumique mesurée par pycnométrie à hélium $\rho_{(BP)} = 2,91 \text{ g.cm}^{-3}$. La valeur obtenue de volume molaire de BP est ainsi de $1,44.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$. Pour les deux géométries, le rayon initial r_0 a été déterminé à partir du diamètre moyen des grains de BP, soit $r_0 = 153 \text{ nm}$ (voir section II.3.3. du Chapitre II).

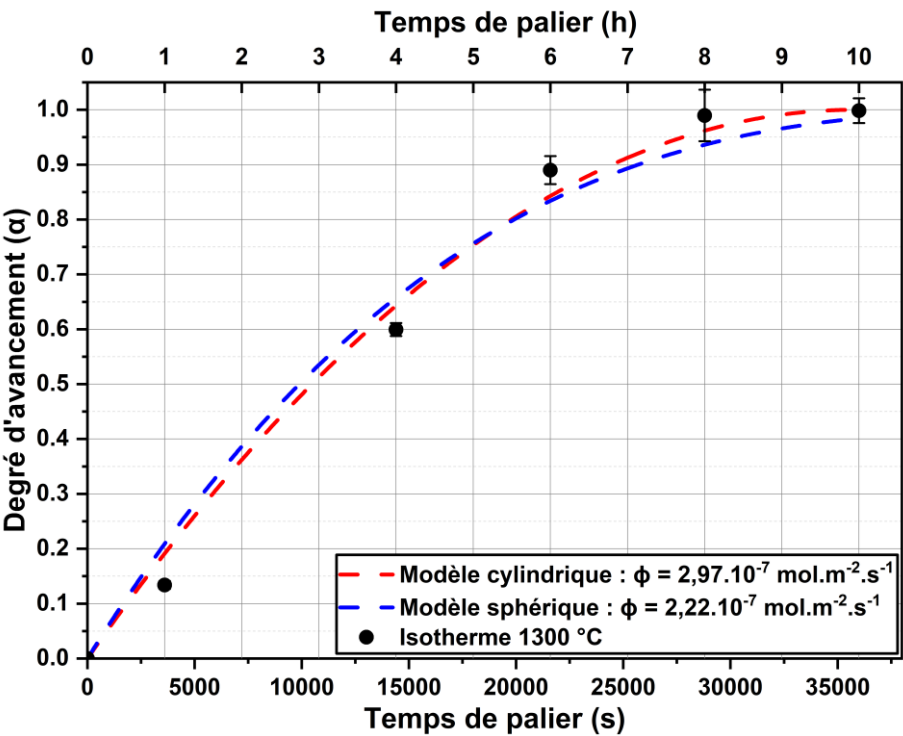


Figure 61 : Évolution du degré d'avancement de plusieurs lots de poudre de BP_1_SHS traitée à 1300°C à différents temps de palier

Après simulation, il est constaté que les deux modèles convergent vers les données expérimentales en offrant des solutions pour ϕ relativement proches. Toutefois, le modèle sphérique repose sur l'hypothèse que les grains initiaux sont équiaxes. Or, au cours de la décomposition, les particules évoluent d'une forme initialement équiaxe (BP) vers une forme plus allongée, caractéristique de la croissance exagérée et orientée de la phase produite ($B_{12}P_2$). Le modèle cylindrique permet donc de mieux représenter cette évolution de la symétrie isotrope et uniforme vers une symétrie directionnelle et anisotrope.

Actuellement, le modèle ne prend pas en compte la distribution granulométrique des grains, seule la taille moyenne a été considérée. Par ailleurs, les phénomènes de coalescence et de croissance exagérée, qui peuvent influencer la cinétique de décomposition, ne sont pas inclus. Néanmoins, bien que le modèle puisse encore être affiné, son adéquation avec les données expérimentales permet de décrire la décomposition comme un processus de germination instantanée suivi d'une croissance anisotrope, limitée par une réaction interne.

III.6. Conclusion du Chapitre III

L'étude de la stabilité thermique de la phase BP a permis de caractériser les mécanismes de décomposition thermique menant à la formation de la phase $B_{12}P_2$. La modélisation de la cinétique de décomposition a validé les différentes hypothèses, montrant que la réaction suit un modèle de cœur rétrécissant. Ce modèle implique une étape de germination instantanée suivie d'une croissance anisotrope, limitée par des réactions d'interface interne. En reprenant l'ensemble des observations (micro-)structurales, l'évolution du degré d'avancement en conditions isothermes et la confrontation des données avec les lois cinétiques R_2 et R_3 , il devient possible de décrire les différentes étapes du mécanisme de décomposition à partir d'un modèle de ce modèle cinétique :

1. le dégagement gazeux de phosphore à la surface des grains dès 1120 °C et formation de lacunes de phosphore à la surface menant à des phases sous-stœchiométriques de type BP_{1-x} ;
2. la germination rapide de la phase $B_{12}P_2$ à partir des composés intermédiaires lacunaires en phosphore dans des domaines à forte densité de défauts ponctuels. En parallèle, la fragmentation des grains de BP se produit sous l'effet des contraintes internes générées à la fois par l'échappement de gaz et à la fois par la différence de volume entre les phases réactante BP et produite $B_{12}P_2$;
3. la croissance anisotrope de la phase $B_{12}P_2$, à sens de développement interne et limitée par une réaction d'interface interne (mobilité de l'interface) ;
4. la coalescence et/ou la croissance exagérée des grains de $B_{12}P_2$.

La description du mécanisme de décomposition permet d'approfondir la compréhension du système bore-phosphore, en précisant les étapes de la transformation de phases entre BP et $B_{12}P_2$ avec l'introduction de possibles composés intermédiaires BP_{1-x} . Cette étude permet en outre d'envisager l'optimisation des conditions de frittage afin d'élaborer des céramiques frittées de BP ainsi que de $B_{12}P_2$.

Pour le frittage de compact granulaire de BP, sa décomposition thermique, qui entraîne un dégagement gazeux à des températures comprises entre 1100 et 1300 °C, constitue un obstacle majeur. L'identification de la formation de lacunes de phosphore sur la surface des grains de BP, conduisant à un domaine de précipitation de la phase $B_{12}P_2$, est une donnée importante pour limiter la décomposition. Une solution envisageable serait d'enrichir le système en phosphore, soit par l'ajout de phosphore métallique, soit en travaillant en atmosphère riche en phosphore.

Concernant le frittage de $B_{12}P_2$, les poudres synthétisées par voie SHS et mécanosynthèse contiennent une proportion non négligeable de BP. À partir de l'étude réalisée, il sera possible d'envisager des cycles thermiques de frittage permettant de limiter les effets indésirables des dégagements gazeux, tout en permettant une conversion efficace de BP en $B_{12}P_2$.

Chapitre IV. Etude du frittage SPS de poudres de $B_{12}P_2$ (Mécanosynthèse / SHS)

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude et à la comparaison de l'aptitude au frittage de poudres de $B_{12}P_2$, issues des deux procédés de synthèse présentés dans le Chapitre II : i) la mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC) ; ii) la synthèse par réaction autopropagée SHS ($B_{12}P_2$ _SHS). L'objectif initial est de déterminer les paramètres de frittage SPS les plus favorables pour obtenir des échantillons denses. L'analyse portera ensuite sur l'influence des conditions de frittage sur l'évolution de la microstructure des échantillons notamment en termes de densité relative. Les mécanismes de densification seront abordés afin de mieux cerner le mode de frittage dominant, sur la base d'un modèle analytique de frittage sous contrainte. Enfin, dans une dernière partie les propriétés mécaniques des frittés SPS, telles que la dureté, la ténacité et les modules élastiques seront évalués.

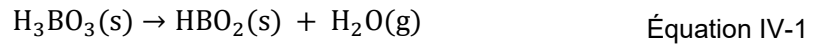
IV.2. Frittage du sous-phosphure de bore par SPS

IV.2.1. Essais préliminaires - Élimination des impuretés lors du frittage SPS

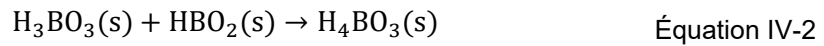
À partir des lots de poudres disponibles, les caractérisations présentées dans le Chapitre II ont montré la présence d'impuretés, telles que BP, BPO_4 et H_3BO_3 , en petites quantités. Lors du frittage, à des températures élevées, ces impuretés peuvent se volatiliser ou se liquéfier, ce qui peut modifier la composition finale et entraîner des dégagements gazeux, sources potentielles de porosité résiduelle par piégeage de gaz dans l'échantillon. Afin d'éviter la présence d'impuretés lors du frittage et après traitement thermique, des essais préliminaires ont été réalisés dans le but d'éliminer ces impuretés directement lors de l'essai SPS.

La phase $B_{12}P_2$ a une température de fusion supérieure à 2100 °C [155,156], tandis que les impuretés peuvent être éliminées à des températures inférieures. En particulier, comme cela a été montré dans le chapitre précédent, la phase BP se décompose à partir de 1120°C, et BPO_4 s'évapore aux alentours de 1400°C. Concernant l'acide borique H_3BO_3 , plusieurs réactions peuvent survenir avant son élimination. D'après Lee et Speyer [145] qui ont mené des travaux sur le frittage de particules de B_4C recouverts d'une fine couche d'acide borique en surface, H_3BO_3 se décompose thermiquement en oxyde de bore en passant par les composés intermédiaires HBO_2 et $H_4B_2O_5$. Selon les mêmes auteurs, les différentes étapes de ce mécanisme de décomposition sont au nombre de trois et sont détaillées ci-après :

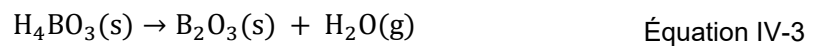
- la décomposition de l'acide borique en acide métaborique pour des températures proches de 170 °C selon l'Équation IV-1 :



- la formation de $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_5$ pour des températures proches de 240 °C selon l'Équation IV-2 :



- la décomposition en oxyde de bore (B_2O_3) pour des températures proches de 450 °C selon l'Équation IV-3 :



Finalement, l'oxyde de bore s'évapore pour des températures supérieures à 900 °C [146]. Ainsi, toutes les impuretés peuvent être éliminées pour des températures inférieures à la fusion de la phase B_{12}P_2 . Dans le but d'éliminer les impuretés lors d'un seul essai SPS, un test préliminaire a été réalisé en utilisant les paramètres suivants de frittage : une rampe de chauffage de 200°C/min, une charge de 31,4 kN (équivalente à une pression de 100 MPa sur une surface de diamètre 20 mm), et un palier de frittage fixé à 1450°C pendant 5 minutes. L'essai s'est déroulé sous vide dynamique, permettant un contrôle continu de la pression totale dans la chambre tout au long du processus. Lors de ce premier test, l'évolution de la pression totale a été enregistrée, révélant trois dégagements gazeux distincts, notés A, B, et C. Les courbes de frittage donnant accès à l'évolution du niveau de vide et au déplacement au cours de l'essai, sont présentées en Figure 62.

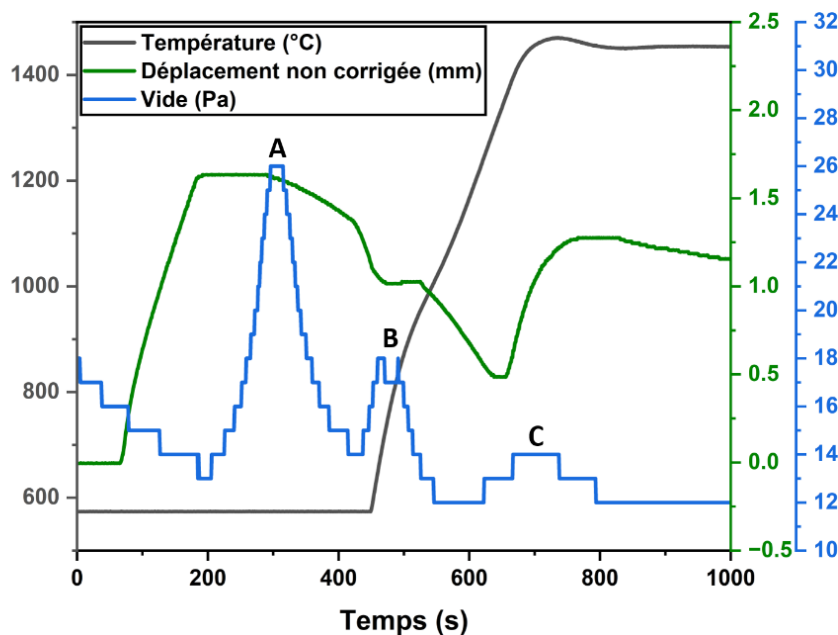


Figure 62 : Courbes d'évolution du déplacement et de la pression de vide lors du frittage SPS de la poudre B_{12}P_2 _SHS sans palier de dégazage

Lors de l'essai, une variation du déplacement est d'abord observée pendant les premières secondes, jusqu'à atteindre un palier. Cette variation résulte de l'application de la charge au début du cycle de frittage. À ce stade, la température dans la matrice augmente progressivement, mais n'est pas encore détectée par le pyromètre (seuil de détection aux alentours de 600°C). Tandis qu'aucun déplacement n'est constaté, un premier pic de pression dans l'enceinte, noté A, est observé. Cette première fluctuation de pression, qui ne perturbe pas le déplacement, n'est pas directement corrélable à un dégagement gazeux provenant du compact granulaire. Ce phénomène pourrait être attribué à l'élimination de l'humidité résiduelle présente dans la chambre du SPS. Dans le cas où un essai SPS a été préalablement réalisé conduisant à l'élimination de l'humidité résiduelle, ce pic ne réapparaît pas sur les essais suivants. Ce cas est illustré à la Figure 63 où l'on peut noter l'absence du pic A lors d'un essai dit « à chaud ».

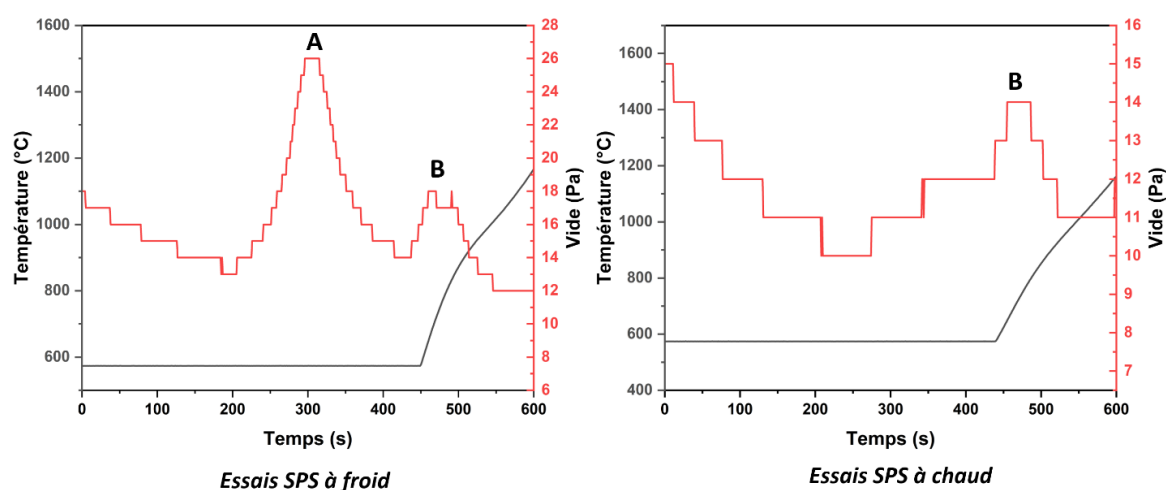


Figure 63 : Comparaison de l'évolution de la pression de vide au sein de la chambre entre un essai SPS à « froid » et un essai SPS « à chaud »

Tandis que le pic A atteint son maximum, un déplacement négatif est observé. Cette variation est caractéristique de la dilatation thermique de la colonne SPS (comprenant les deux entretoises, la matrice et les pistons). Un palier intermédiaire du déplacement est observé pendant cette variation. Ce palier correspond à la détection de la température par le pyromètre, ce qui initie le début de la rampe de montée du cycle thermique. Par ailleurs, une deuxième évolution de la pression dans l'enceinte, notée B, est également enregistrée. Dans le cas présent, la variation de la pression semble avoir un impact sur le déplacement, impliquant alors un dégagement gazeux provenant du compact granulaire. Il est observé que le phénomène référencé B est initié légèrement avant la montée en température, et atteint son maximum lorsque la température commence à augmenter. Ce dégagement gazeux peut être attribué à l'élimination de composés adsorbés à la surface de la poudre, tels que l'acide borique (H_3BO_3), qui est formé lors du stockage de la poudre soit lors de son exposition à l'humidité ambiante.

Ce phénomène est similaire à celui observé pour la poudre de B_4C , où une fine couche de H_3BO_3 , initialement présente en surface, est éliminée à des températures comparables lors d'essais de frittage SPS [116,135]. Le maximum de ce pic coïncide avec le moment où la température, détectée par le pyromètre, commence à augmenter rapidement, favorisant ainsi une libération plus brusque des gaz adsorbés. Cependant, l'intensité du pic reste relativement faible (environ 2 Pa), ce qui suggère que la quantité de gaz produite par les réactions potentielles décrites dans les Équation IV-1, Équation IV-2 et Équation IV-3 est limitée.

Par la suite, le déplacement atteint un point d'inflexion pour une température estimée à 1355 °C. Ce changement de sens de variation du déplacement est lié à la parfaite compensation de la dilatation du système par la densification du compact granulaire. Ainsi, le début du frittage est estimé aux alentours de 1350 °C. Peu avant d'atteindre le point d'inflexion (*i.e.* à 1215 °C), un autre pic de pression, noté C, est observé. Son maximum d'intensité est atteint lors du point d'inflexion du déplacement et ce phénomène se poursuit jusqu'au palier de température. Ce dégagement est probablement lié à la décomposition de la phase BP résiduelle en $B_{12}P_2$ qui s'accompagne de la libération de phosphore. Bien que l'intensité du dégagement soit faible, il survient pendant la montée en température et se prolonge au début du palier de frittage, ce qui peut influencer le processus de densification en favorisant la stabilisation de la porosité fermée résiduelle.

Par conséquent, afin d'éliminer complètement les impuretés, il est préconisé de programmer un palier à une température 1350°C afin d'éviter le démarrage prématuré du frittage. En tenant compte de ces observations et dans l'optique à la fois de permettre l'échappement des gaz et d'éviter le démarrage du processus de frittage, un palier à 1300°C a été mis en place, durant lequel aucune charge n'est appliquée, afin de ne pas emprisonner le gaz dans la matrice. Cette stratégie a déjà été mise en place durant la thèse d'Hatim Laadoua [157]. Ce palier est divisé en deux étapes : la première dure 5 minutes et doit permettre l'élimination des espèces volatiles ; la seconde étape de 3 minutes correspond à l'application progressive de la charge. Dans l'hypothèse où les impuretés notamment la phase BPO_4 ne seraient pas totalement éliminées durant le palier de dégazage, une mesure supplémentaire a été mise en place. Cette mesure est nécessaire, car bien que cette phase soit présente en très faible quantité dans les deux types de poudres (< 0,5 % en masse), elle passe directement à l'état gazeux à une température estimée de 1450 °C, ce qui peut entraîner un dégagement gazeux lors de la densification de compacts granulaires de $B_{12}P_2$. Ainsi, pour favoriser l'élimination progressive des impuretés notamment de BPO_4 , la rampe de montée vers le palier de frittage a été réduite à 100 °C/min. Concernant le palier de frittage, sa durée a été fixée arbitrairement à 10 min pour tous les différents essais, en vue de comparer le comportement au frittage SPS des deux lots de poudres.

Le cycle thermique utilisé pour les différents essais SPS est présenté en Figure 64 avec un exemple pour un cycle proposant une température de consigne de 1750 °C.

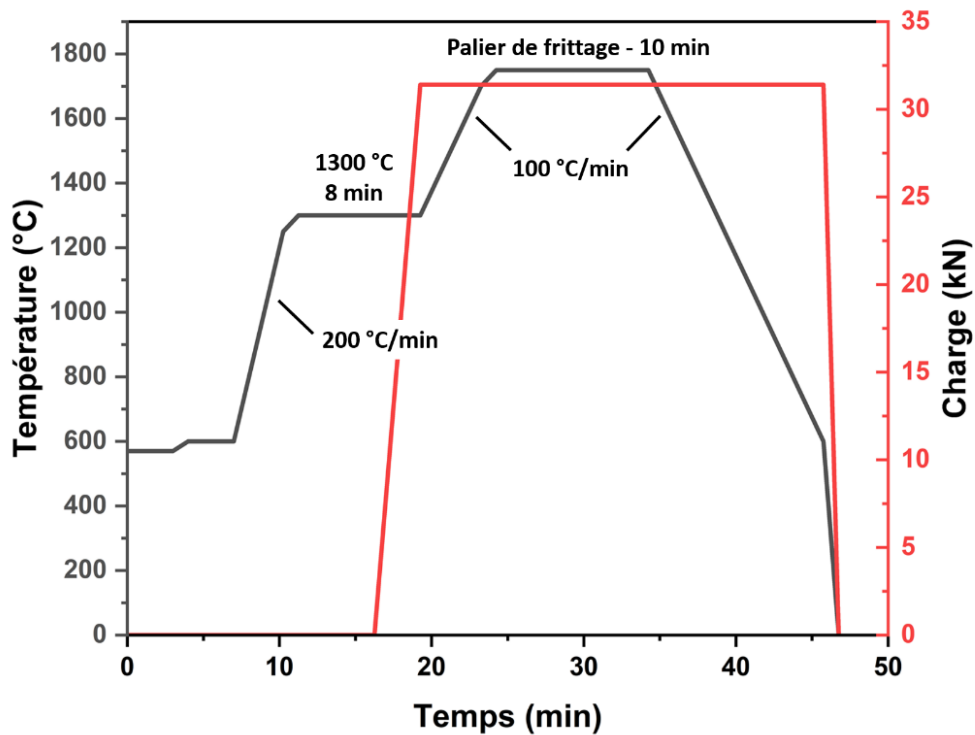


Figure 64 : Exemple de cycle thermique en deux paliers pour le frittage SPS de $B_{12}P_2$

Afin d'évaluer l'efficacité du cycle thermique proposé, des essais SPS ont été réalisés en arrêtant le cycle à la fin du palier intermédiaire à 1300°C. Cette démarche permet d'obtenir des échantillons après les dégagements gazeux pour les deux types de poudre, $B_{12}P_2_SHS$ et $B_{12}P_2_MEC$. Des analyses DRX ont ensuite été réalisées sur ces échantillons. Les résultats sont présentés en Figure 65, qui incluent également les caractérisations DRX d'échantillons densifiés après frittage afin de suivre l'évolution structurale des phases. Ces analyses montrent que les phases BP, BPO_4 et H_3BO_3 sont éliminées dès la fin du palier de dégazage. Après frittage, les analyses DRX indiquent que les échantillons sont composés de la seule phase cristalline $B_{12}P_2$. Ainsi, le cycle thermique SPS proposé est efficace pour l'élimination des impuretés.

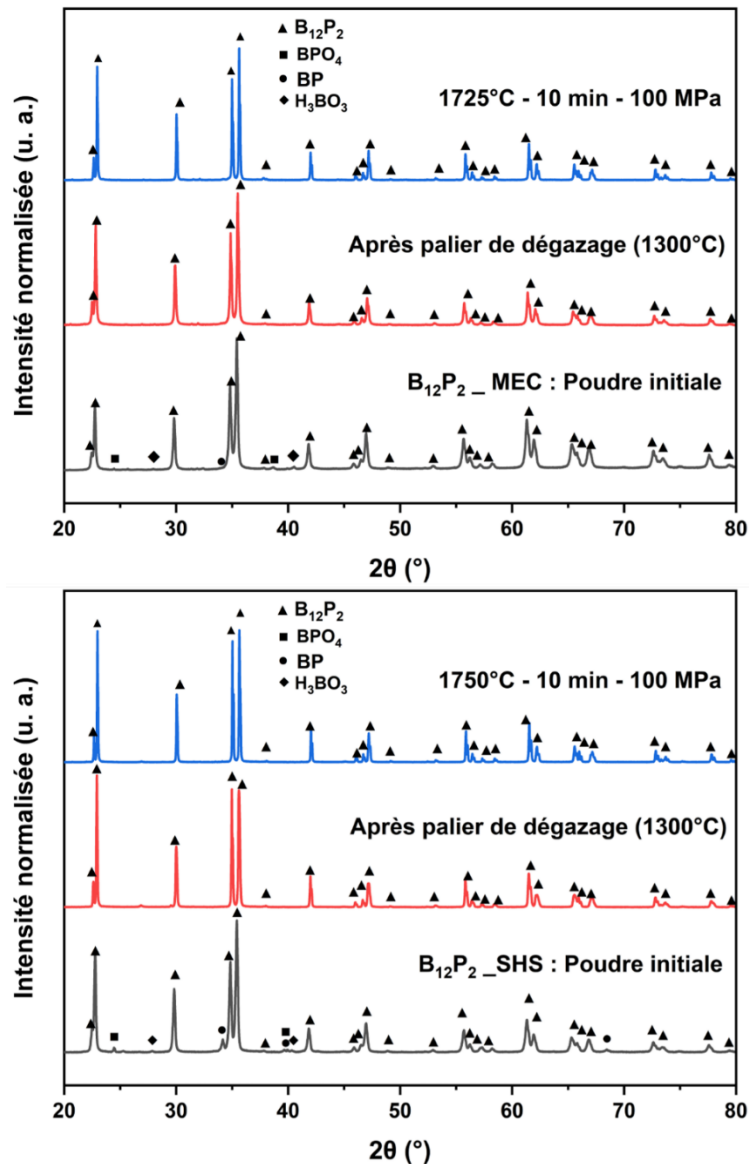


Figure 65 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de poudres issues de la mécanosynthèse et de la réaction SHS et pris à différents états du traitement SPS.

IV.2.2. Frittage de poudres issues du procédé de mécanosynthèse

Sur la base du cycle thermique défini précédemment, cette partie se focalisera sur le frittage de la poudre issue du procédé de mécanosynthèse, identifiée $B_{12}P_2_MEC$. Différentes températures de frittage ont été testées et ont conduit aux microstructures reportées à la Figure 66. Pour un échantillon fritté à $1300^{\circ}C$, il est possible d'observer à partir de la Figure 66a l'état du compact granulaire. A ce stade, la densité relative est de 52,5 %. Il est tout de même observé que certains grains, notamment les plus fins, commencent à former des cous avec leurs plus proches voisins, ce qui est caractéristique d'une première étape de consolidation du compact granulaire. Entre 1500 et $1550^{\circ}C$, la densité relative varie entre 81 et 88 % sans que la taille moyenne des grains soit réellement affectée. Les frittés sont caractérisés par l'élimination progressive de la porosité ouverte (de 19 à 10 %). Entre 1600 et

1650°C, la porosité ouverte diminue de 2,6 % à 0,5 %. Toutefois, des pores intergranulaires et intragranulaires restent visibles (voir Figure 71). À ce stade, la taille moyenne des grains commence à augmenter progressivement, passant d'environ 730 nm à 1550°C jusqu'à environ 1 µm à 1650°C. Cette plage de température peut être associée à la dernière phase de frittage qui correspond conjointement à l'élimination progressive de la porosité fermée et au début de la croissance exacerbée des grains. Cette dernière phase s'accélère à 1700°C, où les pores résiduels commencent à migrer vers les points triples ou sont emprisonnés dans le volume du grain (Figure 66e). La densification s'achève à 1725°C, température pour laquelle la densité relative atteint quasiment 100 %, mais s'accompagne d'une croissance exagérée des grains. L'ensemble de ces observations suggère que le frittage de compacts granulaires de $B_{12}P_2$ suit les principales étapes du frittage naturel en phase solide décrites dans le Chapitre I (cf. Figure 22). Ces étapes comprennent la formation de ponts entre les grains, l'élimination de la porosité ouverte, puis, lorsque la porosité résiduelle atteint environ 10 %, l'élimination progressive de la porosité fermée.

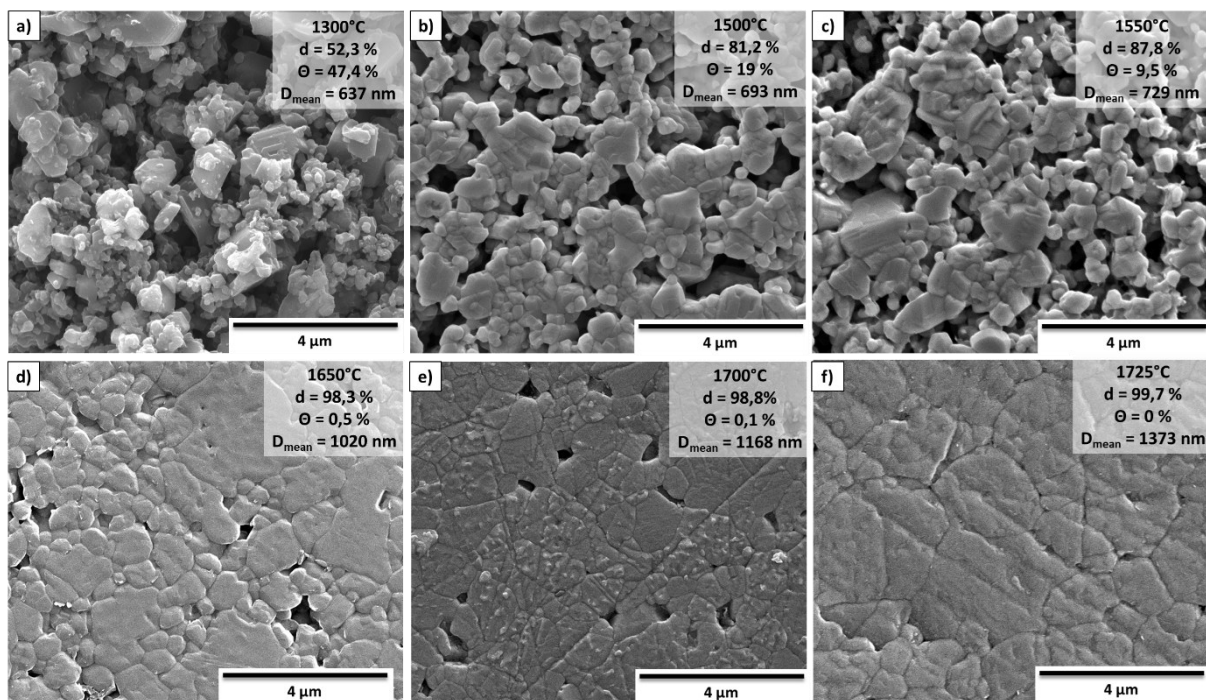


Figure 66 : Micrographies MEB des échantillons issus de la poudre de mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC) frittés par SPS à différentes températures de frittage et après polissage puis révélation thermique

Les courbes de densification et de vitesse de densification obtenues lors de la montée en température entre 1300°C et 1725°C sont reportées à la Figure 67. Leur analyse révèle la présence de deux maxima : le premier à environ 1460°C et le second à environ 1620°C. Ce double phénomène reste atypique pour un essai de frittage SPS. En effet, un seul maximum est normalement attendu, correspondant au moment où la vitesse de densification est la plus élevée (*i.e.* l'élimination de la porosité), généralement observé à proximité du palier de frittage [130, 158].

Par ailleurs, les résultats montrent qu'après le palier de dégazage, seule la phase $B_{12}P_2$ est présente (Figure 65), ce qui exclut l'hypothèse d'un frittage d'une autre phase secondaire pour expliquer la présence des deux maxima. Ces deux maxima locaux suggèrent un frittage différentiel, probablement dû à une granulométrie étendue, comprenant à la fois des grains de l'ordre de 50-100 nm et des grains plus grossiers allant de 400-500 nm à 1 μm . Ce phénomène est suggéré lors de l'essai de frittage à une température de consigne de 1300 °C, où les particules les plus fines tendent à pré-frittées (Figure 66a). Les particules plus petites, en raison de leur réactivité accrue, peuvent être le siège d'un phénomène de densification à des températures plus faibles. Le premier maximum local semble donc indiquer une phase initiale de densification, marquée par la formation rapide de ponts entre les grains de petite taille, entraînant une réduction significative de la porosité ouverte, qui passe de 47,4 % à 19 % entre 1300°C et 1500°C (Figure 66).

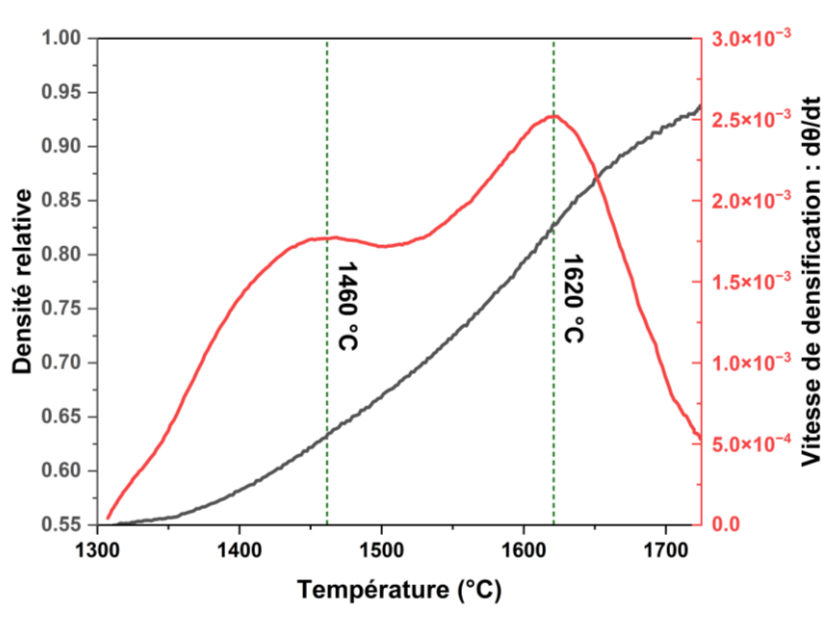


Figure 67 : Courbes de densification et de vitesse de densification pour un essai SPS d'un échantillon de mécanosynthèse fritté à 1725°C sous une contrainte appliquée de 100 MPa

Le second maximum, correspondant à la vitesse maximale de densification, permet d'estimer la température apparente à laquelle la densification est optimale. La température associée à ce pic est voisine de 1620°C. Cette température est atteinte avant le palier isotherme, ce qui suggère qu'il serait possible d'optimiser le cycle de frittage d'une part, en abaissant la température de maintien isotherme entre 1620 et 1650°C et, d'autre part, en allongeant la durée du palier (> 10 min). Toutefois, avec les paramètres actuels (*i.e.* palier de 10 minutes et contrainte appliquée de 100 MPa), la densification maximale est déjà atteinte, ce qui est satisfaisant pour les études ultérieures.

Dans la suite de ce chapitre, il s'agira d'appliquer les mêmes cycles thermiques à la poudre issue de la voie SHS ($B_{12}P_2$ _SHS) afin de comparer son comportement au frittage SPS

avec celui de la poudre produite par mécanosynthèse. Cette poudre issue de la voie SHS présentant une taille moyenne de grains plus importante et des grains plus facettés pourrait en effet montrer une aptitude au frittage SPS différente.

IV.2.3. Frittage de poudres issues du procédé SHS

Concernant les essais de frittage SPS de la poudre SHS, les microstructures correspondantes ont été reportées à la Figure 68. Pour un échantillon porté à 1300°C, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de frittage apparente, il est possible d'observer à partir de la Figure 68a l'état d'un compact granulaire avant densification. Il est observé, comme pour les échantillons issus du procédé de mécanosynthèse, que certains grains, notamment les plus fins, commencent à former des cous avec leurs plus proches voisins. Ces cous sont caractéristiques de la première étape de densification à savoir l'étape de consolidation de l'empilement granulaire. En comparaison avec la mécanosynthèse, le compact granulaire comporte plus de porosité ouverte, pouvant s'expliquer par les différences de granulométrie et de morphologie bien plus importantes.

Entre 1600 et 1650 °C, la densité relative est comprise entre 70 et 85 %, les cous entre les grains sont bien formés et les microstructures révèlent la présence de porosités intragranulaires et intergranulaires. À ce stade, il n'y a pas de grossissement granulaire observé. L'augmentation de la taille moyenne des grains débute à partir de 1700°C avec également une légère augmentation de la densité relative, avoisinant 88 %.

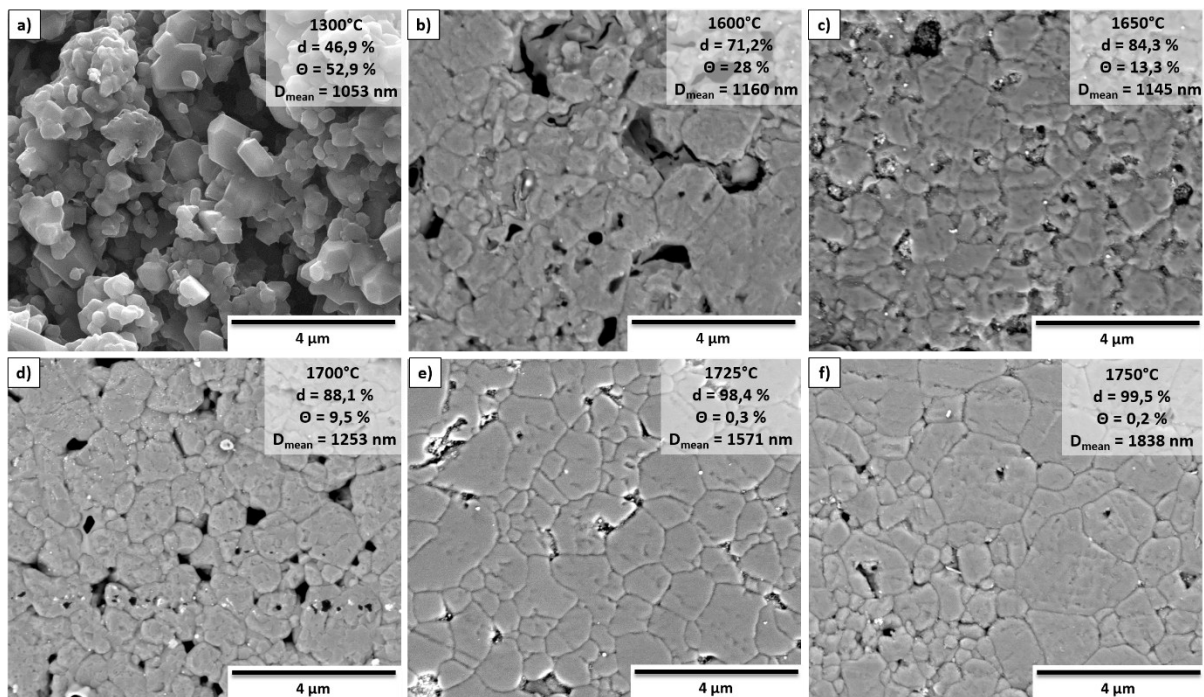


Figure 68 : Microstructures observées par MEB des échantillons SHS (B₁₂P₂_SHS) frittés par SPS à différentes températures de frittage et après révélation thermique

À 1725°C, la porosité ouverte chute drastiquement et la densité relative dépasse 92%, ce qui correspond, conformément à la dernière phase du frittage en phase solide (cf. Chapitre I section I.6.2). Néanmoins, cette brusque augmentation de la densité relative n'a pas été observée lors du frittage d'échantillons issus de la mécanosynthèse. La densification se poursuit jusqu'à 1750°C, où il subsiste encore une petite quantité de porosité intergranulaire, tandis que la croissance exagérée des grains se renforce.

Afin de déterminer les conditions de frittage SPS menant à un échantillon de SHS totalement dense, les courbes de densification ont été tracées à la Figure 69. Sur la base de l'observation de ces courbes, on peut relever qu'à partir de 1350°C, la densification débute avec une augmentation irrégulière de la vitesse de densification. En effet, une première étape, entre 1350°C et 1450°C, correspond à la phase de densification initiale, similaire à celle observée lors des essais de mécanosynthèse. Entre 1450°C et 1600°C, la vitesse de densification augmente progressivement, puis s'accélère jusqu'à atteindre un pic à 1716°C.

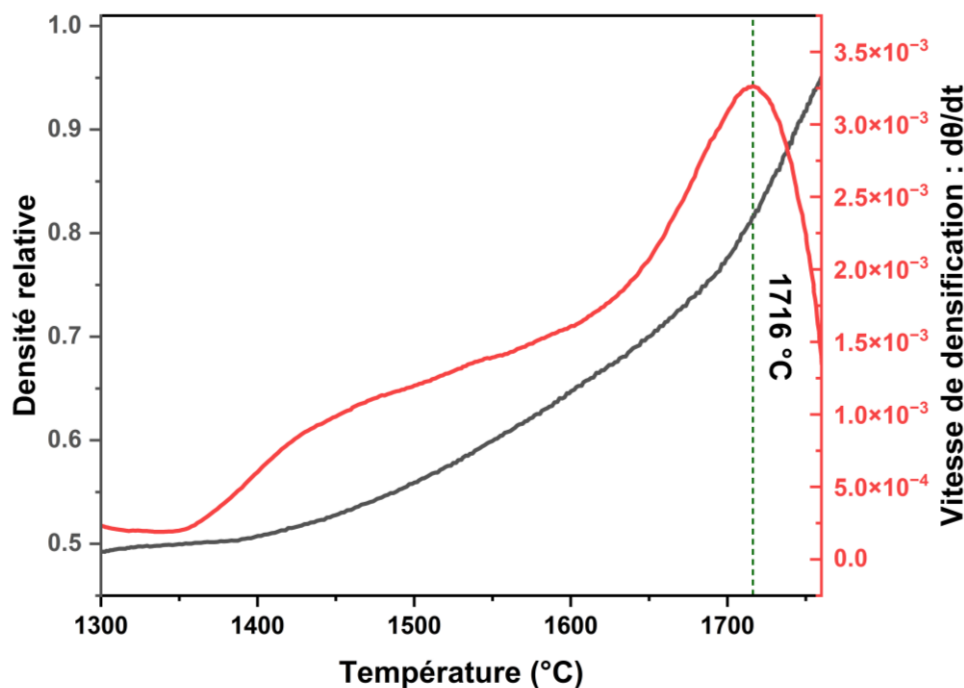


Figure 69 : Courbes de densification et de vitesse de densification pour un essai SPS d'un échantillon de SHS fritté à 1750°C sous une contrainte appliquée de 100 MPa

Contrairement aux essais sur la poudre issue de la mécanosynthèse, le premier pic de vitesse de densification des échantillons SHS est moins distinct et inclue un large épaulement. Quant au maximum de la vitesse de densification, il est atteint à une température inférieure et proche de la température maximale appliquée, ce qui suggère qu'il n'est pas nécessaire de réduire davantage la température pour optimiser le processus de frittage. Les différences de comportement par rapport aux échantillons de $B_{12}P_2$ _MEC peuvent s'expliquer par les

variations de granulométrie, particulièrement visibles lors de la comparaison des diamètres moyens et médians des grains après le palier intermédiaire à 1300°C, comme illustré en Figure 70. À ce stade, la taille médiane des grains (d_{50}) des échantillons de mécanosynthèse, estimée à 437 nm, est nettement inférieure à celle des échantillons SHS, dont la taille médiane atteint 799 nm.

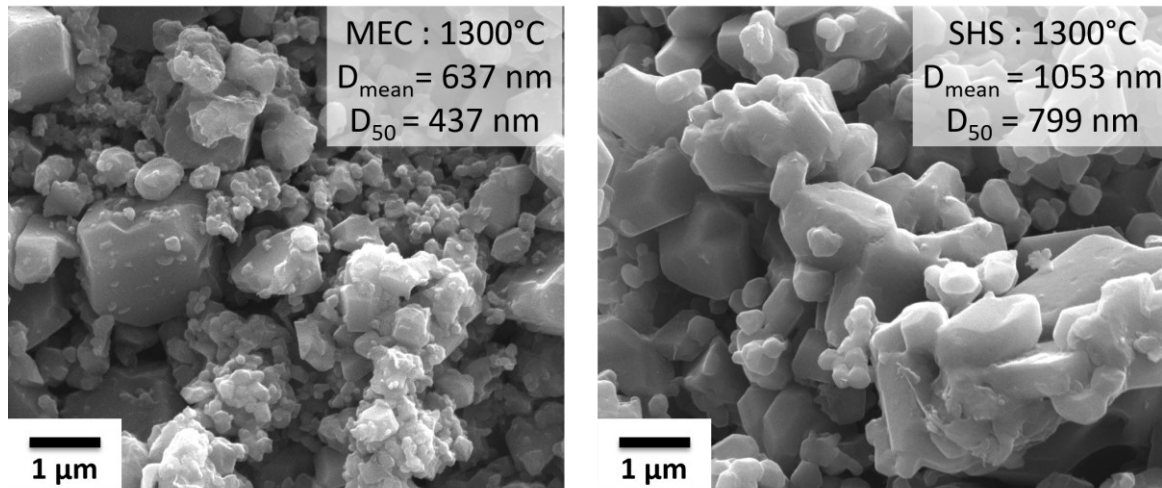


Figure 70 : Micrographies MEB mettant en évidence une différence de granulométrie entre les échantillons de mécanosynthèse (MEC) et SHS, après le palier intermédiaire de 1300 °C

Bien que les deux types d'échantillons présentent une relativement large distribution de tailles de grains, avec une première population située entre 400 nm et 1 µm, la seconde population constituée de grains plus fins est nettement plus réduite dans le cas des échantillons de mécanosynthèse. Cette différence granulométrique peut influencer directement la compacité à cru des deux types de poudres. En effet, dans cette configuration, une granulométrie plus fine, en présence de grains plus gros, peut conduire à une meilleure compacité, les grains fins s'insérant dans les interstices des plus gros [117]. Cela entraîne une augmentation du nombre de coordination de chaque grain (*i.e.* une distribution plus importante des joints de grains), ce qui, à son tour, améliore la réactivité au frittage. Ce phénomène s'explique par un plus grand nombre de points de contact entre les particules, favorisant ainsi la formation de cous. Par conséquent, même si les échantillons SHS contiennent également des grains relativement fins, susceptibles d'entraîner un frittage différentiel, cet effet sera moins marqué que pour les échantillons de mécanosynthèse.

IV.3. Mécanisme de frittage

Ce paragraphe visera à établir les cartes et les trajectoires de frittage pour les deux types de poudre soit, plus particulièrement, à suivre l'évolution de la taille des particules au cours de la densification des compacts granulaires. Puis, les paramètres de densification, tels que l'énergie d'activation et l'exposant de contrainte, seront déterminés et analysés pendant le stade intermédiaire (75-85 % de densité relative) pour identifier les mécanismes dominants.

IV.3.1. Évolution de la densité relative lors du frittage

L'évolution de la densité relative et de la porosité ouverte, en fonction de la température de frittage imposée, est présentée à la Figure 71. Cette évolution reste similaire pour les deux types de poudre bien que les densités relatives initiales diffèrent, la poudre issue de la mécanosynthèse affichant une densité à cru plus élevée.

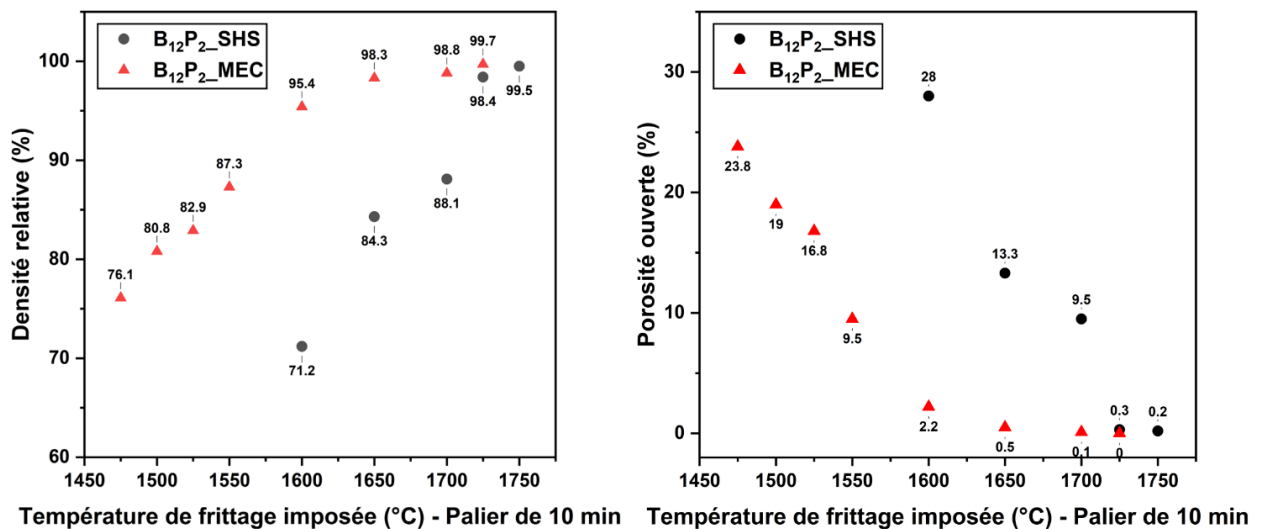


Figure 71 : Évolution de la densité relative et de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage imposée pour des échantillons issus des voies SHS (B₁₂P₂_SHS) et de mécanosynthèse (B₁₂P₂_MEC)

Plus particulièrement deux tendances se dégagent (voir Figure 71) : une évolution relativement linéaire suivie d'un plateau lorsque la densité relative dépasse 90 %.

Pour les échantillons obtenus par mécanosynthèse, la densité relative augmente de manière linéaire jusqu'à une température de frittage de 1600°C (*i.e.* pour une densité relative de 95 %). Au-delà, la densification est progressivement ralentie pour conduire à un échantillon entièrement dense à une température de 1725 °C.

Pour les échantillons issus de la synthèse SHS, la densité relative suit également une progression linéaire avec la température pour atteindre la valeur de 88 % à 1700°C. Une augmentation rapide de la densité est observée entre 1700 et 1725°C, permettant d'aboutir *in fine* à une densité relative proche de 100 % à 1750°C.

IV.3.2. Carte de frittage

À partir des microstructures observées et des mesures de densité relative pour les échantillons de $B_{12}P_2$ obtenus par SHS et mécanosynthèse, l'évolution de la taille moyenne des grains a été tracée en fonction de la densité relative (Figure 72).

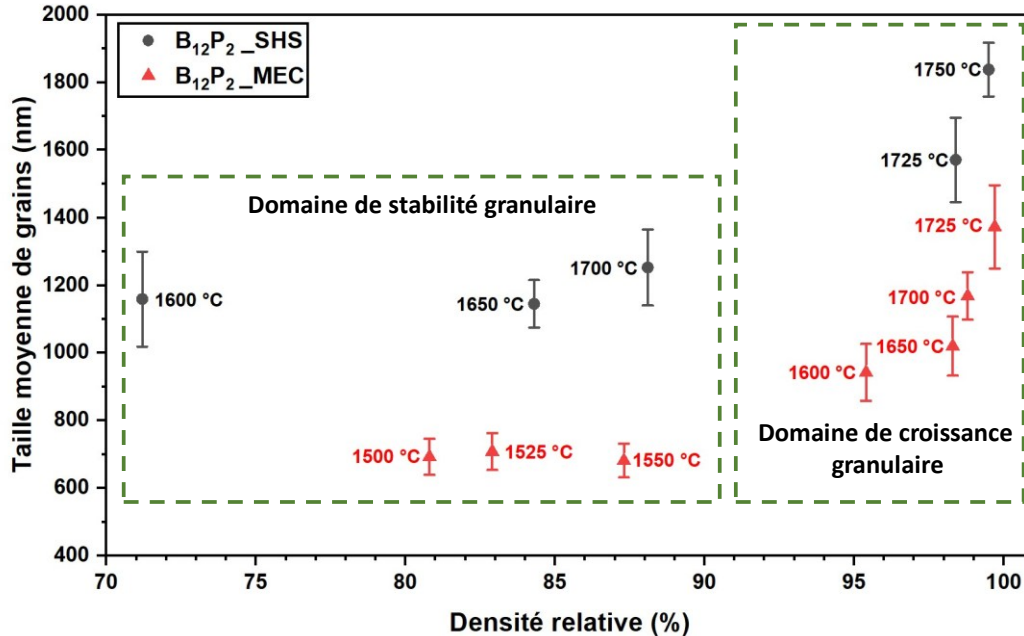


Figure 72 : Cartes de frittage des échantillons frittés de SHS ($B_{12}P_2$ _SHS) et de mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC)

Quelle que soit la méthode de synthèse des poudres, on relève à partir de la Figure 72 une évolution typique de la taille des grains : i) lorsque la densité relative est comprise entre 70 % et 90 %, la taille des grains reste stable ou augmente légèrement ; ii) pour une valeur de densité relative comprise entre 90 et 95%, une augmentation de la taille des grains apparaît aussi bien pour les échantillons de SHS que ceux de mécanosynthèse.

Pour les échantillons issus de la voie SHS, une densification rapide survient entre 1700°C et 1725°C, avec une densité relative passant de 88,1 % à 98,4 %. Cette progression rapide indique une sensibilité élevée de la densification et de la croissance granulaire vis-à-vis de la température dans les conditions de frittage SPS appliquées (charge, temps de palier et vitesse de montée en température). Dans le cas des échantillons obtenus par mécanosynthèse, une augmentation notable de la densité relative, accompagnée d'un début de croissance granulaire, est observée entre 1550°C et 1600°C. À des températures plus élevées, la croissance granulaire devient plus marquée.

Cependant, bien que la croissance des grains soit présente dans les deux cas, les échantillons obtenus par mécanosynthèse atteignent une densité relative supérieure à 95 % avec un grossissement modéré dès 1600°C, contre 1725°C pour les échantillons de SHS. Par ailleurs, l'échantillon dense issu de mécanosynthèse, obtenu à 1725°C, présente une taille

moyenne de grains inférieure au micromètre, contrairement à l'échantillon de SHS traité dans les mêmes conditions de température.

Ces résultats mettent en évidence que les échantillons issus de la poudre produite par mécanosynthèse et frittés entre 1500°C et 1550°C, présentent une taille de grains sensiblement constante. Ces résultats ouvrent la voie à une analyse approfondie des mécanismes de densification SPS *via* des modèles viscoplastiques établis pour des matériaux poreux soumis à des contraintes uniaxiales. Ces modèles, introduits dans la section suivante, permettront de déterminer des paramètres clés tels que l'énergie d'activation et l'exposant de contrainte. Cette étude portera spécifiquement sur les échantillons issus de mécanosynthèse, car ceux-ci fournissent des cinétiques de densification où la taille des grains reste constante facilitant l'estimation des paramètres de frittage.

IV.3.3. Identification des mécanismes de densification

Une étude approfondie a été menée pour identifier les mécanismes de densification en fonction des conditions de traitement isotherme SPS. Pour cela, la détermination des paramètres de densification à savoir l'énergie d'activation apparente E_a et l'exposant de contrainte n va s'appuyer sur le modèle d'Olevsky [159]. Ce modèle permet en effet de décrire le comportement viscoplastique d'un matériau poreux soumis à des charges externes (par exemple une compression par pressage uniaxial) lors du frittage. Le choix de ce modèle repose principalement sur des travaux relatifs au frittage SPS de B_4C , un matériau dont la structure et les propriétés intrinsèques présentent de fortes similitudes avec $IB_{12}P_2$. En particulier, les études menées par Léna Roumiguier [116] et Mathias Georges [135] ont, en suivant la méthodologie développée par Wei *et al.* [160], permis d'estimer les paramètres de densification.

Dans le cadre d'un essai SPS, en se basant sur le modèle d'Olevsky, Wei *et al.* [160] ont établi que la vitesse de densification peut s'exprimer selon l'Équation IV-4 :

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{-A(\sigma_z)^{\frac{1}{n}}}{T} e^{\frac{-E_a}{RT}} \left(\frac{b}{d}\right)^p (1 - \theta) \left(\frac{\sqrt{\frac{1 - \theta}{2}}}{\sqrt{\frac{2}{3}}\phi + \psi}\right)^{1+\frac{n}{2}} \quad \text{Équation IV-4}$$

où σ_z désigne la contrainte axiale, E_a l'énergie d'activation, θ le taux de porosité, R la constante des gaz parfaits, A la constante spécifique au matériau, b le vecteur de Burgers, d la taille du grain, n l'exposant de contrainte, T la température, ϕ le module de cisaillement normalisé et ψ le module de compressibilité normalisé

Par analogie entre les comportements élastiques linéaires et viscoplastiques linéaires des matériaux poreux, Olevsky a établi que les paramètres φ et ψ peuvent s'exprimer en fonction de la porosité par les expressions suivantes :

$$\varphi = (1-\theta)^2 \quad \text{Équation IV-5}$$

$$\psi = \frac{2(1-\theta)^3}{3\theta} \quad \text{Équation IV-6}$$

En introduisant dans l'Équation IV-4 les deux expressions de φ et ψ , il est possible d'exprimer la vitesse de densification par :

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{-A_0(\sigma_z)^{\frac{1}{m}}}{T} e^{\frac{-E_a}{RT}} \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\theta)^{\frac{m-3}{2m}} \quad \text{Équation IV-7}$$

où A_0 est une constante propre au matériau et m est l'inverse de l'exposant de contrainte. À partir de l'Équation IV-7, il est possible de la linéariser en appliquant une transformation logarithmique donnant l'Équation IV-8.

$$\ln(T\dot{\theta}) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(-A_0(\sigma_z)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\theta)^{\frac{m-3}{2m}}) \quad \text{Équation IV-8}$$

En comparant différentes vitesses de densification pour des conditions de frittage à iso-densité, isobare, et sur un palier isotherme, réduisant ainsi les degrés de liberté, l'énergie d'activation apparente peut-être déterminée par régression linéaire. Pour l'identification des paramètres de frittage, il est nécessaire que les vitesses de densification soient comparées pour une microstructure donnée donc sans grossissement granulaire et à même densité relative. L'étude de la carte de frittage à partir de poudres de mécanosynthèse a montré que la taille moyenne des grains reste stable pour des densités relatives inférieures à 88% correspondant à une température imposée de 1550°C.

Afin de déterminer l'énergie d'activation apparente, les vitesses de densification ont été comparées à partir de quatre essais de frittage réalisés à des paliers isothermes de 1475°C, 1500°C et 1525°C. Les courbes de densification, illustrées en Figure 73a, correspondent à un palier de 10 minutes sous une contrainte de 100 MPa. Afin de réaliser une comparaison à iso-densité au cours d'un palier de frittage intermédiaire, cinq valeurs de densité relative, comprises entre 0,75 et 0,80, ont été sélectionnées. Les vitesses de densification pour ces densités ont été obtenues en calculant la dérivée de la densité relative par rapport au temps. La valeur de l'énergie d'activation apparente a ensuite été déterminée par régression linéaire pour chaque densité (Figure 73b), en appliquant l'Équation IV-8, qui représente le coefficient directeur des fonctions

affines tracées. Une valeur d'énergie d'activation apparente de $1049 \pm 48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a ainsi été déterminée pour cette plage de valeurs de densité relative et en prenant la moyenne des cinq valeurs obtenues. Il est à noter qu'un léger dépassement de la température de consigne (environ 10°C) a été observé avant d'atteindre le palier isotherme, ce qui a pu influencer la cinétique de densification et contribuer à l'incertitude de l'énergie d'activation (environ 4,6 % d'erreur). Néanmoins, ces résultats permettent une approximation raisonnable de cette dernière.

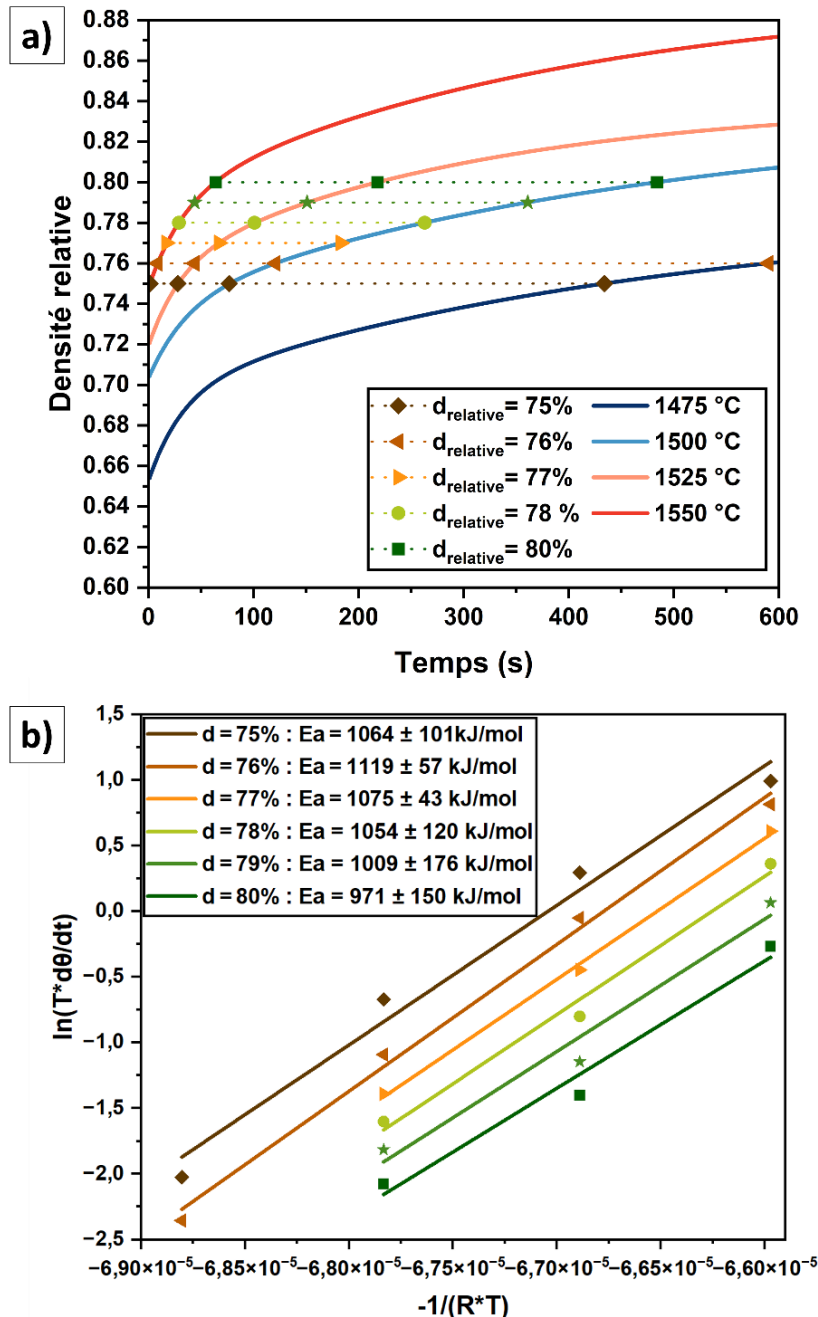


Figure 73 : a) Évolution de la densité relative au cours du temps pour trois températures de palier (contrainte appliquée : 100 MPa) : 1475 °C, 1500 °C et 1525 °C. b) Détermination de l'énergie d'activation apparente pour les densités relatives de 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 % et 80 %

Faute de données cinétiques sur la densification de compacts granulaires de $B_{12}P_2$ dans la littérature, il a été nécessaire de se baser sur les travaux de thèse menés par L. Roumiguier sur le carbure de bore [116]. En effet, le comportement au frittage SPS et la (micro-)structure de frittés de B_4C et de $B_{12}P_2$ sont relativement proches. En appliquant une méthode similaire, des valeurs d'énergie d'activation voisines de $900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été obtenues pour des céramiques de B_4C et pour des plages de température, des tailles de grains et des contraintes appliquées comparables lors d'essais SPS. La valeur obtenue ne semble donc pas si éloignée pour les céramiques de $B_{12}P_2$ proches structuralement et en composition de celles de B_4C .

Lorsque l'énergie d'activation est connue, il est possible par la méthode des moindres carrés de résoudre numériquement l'Équation IV-7 et de trouver un couple de solutions (A_0, m) , en utilisant l'approche de Wei *et al.* [160]. Pour ce faire, la détermination du couple (A_0, m) a été réalisée en considérant un essai de frittage assurant la plus grande plage de densification lors du palier isotherme et correspondant également à la plage où l'énergie d'activation a été déterminée (*i.e.* pour une densité relative variant entre 75 et 80%). Le choix s'est donc porté sur l'essai à 1500°C permettant une détermination des coefficients A_0 et m sur une plage de densité relative comprise entre 77% et 81%, soit une plage de porosité entre 0,19 et 0,23.

La résolution numérique de l'Équation IV-7 a permis d'obtenir une valeur de $m = 0,217 \pm 0,006$, correspondant à un exposant de contrainte d'environ $n \approx 4,6$ (Figure 74).

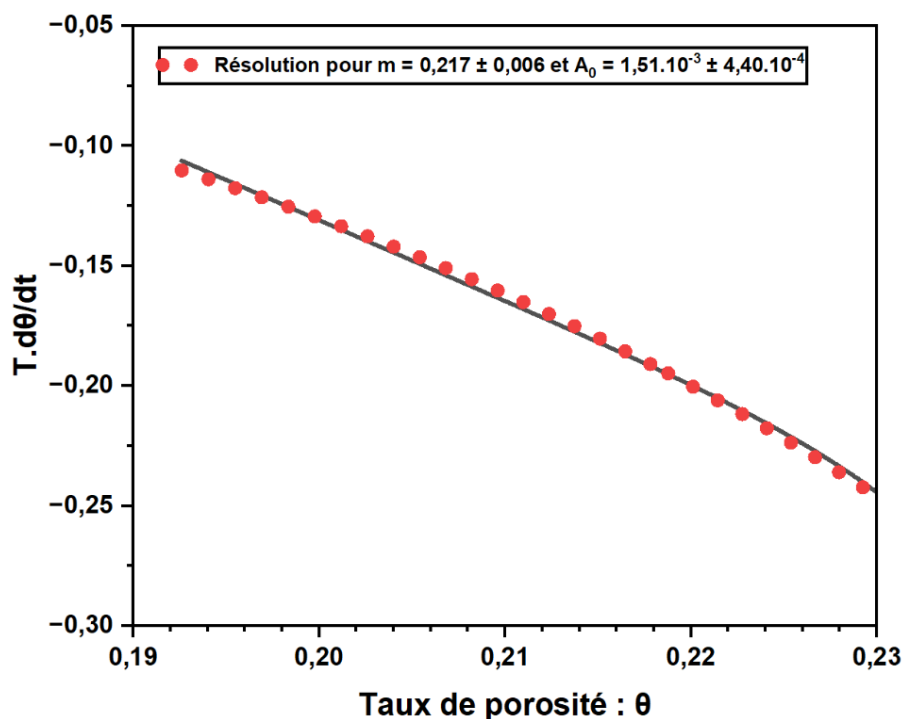


Figure 74 : Détermination de l'exposant de contrainte n ($m=1/n$) par résolution numérique de l'Équation IV-7 au cours de l'essai de frittage à 1500°C sous une contrainte appliquée de 100 MPa sur une plage de porosité comprise entre 0,19 et 0,23

Cette valeur, relativement élevée, suggère un mécanisme de frittage contrôlé par déformation plastique impliquant des mouvements de dislocations [161,162], qui peuvent se produire dans des céramiques en exerçant une forte contrainte et/ou en ayant des défauts initialement présents dans la poudre initiale.

Actuellement, aucune étude n'a montré la présence de dislocations dans les grains ou les massifs de $B_{12}P_2$. En 2017, une étude menée par An et Goddard III [163], utilisant des calculs *ab initio*, a prédit que sous forte contrainte de cisaillement et/ou par des contraintes induites par indentation, la structure de la phase $B_{12}P_2$ pouvait présenter un comportement ductile. En considérant la phase $B_{12}P_2$ comme une association d'icosaèdres B_{12} et de liaisons P-P, les calculs ont montré qu'une accumulation de contraintes due à un cisaillement accru pouvait être relâchée par glissement des plans d'icosaèdres, impliquant la rupture et la reformation des liaisons de la chaîne P-P, sans rupture des icosaèdres (B_{12}). Ce glissement des plans d'icosaèdres est donc susceptible de former des fautes d'empilement ainsi que des dislocations.

Une étude complémentaire menée par Li et An en 2022 par simulation de dynamique moléculaire a apporté des précisions sur le mécanisme de déformation [164]. Lorsque $B_{12}P_2$ est soumis à une contrainte de cisaillement le long du plan (003) selon la direction $[0\bar{1}0]$ les simulations montrent qu'à partir d'un certain seuil de contrainte, les chaînes P-P, qui ont des énergies de liaisons plus faibles que celles présentes dans les icosaèdres de bore, se rompent, permettant un glissement des icosaèdres vers une couche adjacente. Par la suite, les liaisons P-P se reforment. Ce processus entraîne la formation d'une faute d'empilement, facilitant la distorsion locale des icosaèdres. À haute température, ce mécanisme devient encore plus favorable, *i.e.* la densité de fautes d'empilement peut augmenter.

Dans le cas des poudres de $B_{12}P_2$ produites par SHS ou mécanosynthèse, les grains peuvent être soumis à de fortes contraintes, soit thermiques (liées aux forts gradients de température durant la synthèse), soit mécaniques, notamment lors du broyage à haute énergie. Pour évaluer la présence de défauts d'empilement, des analyses MET ont été effectuées sur ces poudres afin de mettre en évidence ces fautes d'empilement générées lors de la synthèse. Dans les deux cas, des grains présentant des défauts d'empilement ont été observés, un exemple étant présenté en Figure 75a et b. La microdiffraction électronique a permis de révéler que ces défauts sont parallèles au plan (003), avec un axe de zone $[0\bar{1}0]$, en adéquation avec l'étude de Li et An [164]. Cela illustre expérimentalement que les fautes d'empilement, prédites par le calcul, sont induites par des contraintes accrues le long de ce plan comme suggéré par Li et An [164]. Une analyse plus détaillée de la Figure 75b montre qu'environ une vingtaine de plans atomiques sur une distance de 5 nm sont affectés, formant

une structure « miroir » par rapport au plan (003). Au-delà de cette distance, l'alignement des plans est rétabli.

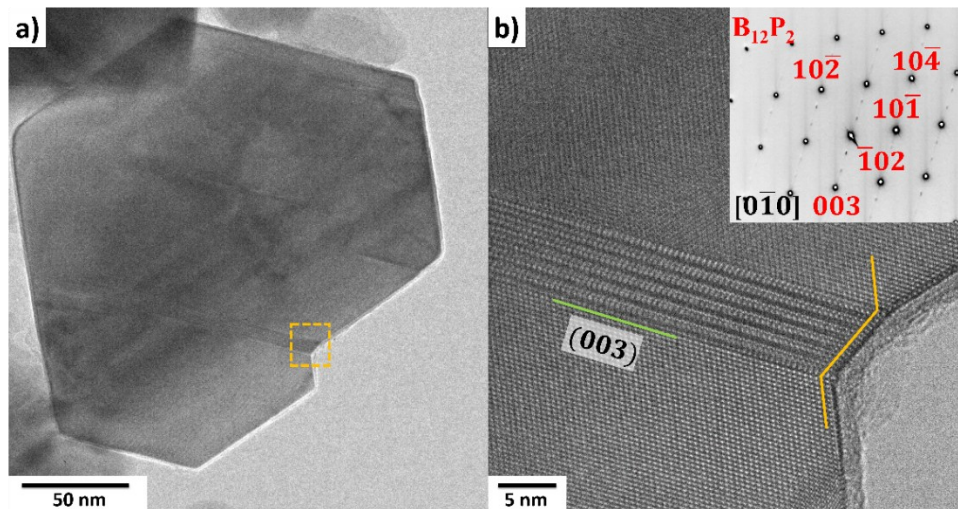


Figure 75 : (a) et (b) : Fautes d'empilement suivant le plan (003) sur un grain de $B_{12}P_2$ issu de la poudre $B_{12}P_2_MEC$.

Ce type de défaut s'apparente à un phénomène de maclage à une échelle nanométrique. Kulnitskiy *et al.* [165] ont également observé sur des grains de $B_{12}P_2$ synthétisés par SHS des zones de maclage sur quelques plans atomiques (Figure 76), le long du plan (003). Les mêmes auteurs ont défini ces défauts comme du « *nanotwinning* », *i.e.* un maclage à l'échelle nanométrique.

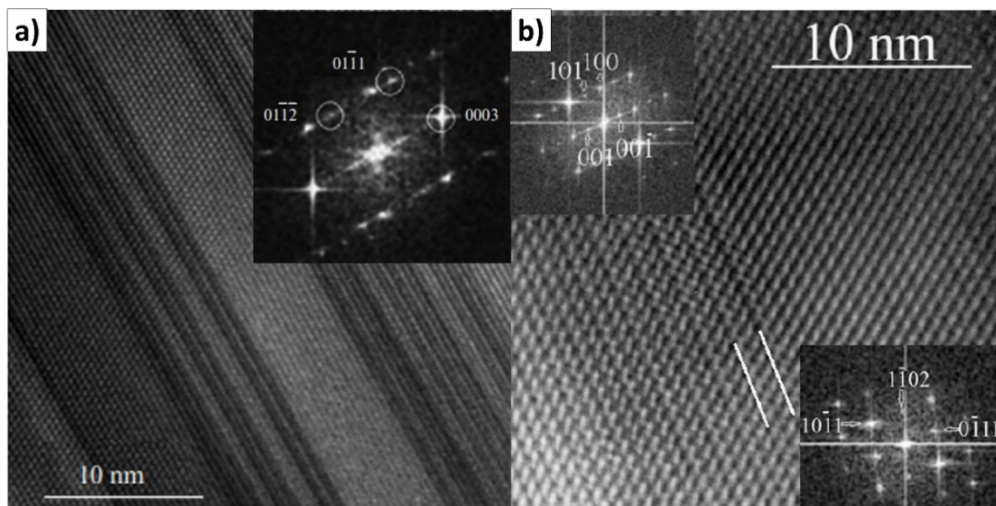


Figure 76 : a) Fines macles (*nanotwinning*) observées par Kulnitskiy *et al.* suivant le plan (003) sur un grain de poudre de SHS, avec le cliché FFT (*Fast Fourier Transform*) correspondant, b) frontières entre les macles et la structure ordonnée [165]

Ainsi, avant frittage, les grains de $B_{12}P_2$ présentent une importante densité de défauts linéaires (fautes d'empilement) et planaires (*nanotwinning*), susceptibles de perturber la structure cristalline. Ces défauts peuvent agir comme des sites privilégiés de diffusion pendant

le frittage, pouvant expliquer un exposant de contrainte élevé dès le début du processus. Sous l'effet de fortes contraintes mécaniques, telles que celles générées lors du frittage par SPS (sous haute pression), des dislocations peuvent se former. Toutefois, leur mouvement est rapidement limité par les fautes d'empilement, ce qui entraîne des concentrations de contraintes localisées, favorisant potentiellement le glissement de plans atomiques et, dans certains cas, la formation de fines macles.

De manière complémentaire, des observations MET ont été réalisées sur un fritté SPS dense obtenu par mécanosynthèse. Il a été observé que des macles, présentant une structure miroir (Figure 77b) et délimitées par des joints de macle (Figure 77c), étaient présentes dans la majorité des grains, traversant parfois entièrement (Figure 77a) ou partiellement (Figure 77d) les grains. Comparées aux macles initialement observées avant le frittage (nanotwinning), ces macles sont plus épaisses (de 50 à 250 nm), indiquant une possible croissance des défauts planaires avec un déplacement du joint de macle.

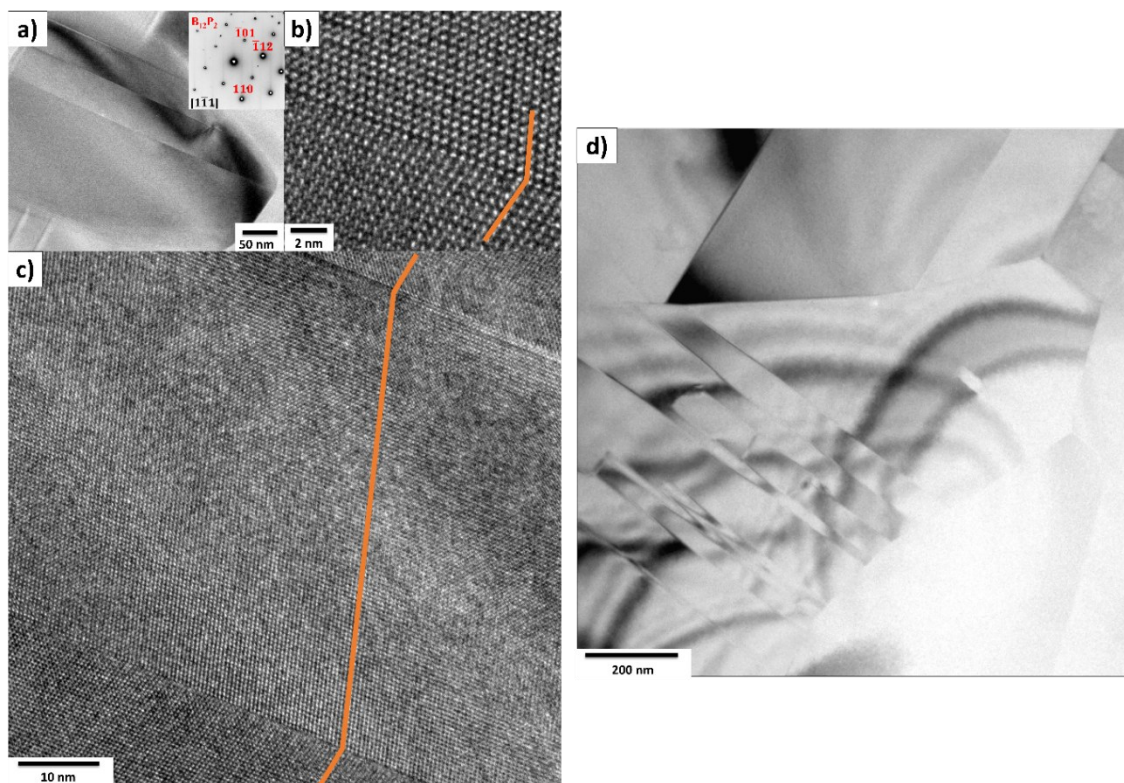


Figure 77 : Micrographies MET présentant des macles sur des grains d'un fritté SPS dense issu du procédé de mécanosynthèse.

Des observations supplémentaires (Figure 78) ont révélé que certains joints de macle présentaient des discontinuités marquées, accompagnées de glissements perpendiculaires le long de la direction de macle, créant un effet de marche. En examinant la frontière discontinue du joint de macle présentée en Figure 78b, un domaine délimité par des tirets verts montre une forte densité de fautes d'empilement caractéristiques du *nanotwinning*. Ce domaine semble

avoir été soumis à des contraintes élevées, entraînant localement des défauts d'empilement. Ce phénomène pourrait résulter d'une augmentation des contraintes internes, conduisant à la formation de défauts d'empilement concentrés au niveau des joints de macle. Ces joints peuvent ainsi devenir des sites d'accumulation de défauts, ce qui peut entraîner une déformation plastique locale, un déplacement du joint de macle, ainsi qu'une formation de *nanotwinning* localisée. Ce déplacement du joint de macle a été observé à plusieurs reprises, menant à des désorientations cristallographiques de plusieurs centaines de nanomètres, comme montré en Figure 78d.

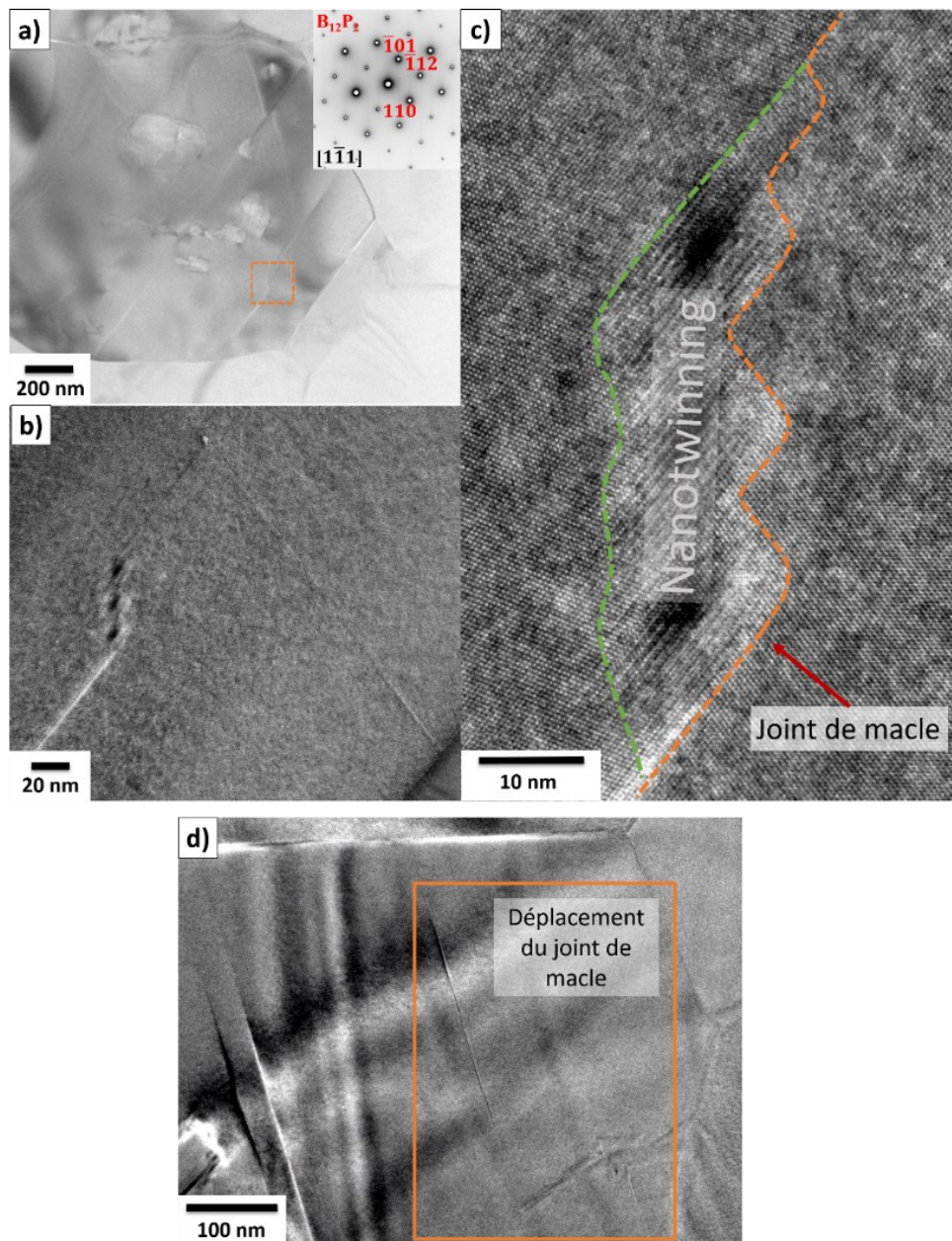


Figure 78 : Micrographies MET montrant le déplacement des défauts sur deux grains d'un échantillon dense de mécanosynthèse : (a), (b) et (c) pour le premier grain, et (d) pour le deuxième grain.

Néanmoins, les observations actuelles ne permettent pas de détecter distinctement les mouvements des dislocations, probablement en raison de la forte densité de fautes d'empilement et de macles. Cependant, quelques dislocations sont visibles, comme le montre la Figure 79. Les interactions entre dislocations et macles pourraient favoriser la déformation plastique des grains, ce qui pourrait promouvoir d'autres modes de diffusion pour densifier le matériau, en plus des joints de grains. Par conséquent, la forte pression exercée lors d'un essai SPS pourrait faciliter la déformation plastique et jouer un rôle clé dans la densification.

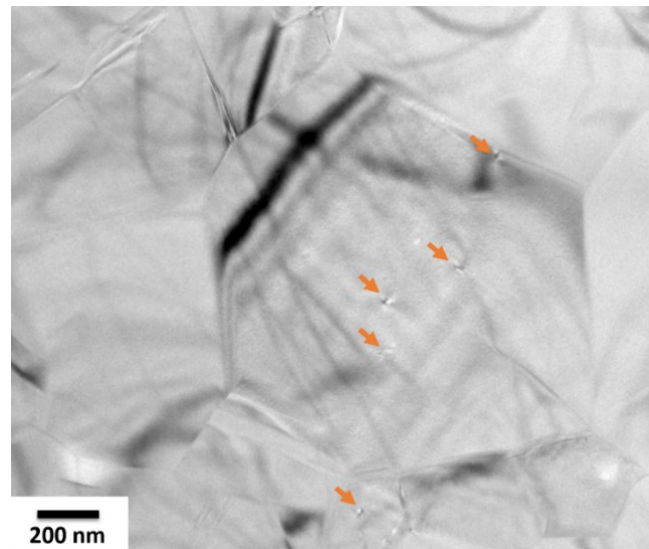


Figure 79 : Micrographie MET montrant quelques dislocations présentes sur des grains d'un échantillon dense de mécanosynthèse. Les flèches orange indiquent les dislocations.

Il est cependant difficile de déterminer si le frittage est principalement contrôlé par la déformation plastique. La présence initiale de défauts d'empilement dans la poudre entraîne une déformation plastique inhérente avant le début du frittage, ce qui pourrait indirectement influencer l'exposant de contrainte. La forte densité de défauts d'empilement peut initialement agir comme des barrières à la diffusion, ce qui pourrait expliquer la haute énergie d'activation observée. Toutefois, dans les conditions imposées lors d'un essai SPS, ces barrières de diffusion peuvent être franchies, favorisant ainsi d'autres modes de frittage, comme la diffusion aux joints de grains.

IV.4. Évaluation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (dureté et modules élastiques (E, B et G)) des échantillons denses issus des poudres « SHS » et « mécanosynthèse » ont été déterminées. Des essais de dureté Vickers ont été réalisés avec des charges comprises entre 1 et 10 N sur les échantillons les plus denses, frittés à 1750°C et 1725°C respectivement pour les essais SHS et mécanosynthèse. Par ailleurs, des mesures par échographie ultrasonore ont permis de

déterminer les modules élastiques. En prenant la moyenne de la dureté pour chaque charge, l'évolution de la dureté en fonction de la charge a été reportée en Figure 80.

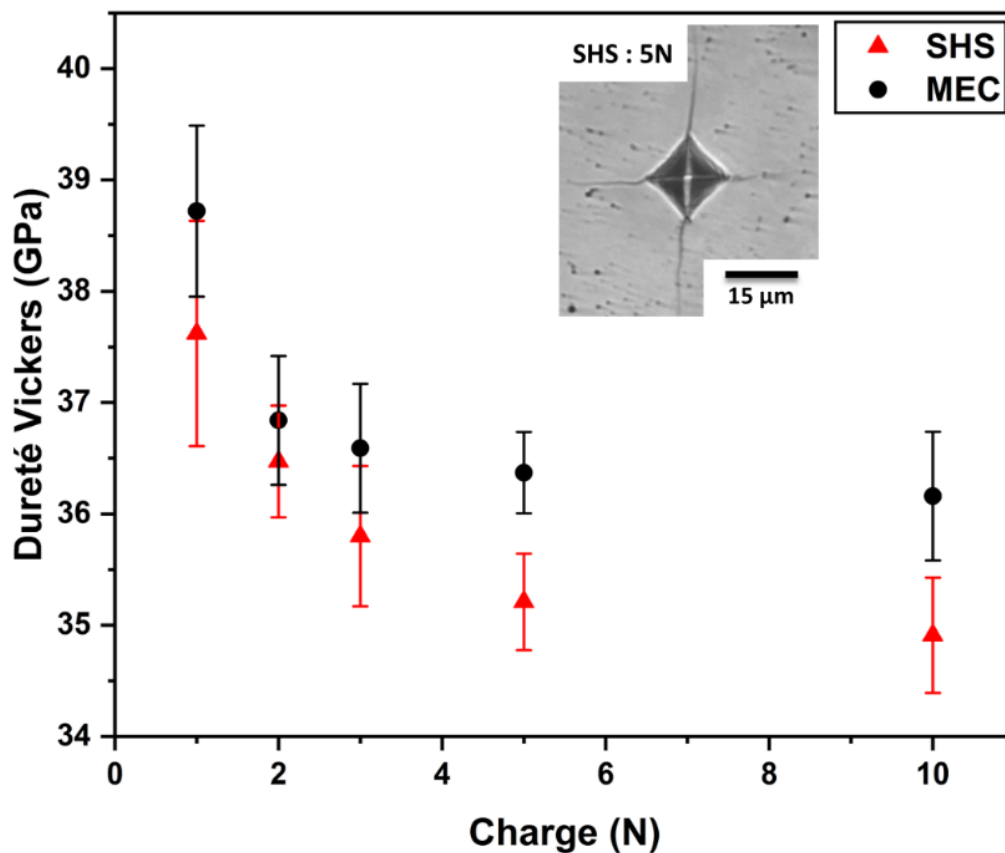


Figure 80 : Détermination de la dureté Vickers pour différentes charges (de 1 N à 10 N) sur des pièces denses (SHS et mécanosynthèse : MEC) après frittage SPS. Une image en microscopie optique d'une indentation réalisée à 5 N sur un échantillon dense de SHS est également présentée.

Les mesures de dureté montrent un profil de dureté Vickers similaire à celui obtenu par Solozhenko et Bushlya [115], avec une forte dureté à faible charge (1 N) suivie d'un comportement asymptotique à des charges plus élevées (> 5 N). Lorsque la charge dépasse 5 N, des microfissures sont observées, et, dans certains essais, un affaissement latéral peut se produire (Figure 81), ce qui rend les mesures moins précises. La valeur de dureté mesurée sous une charge de 5 N a été retenue par la suite, car elle marque le début du comportement asymptotique. Ainsi, la dureté Vickers d'un échantillon dense ex-SHS a été estimée à $35,2 \pm 0,4$ GPa, tandis que celle d'un échantillon dense ex-mécanosynthèse est de $36,4 \pm 0,4$ GPa. À titre de comparaison, les duretés obtenues sont légèrement plus élevées que celles rapportées par Solozhenko et Bushlya, qui ont estimé une dureté Vickers de 35 ± 2 GPa sous une charge de 3 N. À la même charge, les duretés Vickers mesurées pour nos échantillons SHS et mécanosynthèse sont respectivement de $35,8 \pm 0,6$ GPa et $36,6 \pm 0,6$ GPa.

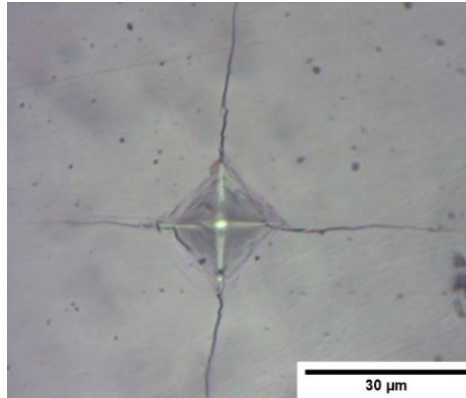


Figure 81 : Micrographie optique d'un essai de dureté Vickers réalisé à une charge de 10 N sur un échantillon ex-SHS. Observation d'affaissements au niveau des bords de l'empreinte.

L'analyse des microstructures révèle que, pour les paramètres de frittage appliqués, la principale différence entre les échantillons frittés issus de SHS et de mécanosynthèse réside dans la taille moyenne des grains. En effet, les grains d'un fritté dense ex-SHS sont en moyenne environ 25 % plus gros que ceux d'un fritté dense ex-mécanosynthèse. Cette différence de taille pourrait expliquer la variation de dureté entre les échantillons, une microstructure plus fine favorisant une dureté plus élevée en accord avec l'effet Hall-Petch. La légère différence de porosité résiduelle entre les deux échantillons denses peut également influencer la dureté, la proportion et la taille des pores ayant tendance à la diminuer. Par la suite, les modules élastiques, le coefficient de Poisson et la ténacité mesurée sous une charge de 5 N ont été déterminés. L'ensemble des propriétés mécaniques ont été reportés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Propriétés mécaniques des massifs denses obtenus par SHS et mécanosynthèse (MEC), ainsi que des propriétés mécaniques d'un massif $B_{12}P_2$ obtenu par HP-HT [115] et de B_4C [116]

	$B_{12}P_2$_SHS [Cette étude]	$B_{12}P_2$_MEC [Cette étude]	$B_{12}P_2$ [115] [Solozhenko <i>et al.</i>]	B_4C [116]
HV(GPa)	35,2 ± 0,4 (5N)	36,4 ± 0,4 (5N)	35 ± 2 (5N)	31,8 (3N)
E (GPa)	436 ± 22	425 ± 21	454 ± 23	449 ± 13
G (GPa)	189 ± 10	183 ± 9	205 ± 11	189 ± 6
B (GPa)	208 ± 10	209 ± 11	192	240
ν	0,15 ± 0,08	0,16 ± 0,08	0,11	0,19
K_{IC} (MPa.m^{0,5})	1,88 ± 0,05	1,8 ± 0,1	3,9 ± 0,8	2,8 ± 0,1
Taille des particules	$D_{mean} = 1838$ nm	$D_{mean} = 1373$ nm	Entre 200 - 1000 nm	$D_{50} = 607$ nm
Densité relative	99,5 %	99,7 %	Non précisé	99 %

Globalement, les propriétés mécaniques des deux types de frittés sont dans le même ordre de grandeur, avec des modules élastiques relativement élevés. Les résultats concordent également avec l'étude de Solozhenko et Bushlya, sauf pour la ténacité, qui est deux fois supérieure. La méthodologie appliquée pour la détermination de la ténacité fournit un ordre de grandeur, mais de nombreux facteurs peuvent perturber la mesure, tels que la présence de fissures pénétrant dans le volume, l'état de surface du matériau (arrachement de grains, inclusions) ou la microstructure locale (joints de grains, dislocations). Dans le cas des massifs étudiés, l'arrachement de grains en surface peut non seulement affecter la propagation des fissures, mais aussi réduire la capacité du matériau à dissiper l'énergie avant l'apparition et l'extension des fissures.

En comparaison avec une autre céramique de la même famille (matériau super-dur présentant la même structure), le carbure de bore, les massifs obtenus ont des modules élastiques du même ordre de grandeur, et ont des duretés légèrement plus importantes. D'un point de vue des propriétés mécaniques statiques, les massifs de $B_{12}P_2$ obtenus semblent se positionner dans la même gamme que certaines céramiques actuellement utilisées pour les protections balistiques. Après frittage, les échantillons denses à la fois ex-SHS et ex-mécanosynthèse, présentent une dureté proche de 40 GPa, ce qui est proche de la définition d'un matériau super-dur, ainsi qu'une grande ténacité et des modules élastiques importants.

IV.5. Conclusion du chapitre IV

L'objectif de ce chapitre était de maîtriser les conditions expérimentales de frittage par la méthode SPS, appliquées à des poudres obtenues par la voie SHS ou par mécanosynthèse, pour atteindre une densification complète et une microstructure contrôlée.

Cette étude a permis de définir un cycle de traitement thermique optimal, incluant un palier intermédiaire pour l'élimination des impuretés (BPO_4 , BP) présentes dans les poudres initiales. Par la suite, une analyse approfondie a été réalisée pour évaluer l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des échantillons, en particulier sur la densité relative et l'évolution de la taille des grains. Pour comprendre les mécanismes de densification, une étude a été menée afin d'identifier le mode de frittage dominant. En se plaçant dans un régime intermédiaire de frittage, entre 1475°C et 1525°C, les paramètres de densification, tels que l'énergie d'activation et l'exposant de contrainte, ont été déterminés à l'aide du modèle d'Olevsky. L'analyse de ces valeurs suggère que la densification est principalement contrôlée par la diffusion de matière par déformation plastique. Afin de vérifier ces résultats, des observations par MET ont été réalisées tant sur la poudre initiale que sur un échantillon dense de $B_{12}P_2$ après frittage SPS. Ces observations ont montré qu'une forte densité de défauts

microstructuraux, incluant des fautes d'empilement et du maclage, peut influencer la densification. Cependant, elles n'ont pas permis de déterminer précisément le mode de densification prédominant.

Pour conclure cette étude sur l'aptitude au frittage par méthode SPS, les échantillons denses ont été caractérisés mécaniquement. Ils ont montré à la fois une grande dureté (>35 GPa), une bonne ténacité, et des modules élastiques relativement élevés.

Chapitre V. Estimation des performances balistiques par des essais dynamiques d'impact de plaque

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, des échantillons denses à microstructures fines, d'un diamètre de 20 mm, ont été obtenus par la méthode de frittage SPS à partir des deux types de poudres, issues de la mécanosynthèse et de la voie SHS. L'objectif principal de ce chapitre est d'estimer les performances balistiques d'échantillons denses de $B_{12}P_2$. Ces performances reposent sur la détermination de la résistance à l'écaillage et de la limite d'élasticité d'Hugoniot (LEH) pouvant être évalué à partir d'essais dynamiques par impact de plaque. Ces essais reposent sur un cahier des charges spécifique nécessitant des pièces de grandes dimensions, au minimum supérieur à 40 mm de diamètre, à 7 mm d'épaisseur, avec une densité relative supérieure à 99 %. Or, le cycle de frittage appliqué précédemment pour des échantillons de 20 mm de diamètre ne peut pas être directement réutilisé pour des géométries plus grandes. En effet, le procédé SPS reposant sur un mode de chauffage rapide, nécessite une optimisation des paramètres expérimentaux à chaque changement de diamètre de l'échantillon ou de géométrie de la matrice. Ainsi, l'augmentation du diamètre et de l'épaisseur peuvent entraîner des gradients thermiques plus importants lors du frittage, impactant significativement la densification des matériaux étudiés.

Une méthode pour adapter le cycle de frittage consiste à réaliser une nouvelle étude paramétrique, en optimisant la température de frittage, la pression et le temps de maintien par une succession d'itérations. De plus, l'augmentation des dimensions implique également une consommation accrue de poudre. Pour limiter le nombre des essais et la surconsommation de poudre, des travaux de thèse menés antérieurement à l'IRCER ont permis de développer un modèle numérique de frittage SPS de compacts granulaires à l'état macroscopique *via* le logiciel Comsol Multiphysics® [116]. Ce modèle permet, à partir de données thermoélectriques du matériau souhaité, de simuler le gradient thermique sur une section de l'échantillon lors du frittage. En modifiant la géométrie du système (taille de la matrice, des pistons et de l'échantillon), il est possible de déterminer la température de frittage à appliquer pour retrouver un gradient thermique similaire à celui rencontré lors du frittage d'une géométrie plus réduite.

L'étude menée dans le cadre de ce chapitre visera à déterminer un cycle de frittage SPS adapté à l'élaboration de pastilles de $B_{12}P_2$ de diamètre 40 mm et sur la base d'un modèle numérique électro-thermique. À partir des pastilles élaborées, des essais d'impact de plaque ont été réalisés au laboratoire 3SR (Sols, Solides, Structures, Risques). Ces essais permettront de déterminer la résistance à l'écaillage et la LEH d'échantillons denses de $B_{12}P_2$ et donneront un premier aperçu des performances balistiques.

V.2. Contexte expérimental et choix méthodologiques

Le modèle numérique de frittage SPS a été étudié à partir de la poudre $B_{12}P_2_SHS$, qui était la seule disponible avant la réception des poudres $B_{12}P_2_MEC$. Ce modèle a donc été optimisé, pour des échantillons issus de SHS. Une fois le cycle optimisé défini, il sera appliqué à la fois à la poudre issue de SHS et à celle de mécanosynthèse. Cela permettra de comparer l'aptitude au frittage des deux poudres pour le même cycle thermique. Cependant, au cours de l'étude, les essais de frittage pour des échantillons de 40 mm de diamètre, nécessitant de grandes quantités de poudre, ont imposé un réapprovisionnement en poudre ex-SHS. Les nouveaux lots de poudre ex-SHS se sont néanmoins révélés peu reproductibles (par rapport au lot de référence $B_{12}P_2_SHS$) en termes de composition chimique, notamment concernant les teneurs en BP et BPO_4 . Cette variabilité a rendu difficile la fabrication d'échantillons denses et aux caractéristiques microstructurales reproductibles.

En conséquence, il a été décidé de concentrer l'étude sur les résultats obtenus avec les poudres issues de mécanosynthèse, qui présentent une bien meilleure reproductibilité, tant au niveau de la synthèse que lors du frittage. Les résultats relatifs à l'élaboration d'échantillons de grande taille à partir des poudres SHS seront, quant à eux, présentés en Annexe 2 intitulée « Essais de frittage SPS de diamètre 40 mm à partir d'une poudre de SHS ».

V.3. Changement d'échelle du procédé SPS

Dans cette section, l'étude se concentrera sur le passage d'un cycle de frittage optimisé pour un diamètre de 20 mm et d'épaisseur 5 mm vers un diamètre de 40 mm et d'épaisseur 7 mm. Pour ce faire, il a été décidé d'adapter un modèle numérique électrothermique développé dans le cadre de la thèse de L. Roumiguier [116]. Ce modèle numérique du procédé SPS a permis la détermination des paramètres de frittage en vue du dimensionnement de pastilles de fortes épaisseurs de carbure de bore (B_4C). Ce modèle a été initialement établi pour des céramiques à base d'alumine (Al_2O_3) [166,167] puis a été adapté au carbure de bore présentant une température de frittage plus élevée ($> 1600^\circ C$). Pour transposer ce modèle à l'élaboration de pastilles de $B_{12}P_2$, il est nécessaire de connaître les propriétés thermiques et électriques de la phase $B_{12}P_2$ en fonction de la température (capacité calorifique $C_p(T)$, conductivité électrique $\kappa(T)$ et thermique $\sigma(T)$). De plus, des essais instrumentés devront être réalisés pour étudier l'évolution de la température à différents points du dispositif SPS. L'ensemble de ces données sera ensuite implémenté dans le modèle afin de simuler la répartition de la température au sein du compact granulaire, en particulier lorsque la température de frittage est atteinte.

Le travail présenté dans cette section a été réalisé dans le cadre du projet ANR CAPBAB (Céramiques légères A base de Phosphure de Bore pour Applications Balistiques). La partie dédiée à la simulation et à l'optimisation des paramètres numériques a été conduite

en parallèle des travaux post-doctoraux à l'IRCER de Mickael Coeffe-Desvaux. Les travaux de cette thèse se concentreront sur la description du modèle utilisé, l'acquisition de données physiques nécessaires à son implémentation ainsi que sur l'interprétation des résultats de simulation.

V.3.1. Description du modèle

Avant de détailler le modèle et les équations mises en jeu, il est essentiel de définir le maillage du domaine étudié, qui représente la géométrie du système SPS. En raison de la symétrie axiale du dispositif, le domaine modélisé correspond à une coupe axisymétrique en deux dimensions du système, comme illustré en Figure 82. Sur la base de cette définition de la zone d'intérêt, un maillage fin structuré d'éléments rectangulaires linéaires à quatre nœuds a été appliqué au sous-ensemble comprenant l'échantillon, la matrice et les pistons. Le reste de la géométrie, incluant la colonne en graphite et les électrodes, a été maillé avec des triangles libres, dont la densité augmente progressivement à l'approche de l'échantillon et de la matrice. Au total, le maillage compte environ 21 000 éléments.

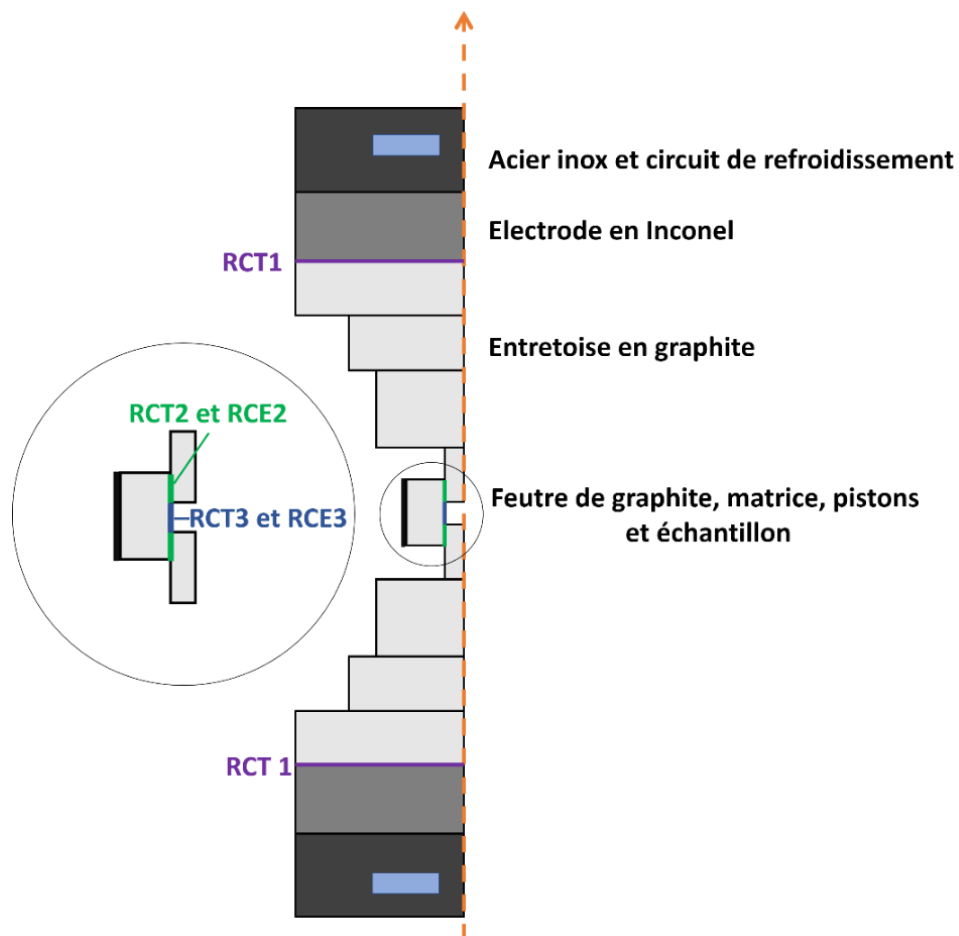


Figure 82 : Représentation de la colonne SPS en coupe asymétrique et emplacements des résistances de contact électrique (RCE) et thermique (RCT)

Le modèle utilisé repose sur la résolution numérique par éléments finis d'un système d'équations aux dérivées partielles couplées associées à des conditions initiales et aux limites qui seront résolues à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Les équations aux dérivées partielles sont formulées à partir de l'équation de conservation de la charge électrique ainsi que de l'équation de la chaleur données respectivement en Équation V-1 et Équation V-2. Pour simplifier la résolution des équations, d'après des mesures électriques sur une colonne SPS menées par Pavia *et al.* [168], le comportement est purement résistif, permettant de placer l'étude de la partie électrique en régime stationnaire.

$$\nabla(\vec{J}) = \nabla\left(\frac{\vec{E}}{\rho_e}\right) = 0 \quad \text{Équation V-1}$$

$$\nabla(-\lambda \nabla T) + \rho_v \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_e \quad \text{Équation V-2}$$

- $\vec{J}$: Vecteur densité volumique de courant
- $\vec{E}$: Champ électrique
- ρ_e : Résistivité électrique
- λ : Conductivité thermique
- C_p : Capacité calorifique
- T : Température
- t : Temps

Les deux équations peuvent être couplées par la production de chaleur par unité de volume et de temps q_e induit par effet Joule donnée par l'Équation V-3 :

$$q_e = \vec{J} \cdot \vec{E} = \rho_e J^2 \quad \text{Équation V-3}$$

Concernant les conditions aux limites, les conditions vont être les mêmes que celles proposées dans la thèse de L. Roumiguier [116]. Par conséquent, les conditions aux limites pour la partie électrique sont énumérées ci-après :

- le champ électrique initial est considéré comme nul ;
- les faces latérales des composants en graphites (entretoises, matrices, pistons...) sont considérées comme isolées électriquement ;
- l'intensité du courant est appliquée au niveau de l'électrode supérieure et est régulée par un correcteur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) défini par trois coefficients K_p , K_i et K_d ;
- le potentiel électrique de l'électrode inférieure est fixé et égal à 0 (relié à la masse).

De la même manière, les conditions aux limites pour la partie thermique sont détaillées ci-après :

- la température initiale du système est fixée à 20°C correspondant à la température ambiante ;
- les pertes de chaleur par convection à la surface de la matrice, des entretoises et de la surface exposée des pistons sont négligées par le fait de travailler sous vide dynamique ;
- les pertes de chaleur liées au système de refroidissement par circulation d'eau au niveau des électrodes sont prises en compte en considérant le flux de chaleur donné en Équation V-4 où h_c est le coefficient de convection, T_i la température de l'eau (20°C) et T_w la température des faces des électrodes en contact avec l'eau :

$$\phi_c = h_c \cdot (T_i - T_w) \quad \text{Équation V-4}$$

Le coefficient h_c a été considéré égal à 880 W.m⁻².K d'après une étude menée par Vanmeensel *et al.*[169] sur la base d'une confrontation entre calculs numériques et mesures expérimentales de la température.

- Les pertes de chaleur radiatives à la surface de la matrice, des entretoises et de la surface exposée des pistons sont prises en compte selon la relation de Stefan-Boltzmann donnée en Équation V-5 où $\sigma_{sb} = 5,6704 \cdot 10^{-8}$ W.m⁻².K⁻⁴ est le coefficient de Stefan-Boltzmann, ε l'émissivité du graphite, T_e la température de la surface externe de l'élément en graphite considéré et T_p la température au niveau de la paroi de l'enceinte de frittage :

$$\phi_r = \sigma_{sb} \cdot \varepsilon (T_e^4 - T_p^4) \quad \text{Équation V-5}$$

Par ailleurs, des résistances de contact ont été implémentées dans le modèle, correspondant aux interfaces entre les éléments en graphite et les feuillets de graphite, dont les emplacements sont montrés en Figure 1. Les valeurs de ces résistances, principalement liées aux feuillets de graphite, ont été initialement fixées par le fournisseur du Papyex et ont été reportées dans le Tableau 14. Ces valeurs serviront de données d'entrée dans le modèle et permettront de lancer les calculs. Elles seront par la suite optimisées à partir des données issues des essais instrumentés.

Tableau 14 : Valeurs des résistances de contact électriques et thermiques

RCT1	$k_s = 0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
RCT2	$k_s = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
RCT3	$k_s = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
RCE2 et RCE3	$\sigma = 2000 \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$

V.3.2. Essais instrumentés sur poudre et massif

Pour alimenter le modèle numérique, la première étape a consisté à collecter des données thermophysiques provenant de la littérature concernant les propriétés thermiques et électriques de la phase B_{12}P_2 . Plus particulièrement, il s'agissait d'avoir accès à la capacité calorifique, la conductivité thermique et la conductivité électrique de cette phase. La capacité calorifique a été déterminée à partir de l'expression proposée par Kelder *et al.* [25] :

$$C_p(\text{B}_{12}\text{P}_2) = 84,0 + 0,332.T \quad \text{Équation V-6}$$

Les conductivités thermiques et électriques en fonction de la température (Figure 83) ont été extraites de l'étude de Post *et al.* [114] où des mesures électrothermiques ont été réalisées sur des échantillons denses de B_{12}P_2 frittés par HP et se rapprochant ainsi des conditions de frittage SPS.

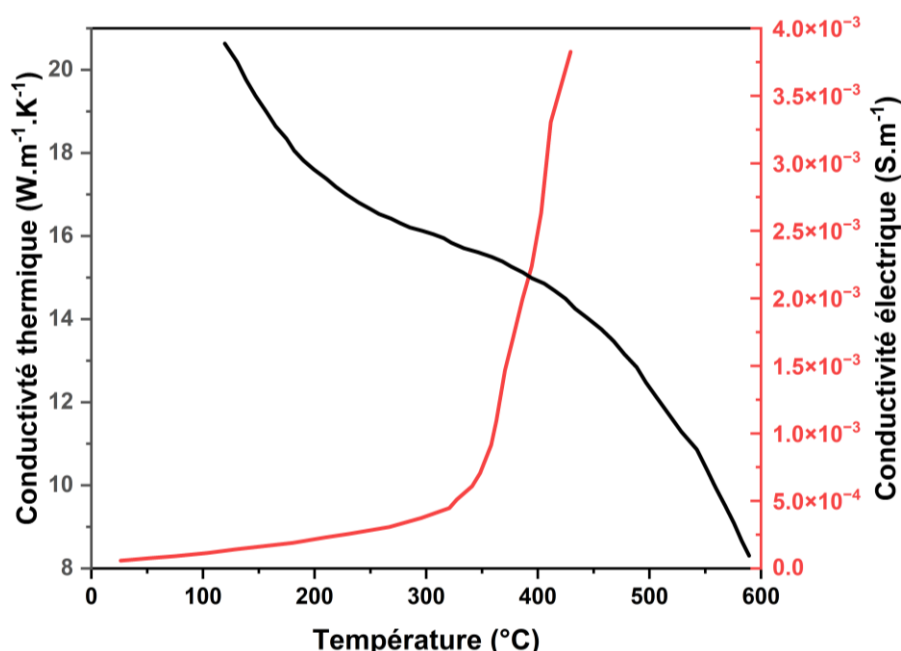


Figure 83 : Conductivité thermique et électrique en fonction de la température pour une pastille de B_{12}P_2 frittée par HP (adapté de [114])

La deuxième étape a consisté à réaliser des essais d'instrumentation thermique pour suivre l'évolution de la température en différents points du dispositif SPS. À cet effet, une série

de thermocouples de type K et S a été installée à différentes positions du dispositif. Le protocole et le dispositif utilisé est le même que dans les travaux de thèse de L. Roumiguier [116]. Dans cette configuration spécifique, les entretoises et la matrice ont été usinées pour permettre l'introduction de thermocouples, soit en surface, soit à l'intérieur de la matrice. Quatre thermocouples ont été installés dans la colonne SPS, comme illustré en Figure 84. Les thermocouples A, B et P, de type K, sont respectivement positionnés sur la partie haute de l'entretoise en graphite, près de l'électrode supérieure (A), sur la partie basse de cette entretoise, à proximité de l'interface matrice/échantillon (B) et contre la paroi de la chambre (P). Ces thermocouples, adaptés pour des mesures ne dépassant pas 1000 °C, permettent un suivi précis dans cette gamme de température. Le thermocouple E, de type S, est inséré au centre de l'échantillon par un passage usiné dans la matrice en graphite. Bien que sacrificiel, ce thermocouple peut théoriquement atteindre des températures allant jusqu'à 1450°C selon le fabricant, tout en offrant une sensibilité pour des mesures à des températures plus basses. Enfin, le pyromètre de régulation du dispositif sert de sonde supplémentaire pour mesurer la température à la surface de la paroi de la matrice en graphite.

Les thermocouples placés sur les entretoises permettent de mieux caractériser et d'évaluer les gradients thermiques axiaux au sein de la colonne SPS. Le thermocouple en position P fournit des données utilisées dans la simulation numérique pour intégrer les pertes radiatives sur les surfaces des composants en graphite.

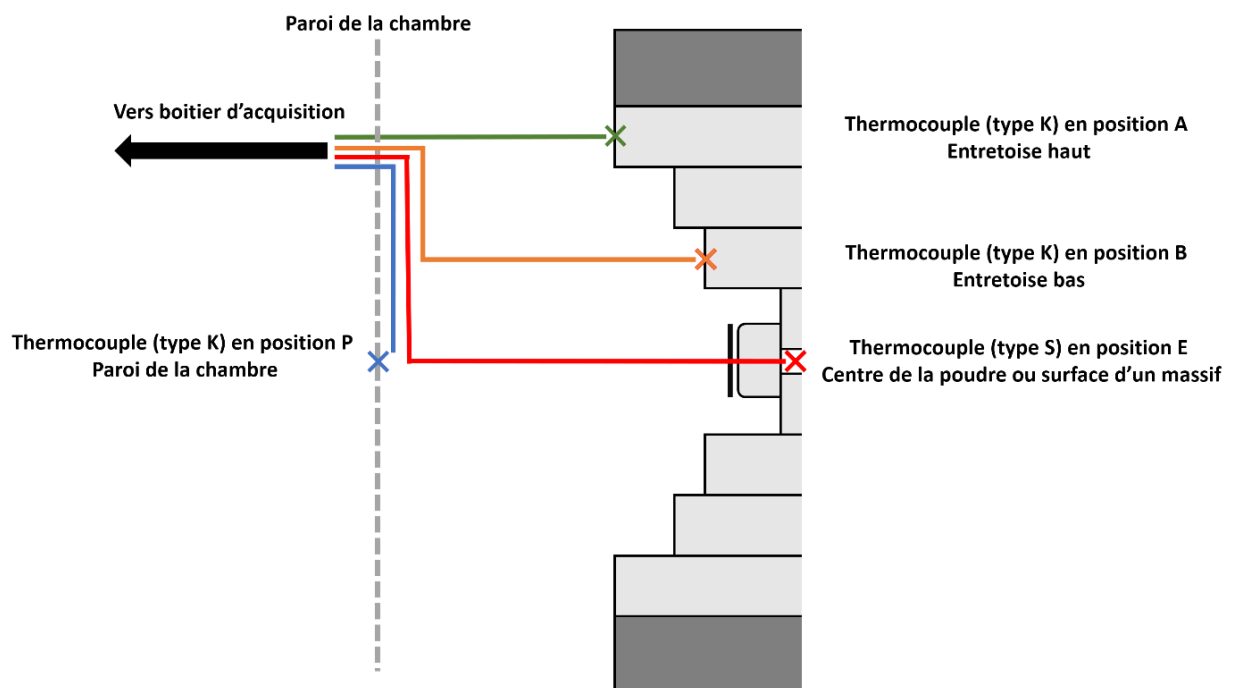


Figure 84 : Instrumentation thermique du dispositif SPS permettant de mesurer la température à des points précis. Les positions des thermocouples sont indiquées par les lettres A, B, E et P.

Pour cette campagne de mesures, deux essais instrumentés ont été réalisés : le premier avec la poudre $B_{12}P_2_SHS$, et le second avec un échantillon SHS préalablement densifié. Ces deux essais permettent d'ajuster les températures mesurées à implémenter dans le modèle, tout en s'affranchissant, dans le cas de l'échantillon dense, des variations des propriétés électriques et thermiques liées à la densification. Les variations des températures acquises par les différents thermocouples lors des deux essais instrumentés sur poudre et sur massif ont été reportées respectivement en Figure 85 et Figure 86.

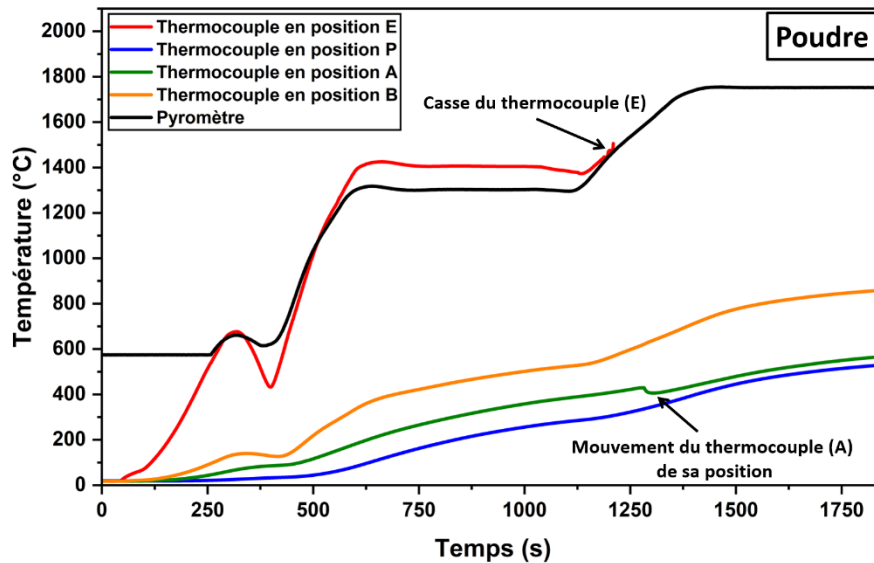


Figure 85 : Évolution des températures acquises par les thermocouples lors d'un essai de frittage SPS en diamètre 20 mm à partir de la poudre $B_{12}P_2_SHS$

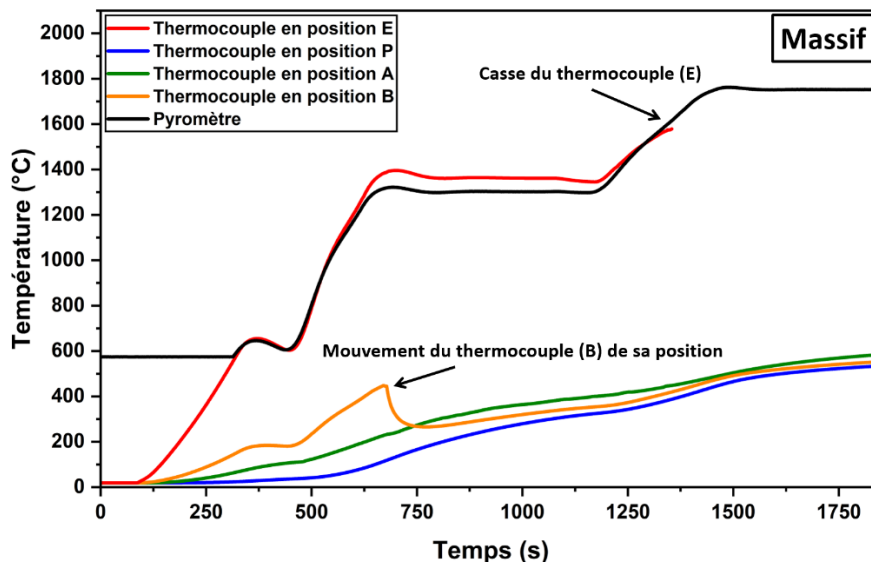


Figure 86 : Évolution des températures acquises par les thermocouples lors d'un essai de frittage en diamètre 20 mm à partir d'un massif ($B_{12}P_2_SHS$)

Ces deux graphes montrent qu'au cours des essais instrumentés, certains thermocouples ont subi des déplacements, en particulier celui en position A lors de l'essai réalisé

avec la poudre, ainsi que celui en position B au cours de l'essai sur le massif. Cependant, les températures mesurées par les thermocouples en positions A, B et P ont montré une évolution similaire dans les deux essais. En combinant les données recueillies, il a été possible d'obtenir un profil thermique complet pour ces trois thermocouples. La principale différence entre les deux configurations réside dans les températures mesurées en position E, qui correspondent soit à la température au cœur du compact granulaire (pour la poudre), soit à la température de la surface latérale (pour le massif). Pour l'essai sur le massif, la température de la surface latérale suit de près celle mesurée par le pyromètre, à l'exception du palier de température à 1300°C où un écart d'environ 60°C est observé. Pour l'essai avec la poudre, la température au cœur de l'échantillon présente un écart avec la température mesurée par le pyromètre d'environ 100°C. Ces deux essais mettent en évidence un gradient thermique radial entre la température à cœur de l'échantillon, la surface latérale de l'échantillon, et la température de la surface latérale de la matrice.

Pour expliquer ce gradient thermique radial, l'évolution thermique dans le système piston/échantillon/matrice résulte de l'interaction entre la chaleur générée par effet Joule au sein du système et le transfert de chaleur à la fois interne et externe à cet assemblage. Lors d'un essai, les pertes radiatives à la surface de la matrice entraînent un gradient thermique radial provoquant au niveau de l'échantillon des températures plus élevées au contact des pistons et moins élevées sur les surfaces latérales [170]. Par ailleurs, la température au niveau de l'interface piston / échantillon étant la plus élevée, un gradient de température axial sur l'épaisseur de l'échantillon peut se produire. Néanmoins, les essais instrumentés ne permettent pas d'observer cette différence de température en raison de l'absence de thermocouples sur la tranche axiale de l'échantillon.

De plus, $B_{12}P_2$ ayant une conductivité thermique beaucoup plus faible ($> 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour des températures supérieures à 600°C que celle du graphite ($\approx 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la différence de conductivité entre la matrice et l'échantillon peut induire un plus grand gradient thermique. Ce phénomène a été mis en évidence pour des matériaux peu conducteurs thermiquement [171]. Pour des températures de consigne plus importantes, les gradients thermiques, axiaux ou radiaux, peuvent augmenter.

À partir des résultats des essais instrumentés, les données d'entrée telles que les résistances de contact, l'évaluation des pertes radiatives à partir du thermocouple en position P (partie « froide » de la chambre) et l'ajustement du PID, ont été introduites dans le modèle numérique. Les valeurs optimisées des résistances de contact, ainsi que les coefficients du PID, ont été reportées dans le Tableau 15. Parmi les ajustements réalisés, une légère modification a été apportée à la RCT1. Cependant, les principales modifications concernent le PID associé au

cycle imposé ainsi que les RCE, ces derniers étant influencés par la différence de conductivité électrique entre les phases B₄C (utilisée dans le modèle initial) et B₁₂P₂.

Tableau 15 : Valeurs des résistances de contact électriques et thermiques optimisées et coefficients du PID

RCT1	$k_s = 0,05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RCT2	$k_s = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RCT3	$k_s = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RCE2 et RCE3	$\sigma = 60 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
PID	$K_p = 7,5; K_i = 0,1 \text{ et } K_d = 40$

À partir du modèle électrothermique et des données d'entrée renseignées (e.g. résistances de contact, mesures des pertes radiatives, géométrie des composants du dispositif), il est possible de simuler, pour une température de consigne donnée, l'évolution de la température au cours du temps dans les différents domaines spatiaux de la colonne SPS. Ainsi, il est possible lors de la fin du palier de frittage de déterminer le gradient thermique sur la section de l'échantillon fritté pour différentes géométries de matrice.

Pour la première simulation, une géométrie de matrice de diamètre 20 mm et un échantillon d'épaisseur 5 mm a été imposé. La température de consigne du palier de frittage a été fixée à 1750°C pendant 10 min en surface de la matrice. La Figure 87 présente le résultat de la simulation numérique à la fin du palier de 10 min. Cette figure donne accès au gradient thermique sur une demi-section de la coupe transversale de l'échantillon fritté. L'analyse de ce gradient montre que la température au centre de l'échantillon ($\approx 1930^\circ\text{C}$) est 80°C plus élevée que sur la surface latérale de l'échantillon ($\approx 1850^\circ\text{C}$). Il est observé également un gradient thermique axial sur l'épaisseur de l'échantillon où des différences de 10 à 20°C peuvent être relevées. Toutefois, ce gradient reste relativement faible par rapport au gradient thermique radial.

Pour la seconde simulation, la géométrie a été modifiée en utilisant une matrice de 40 mm et un échantillon de 7 mm. La température de consigne reste à 1750°C pour permettre une comparaison directe. La Figure 88 montre que, dans cette configuration, le gradient thermique radial atteint environ 130°C entre le centre de l'échantillon (environ 2060°C) et la surface latérale (environ 1930°C), soit une augmentation de 50°C par rapport à la configuration précédente. De plus, la température au sein de l'échantillon est nettement plus élevée ($>100^\circ\text{C}$). Comme prévu, la température de consigne ne permet pas de reproduire le même profil thermique que pour une matrice de 20 mm de diamètre. Une température excessive

pourrait favoriser un grossissement granulaire important, susceptible de mener à une altération des propriétés mécaniques.

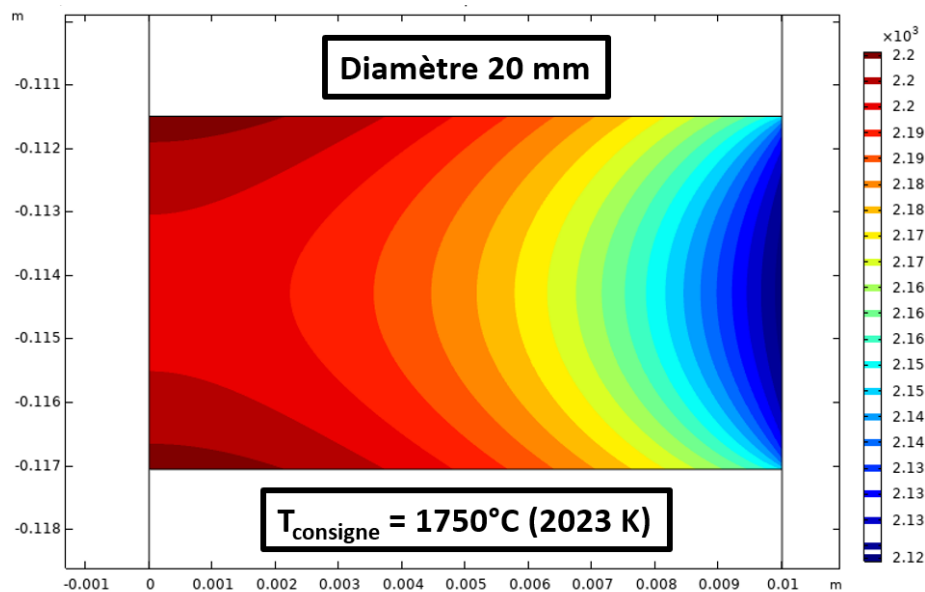


Figure 87 : Résultat de la simulation numérique pour une géométrie de 20 mm de diamètre montrant le gradient de température sur une demi-section de la coupe transversale lors de la fin du palier de frittage (température de consigne = 1750 °C). La température est indiquée en Kelvin.

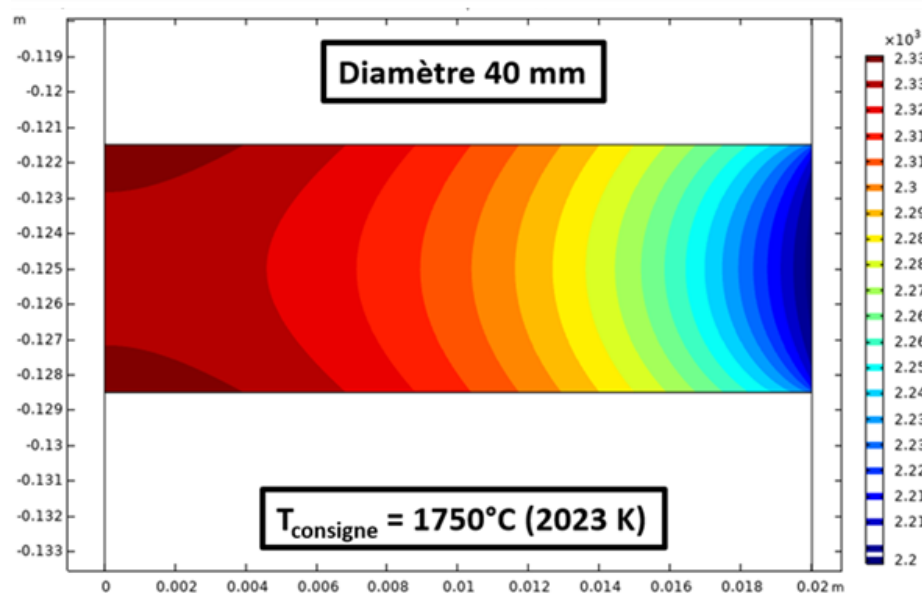


Figure 88 : Résultat de la simulation pour une géométrie de 40 mm de diamètre et pour une géométrie de 40 mm, montrant le gradient de température sur une demi-section selon une coupe transversale lors de la fin du palier de frittage (température de consigne = 1750 °C). La température est indiquée en Kelvin.

Pour obtenir un profil thermique semblable à celui observé avec une matrice de 20 mm et une température de consigne de 1750°C, il est nécessaire dans les données d'entrée de la simulation de réduire la température de consigne pour la géométrie de 40 mm. Plusieurs ajustements ont été effectués notamment en abaissant progressivement cette température

jusqu'à ce qu'un gradient thermique interne comparable soit atteint. Lorsque la température de consigne est fixée à 1680°C, comme illustré en Figure 89, le gradient thermique radial entre le centre de l'échantillon (environ 1960 °C) et la surface latérale (environ 1840 °C) reste relativement proche de celui obtenu avec la géométrie de 20 mm (1930°C à 1850°C).

Bien que la température au centre de l'échantillon soit augmentée de 30°C et celle à la surface latérale diminuée de 10°C, la température globale au sein de l'échantillon demeure comparable à celle observée dans la Figure 87. La légère sur-densification potentielle résultant de la température légèrement plus élevée au centre est un compromis préférable à une diminution excessive de la température à la surface latérale, ce qui pourrait compromettre la densification de l'échantillon. Par conséquent, afin d'obtenir une distribution de température comparable à celle d'une géométrie de diamètre 20 mm, les résultats des simulations numériques recommandent d'ajuster la température de frittage à 1680°C pour le frittage d'échantillons de 40 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur.

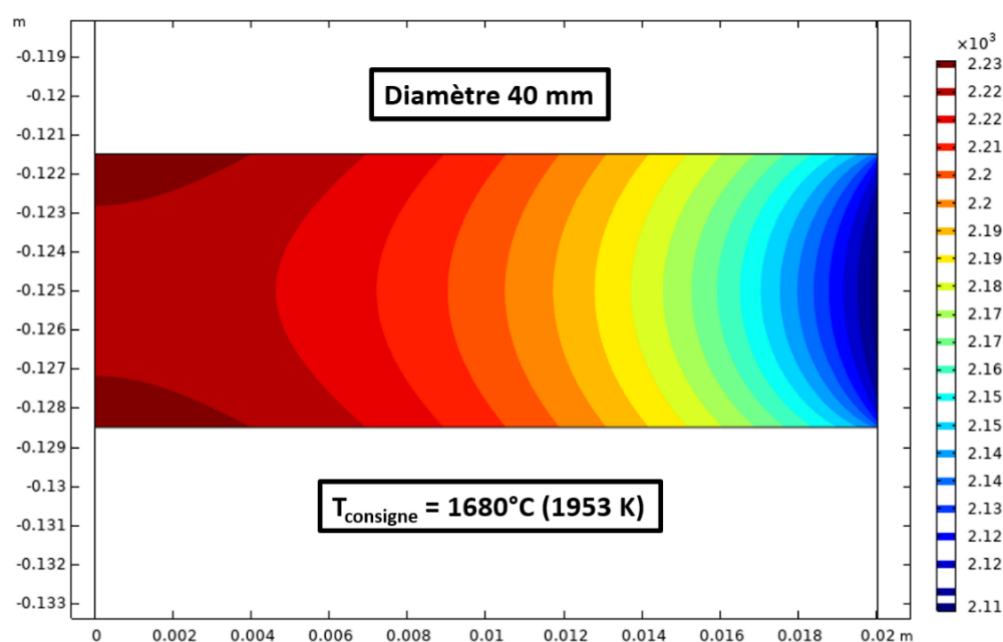


Figure 89 : Résultat de la simulation pour une géométrie de 40 mm de diamètre, montrant le gradient de température sur une demi-section d'une coupe transversale. La température est indiquée en Kelvin. La température de consigne est de 1680°C.

V.3.3. Modification du cycle thermique pour le frittage de pièces de diamètre 40 mm

Sur la base des résultats précédents, la température de consigne a été fixée pour la suite de l'étude. Le cycle thermique initialement prévu pour les géométries de 20 mm de diamètre a fait l'objet d'un ajustement. Ainsi, le palier de dégazage à 1300°C est maintenu, mais la rampe de montée a été réduite à 100°C/min afin de limiter les dégagements gazeux potentiellement plus importants dus à l'augmentation de la quantité de matière. Le palier à

1300°C a été maintenu à 8 min en laissant 3 min pour le dégazage et en laissant 5 min pour l'application de la charge. Le temps de maintien initial de 10 minutes a dû être réduit en raison d'une contrainte technique liée au refroidissement des électrodes, entraînant un arrêt prématuré des essais. Pour contourner cette limitation, la durée du palier de frittage a été réduite à 5 minutes, en cohérence avec les essais sur les géométries de 20 mm, où la densification maximale était atteinte avant ces 5 minutes. Les conditions de chargement (100 MPa) et la rampe de montée jusqu'au palier de frittage (100°C/min) demeurent inchangées. Le cycle thermique ajusté pour les essais de frittage des géométries de 40 mm est présenté en Figure 90.

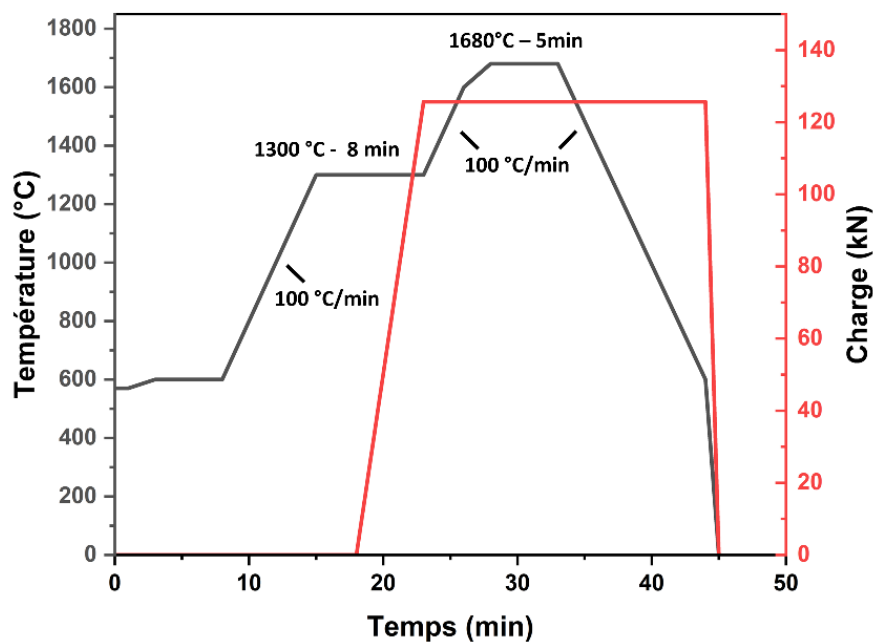


Figure 90 : Cycle thermique SPS pour le frittage de pastille de diamètre 40 mm et d'épaisseur 7 mm

V.4. Frittage SPS de diamètre 40 mm à partir d'une poudre de mécanosynthèse

Dans cette section, les résultats de frittage pour l'obtention de pièces de 40 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur, issues de la mécanosynthèse, seront présentés. Après frittage, les échantillons ont été immédiatement envoyés au laboratoire 3SR pour une caractérisation de leur comportement dynamique sous chargement d'impact. Par conséquent, les courbes de frittage présentées ne tiennent pas compte d'éventuelles corrections par des essais à blanc pour prendre en compte l'influence de la dilatation thermique des éléments du dispositif SPS.

Le frittage de la poudre de mécanosynthèse ($B_{12}P_2$ _MEC), réalisé en suivant le cycle thermique présenté en Figure 90, a permis l'élaboration de plusieurs pastilles denses, dont la densité relative, mesurée par la méthode de poussée d'Archimède, est estimée à $99,6 \pm 0,2 \%$, soit une densité relativement proche des essais de frittage sur des échantillons de 20 mm.

L'analyse des courbes de frittage présentées à la Figure 91 montre que le comportement au frittage est relativement similaire à celui observé pour des géométries de 20 mm, décrit dans le Chapitre 4. Plus précisément, l'analyse du niveau de vide au cours de l'essai (Figure 91a) montre qu'un dégagement gazeux se produit principalement lors de la montée en température jusqu'au palier intermédiaire de 1300°C, puis diminue progressivement. Une légère augmentation de la pression est ensuite observée entre 1300°C et 1680°C, et se poursuit légèrement pendant le palier de frittage. Cette augmentation ne semble pas être liée à un dégagement d'impuretés, mais plutôt à la contribution des composants du système (entretoise, piston et matrice) au cours de la montée en température observable également lors d'essais de frittage à blanc. Ainsi, le palier intermédiaire semble suffisant pour limiter le dégagement gazeux lors de l'étape de frittage. Par ailleurs, le déplacement évolue légèrement au début du palier de frittage, puis se stabilise avant de diminuer vers la fin du palier. Ce comportement montre qu'un palier de 5 minutes est suffisant pour assurer une densification complète des compacts granulaires. Concernant les vitesses de retrait, comme pour les essais en diamètre 20 mm, deux maximums locaux sont observés : le premier à environ 1445 °C et le second à environ 1580 °C. Ces deux pics avaient été attribués dans le chapitre IV (section IV.2.2) à un possible frittage différentiel lié aux différences de granulométrie. De plus, les courbes de frittage semblent indiquer une densification similaire à celle obtenue pour des échantillons de 20 mm de diamètre, permettant l'obtention de pastilles denses.

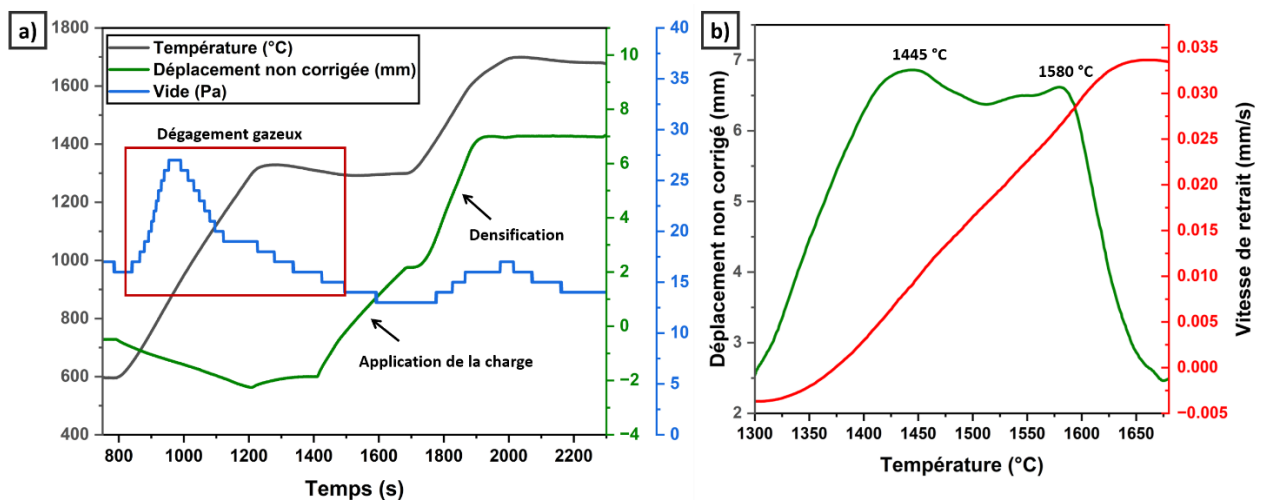


Figure 91 : Courbes de frittage pour un essai SPS à partir de la poudre $B_{12}P_2_MEC$ pour une géométrie de 40 mm avec une température de frittage imposée de 1680 °C. a) Évolution de la température, du vide et du déplacement. b) Évolution du déplacement et de la vitesse de retrait sur la partie anisotherme du frittage

Ainsi, les résultats de la simulation numérique ont permis d'ajuster le cycle de frittage en fixant une température cible de 1680°C. Ce cycle, appliqué aux poudres $B_{12}P_2_MEC$, a permis d'obtenir des échantillons denses avec des résultats comparables à ceux d'essais réalisés sur des échantillons de 20 mm de diamètre.

V.5. Réponse dynamique sous chargement d'impact

Dans ce paragraphe, les performances balistiques des céramiques frittées seront estimées. Lors d'un impact balistique, la céramique est soumise, dès les premiers instants, à la propagation d'une onde de choc, ce qui entraîne un chargement en déformation uniaxiale caractérisé par des niveaux de pression extrêmement élevés et des vitesses de déformation très importantes. Cette onde de choc impose une compression rapide du matériau, provoquant initialement une déformation élastique. Lorsque le niveau de contrainte dépasse un certain seuil, le matériau commence ensuite à subir des déformations plastiques. La transition du domaine élastique au domaine plastique est définie par la limite élastique d'Hugoniot (LEH), qui représente la contrainte maximale que la céramique peut supporter sans subir de déformations plastiques irréversibles. Ce seuil marque le point à partir duquel la céramique commence à se fracturer ou à subir des dégradations structurelles, telles que la formation de microfissures ou l'apparition de microplasticité.

Par ailleurs, lors de l'impact, l'onde de compression générée se propage à travers la céramique et dans l'impacteur jusqu'à atteindre une surface libre (surface sans contrainte) qui est soit la face arrière de la céramique ou soit l'arrière du projectile. À ce moment, les ondes de compression se réfléchissent en ondes de traction, également appelées ondes de détente, qui sont dirigées dans le sens opposé à la compression initiale. Au croisement des ondes de compression venant de la face arrière et de l'arrière du projectile, une impulsion est générée qui, lorsque l'amplitude dépasse la résistance de traction de la céramique, mène à un endommagement du matériau par la formation d'un plan de rupture appelée plan d'écaillage (Figure 92). La résistance à l'onde de détente est appelée résistance à l'écaillage σ_{spall} .

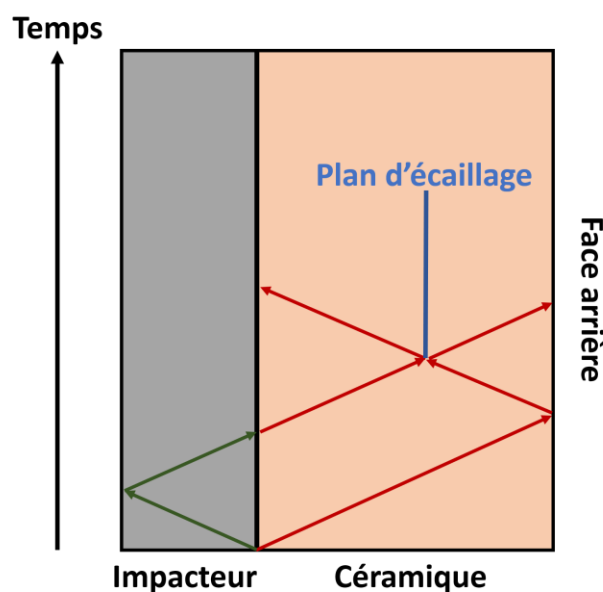


Figure 92 : Schéma descriptif de l'évolution des ondes de compression après l'impact menant au phénomène d'écaillage

Pour évaluer les performances balistiques d'un matériau, la détermination de la résistance à l'écaillage et de la LEH constitue un bon indicateur pour estimer la résistance du matériau lors d'un chargement d'impact élevé. La LEH et la résistance à l'écaillage (σ_{spall}) peuvent être déterminées à l'aide d'une méthode couramment utilisée consistant à projeter une plaque métallique, appelée impacteur, à grande vitesse contre une cible céramique. Ce type de test, connu sous le nom d'essai d'impact de plaques, reproduit les conditions de forte compression caractéristiques de la première phase d'un impact balistique, permettant ainsi d'acquérir des informations sur le comportement du matériau avec ou sans choc, en fonction de la configuration du test.

Lors de l'impact, à l'aide d'une mesure de vitesse particulière sur la face arrière de la cible (aussi appelée vitesse matérielle) pouvant être réalisée par des systèmes d'interférométrie laser ou doppler, il est possible de déterminer la LEH par la formule définie par Taylor et Rice [172] et donnée en Équation V-7 :

$$\sigma_{LEH} = \frac{1}{2} \rho C_L V_{LEH} \quad \text{Équation V-7}$$

- ρ : masse volumique de la céramique ;
- C_L : célérité longitudinale ;
- V_{LEH} : vitesse particulière du matériau mesurée en face arrière de la LEH.

La Figure 93 présente un profil type de la mesure de la vitesse matérielle en face arrière lors d'un impact de plaque. L'onde élastique est la première à atteindre la surface libre, mettant ainsi en mouvement la vitesse matérielle jusqu'à la LEH, où V_{LEH} peut être déterminée. Une fois la LEH atteinte, l'onde plastique arrive plus lentement, entraînant une augmentation progressive de la vitesse matérielle jusqu'à atteindre la vitesse maximale, qui correspond à l'état d'Hugoniot résultant du passage de l'onde de choc. Puis, une onde de détente élastique se manifeste, suivie de la détente plastique, ce qui entraîne une diminution progressive de l'amplitude de la vitesse. Dans le cas où le phénomène d'écaillage se produit, un plan d'écaillage se crée au cœur du matériau, et une réaccélération du signal de vitesse est observée, due à l'arrivée d'une onde de recompression. La différence entre la vitesse maximale et la vitesse minimale lors de ce rebond, définie par ΔV_{pb} (*pullback velocity*), est utilisée pour déterminer la résistance à l'écaillage σ_{spall} , selon la formule introduite par Novikov *et al.* [173] :

$$\sigma_{spall} = \frac{1}{2} \rho C_L \Delta V_{pb} \quad \text{Équation V-8}$$

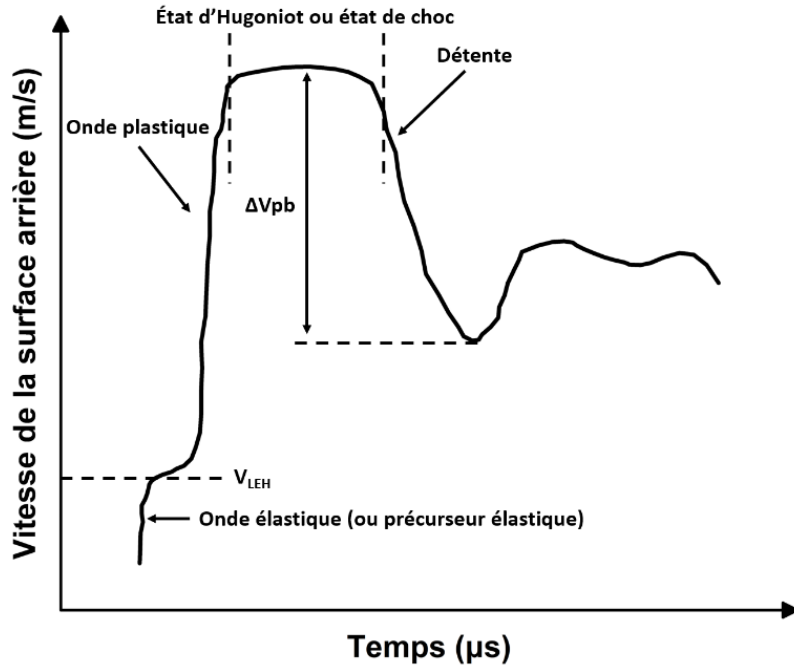


Figure 93 : Profil de vitesse matérielle de la face arrière d'un matériau lors d'un essai d'impact de plaque

Selon le dispositif utilisé pour les essais d'impact de plaques, deux types d'essais ont été déployés pour déterminer soit la LEH, soit la résistance à l'écaillage : les essais de compression dynamique par impact de plaque et les essais d'écaillage par impact de plaque sans choc.

Les essais de compression correspondent au cas présenté précédemment, où l'impacteur est directement projeté sur la céramique, permettant ainsi de suivre la vitesse de la surface arrière, V_{LEH} . Pour ce type d'expérience, un matériau transparent, appelé fenêtre, est généralement collé à l'arrière de la céramique, afin de limiter le retour d'onde et d'atténuer les ondes de détente. Ce matériau fenêtre est souvent en LiF, en quartz ou en saphir [174–176]. Deux conditions doivent être respectées pour le choix du matériau de fenêtre : i) il doit être transparent dans la longueur d'onde du laser utilisé pour mesurer la vitesse en face arrière, ii) son impédance doit être proche de celle de la céramique. Lorsqu'une fenêtre est utilisée, une correction doit être appliquée dans la détermination de la LEH, en tenant compte de l'impédance de la fenêtre (Équation V-9). Un exemple de cette configuration est donné en Figure 94.

$$\sigma_{LEH} = \frac{z_{fen\hat{e}tre} + z_{c\acute{e}ramique}}{2} V_{LEH} \text{ o\`u } z = \rho \cdot C_L \quad \text{Équation V-9}$$

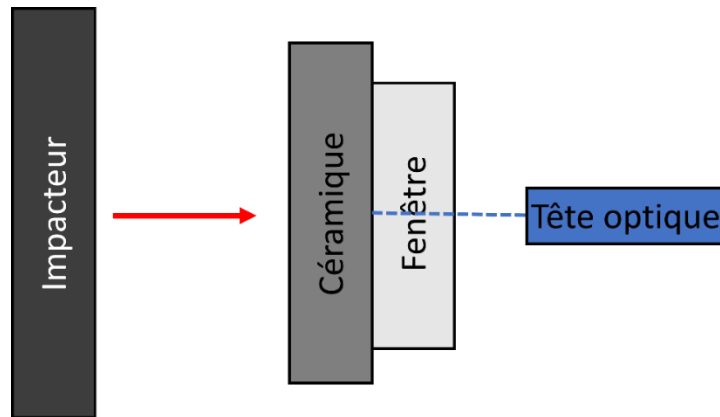


Figure 94 : Schéma de la configuration pour des essais de compression par impact de plaque

Pour la détermination de la résistance à l'écaillage sous traction dynamique, une géométrie spécifique a été mise en œuvre, permettant de réaliser des essais sans onde de choc, susceptible de perturber la mesure de la résistance à l'écaillage. Cette configuration, développée et brevetée par Pascal Forquin [177], utilise des impacteurs à surface ondulée, permettant de mieux contrôler la montée progressive de l'amplitude de la contrainte de compression transmise à la céramique au niveau de la surface d'impact. De plus, une plaque intermédiaire, appelée *buffer*, est placée sur la face avant de la céramique et sert de tampon pour homogénéiser le champ de contrainte sur l'ensemble de la largeur de l'échantillon. Un schéma de cette configuration, ainsi qu'un exemple d'impacteur à surface ondulée sont donnés en Figure 95.

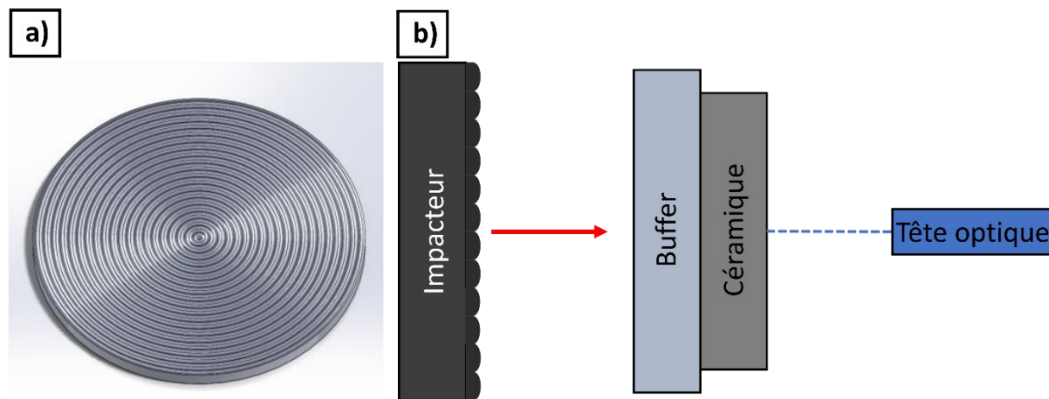


Figure 95 : Plaque impactrice à surface ondulée (a) utilisée dans les essais d'écaillage sans choc par impact de plaque dont le schéma est présenté en (b)

V.5.1. Présentation du dispositif

Dans le cadre de la détermination de la LEH et de la résistance à l'écaillage, des essais par impact de plaques ont été réalisés au sein de la plateforme ExperDyn (laboratoire 3SR). Cette plateforme est équipée d'un lanceur à gaz multi-calibre permettant la projection d'impacteurs à haute vitesse dont un schéma et des photos du dispositif sont donnés respectivement aux Figure 96 et 97.

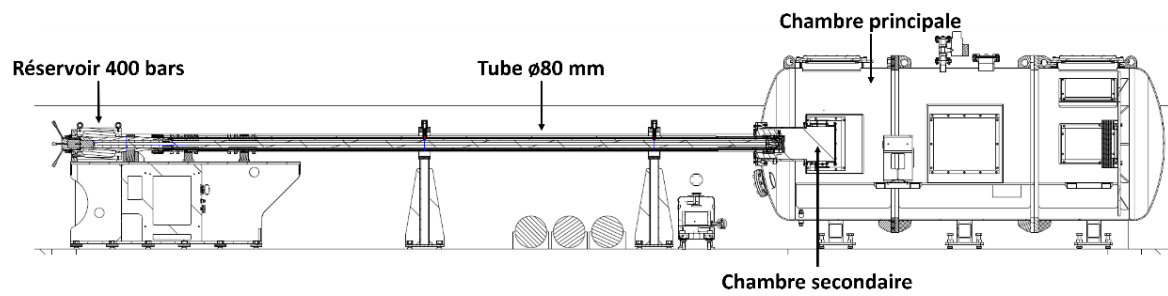


Figure 96 : Schéma du lanceur de gaz utilisé pour les essais d'impact de plaques



Figure 97 : Différentes vues du montage du lanceur à gaz

Le montage comprend un réservoir de 15 L, pouvant être chargé en azote ou en hélium, avec une pression maximale de 400 bars. Une vanne à ouverture rapide, située près du réservoir de gaz, permet de déclencher les essais. Le montage inclut un tube de 80 mm de diamètre et de 11 m de longueur, dans lequel l'impacteur (plan ou ondulé), installé dans un sabot (présenté en Figure 98), est accéléré pendant l'essai. Le tube, ainsi que la chambre secondaire où se trouve la cible, sont maintenus sous vide, entre 0,5 et 1 mbar, permettant ainsi la réalisation d'essais à très grande vitesse (jusqu'à 1100 m.s^{-1}).



Figure 98 : Impacteur composé d'un sabot et de la plaque impactrice

La vitesse en face arrière de la cible est mesurée par un système d'interférométrie laser Doppler (PDV : Photon Doppler Velocimetry), dont les têtes optiques sont positionnées derrière la cible, dans la chambre secondaire. Ce dispositif permet de mesurer des vitesses allant jusqu'à $2 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ avec une résolution temporelle d'environ 1 ns.

Pour analyser le signal fourni par le système d'interférométrie, le signal capturé, reflétant les variations de fréquence dues au déplacement de la surface arrière de la cible, est traité numériquement à l'aide de la transformation de Fourier rapide. Cette méthode permet de créer un spectrogramme $f_D(t)$, qui met en évidence les composantes de fréquence principales lors de l'acquisition. Ce spectrogramme est ensuite converti en profil de vitesse à l'aide de la relation suivante où λ_0 correspond à la longueur d'onde du laser :

$$v(t) = \frac{\lambda_0}{2} f_D(t) \quad \text{Équation V-10}$$

V.5.2. Essais d'impact de plaque sur une cible de B_{12}P_2

Des essais d'impact sur plaques ont été réalisés sur quatre échantillons denses de B_{12}P_2 de diamètre 40 mm et d'épaisseur 7mm correspondant aux échantillons frittés en section V.4. Parmi ces essais, deux ont été dédiés aux tests d'écaillage et les deux autres aux essais de compression. La nomenclature proposée pour les quatre essais est la suivante : $\text{B}_{12}\text{P}_2\text{_{MEC_1_E}}$, $\text{B}_{12}\text{P}_2\text{_{MEC_2_E}}$, $\text{B}_{12}\text{P}_2\text{_{MEC_1_C}}$, $\text{B}_{12}\text{P}_2\text{_{MEC_2_C}}$. Les deux premiers échantillons, désignés par « E », concernent les essais d'écaillage, tandis que les deux autres, désignés par « C », correspondent aux essais de compression.

Pour l'analyse de ces essais, il est essentiel de déterminer la célérité longitudinale théorique (C_L) du B_{12}P_2 , calculée à partir des modules élastiques B, E et G, du coefficient de Poisson (ν), de la masse volumique (ρ) et de la porosité (θ), en utilisant les relations suivantes [178].

$$C_{L,\text{dense}} = \sqrt{\frac{1 - \nu}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \frac{E}{\rho}} \quad \text{Équation V-11}$$

$$C_{L,\text{théorique}} = C_{L,\text{dense}} \sqrt{\left(1 - \frac{3}{4} \frac{9B^2 - 4BG + 16G^2}{G(9B + 8G)} \theta\right)(1 - \theta)} \quad \text{Équation V-12}$$

À partir des Équation V-11 et Équation V-12, les valeurs de C_L pour chaque échantillon ont été déterminées et reportées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Détermination de C_L des échantillons pour les essais d'impact de plaque à partir de E , G , B , ν et de la porosité θ mesurée par poussée d'Archimède

	E (GPa)	G (GPa)	B (GPa)	ν	$\theta(\%)$	$C_{L,théorique}$ (m/s)
B₁₂P₂_MEC_1_E	425	183	209	0,16	0,2	13178
B₁₂P₂_MEC_2_E					0,4	13152
B₁₂P₂_MEC_1_C					0,5	13139
B₁₂P₂_MEC_2_C					0,9	13088

V.5.2.1. Essais d'écaillage par impact de plaque sans choc

Pour la réalisation des essais d'écaillage, un buffer en acier de 70 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur a été collé sur la surface avant des échantillons de B₁₂P₂. L'impacteur ondulé, composé d'aluminium, a également un diamètre de 70 mm et une épaisseur de 2 mm.

Lors des essais effectués sur les échantillons B₁₂P₂_MEC_1_E et B₁₂P₂_MEC_2_E, des vitesses d'impact respectivement de 348,8 m/s et 350,8 m/s ont été atteintes. Les valeurs de résistance à l'écaillage ont été déterminées à partir des profils de vitesse obtenus, dont un exemple est présenté pour l'essai B₁₂P₂_MEC_2_E en Figure 99. Cet essai révèle la signature caractéristique de la propagation et du rebond des ondes de détente sans être perturbé par l'état de choc, permettant ainsi de mesurer ΔV_{pb} .

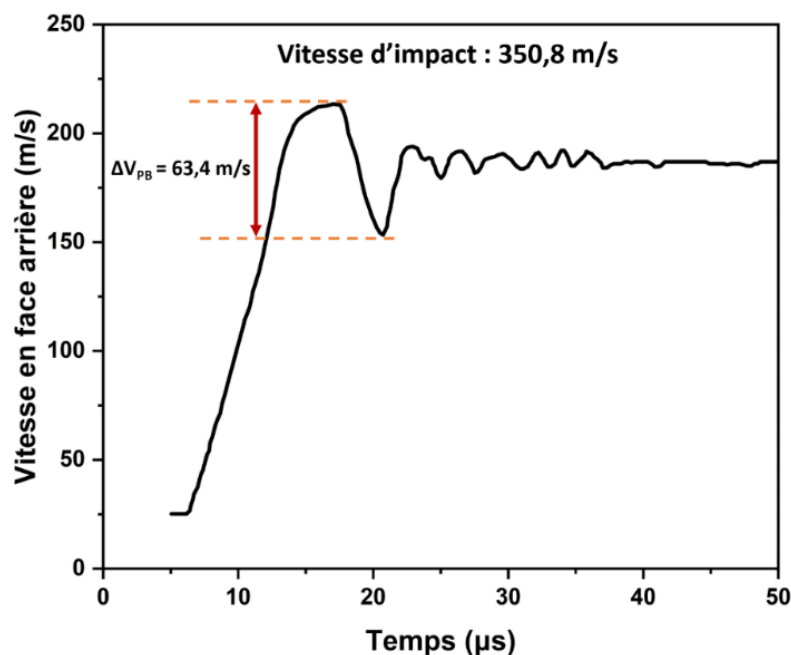


Figure 99 : Mesure de la vitesse matérielle en face arrière lors d'un essai d'écaillage sans choc sur l'échantillon B₁₂P₂_MEC_2_E avec une vitesse d'impact de 350,8 m/s

Les valeurs de vitesse d'impact, de ΔV_{pb} et de résistance à l'écaillage pour les deux essais, B₁₂P₂_MEC_1_E et B₁₂P₂_MEC_2_E, sont présentées dans le Tableau 17. Les résistances à l'écaillage, pour une vitesse d'impact d'environ 350 m/s, sont respectivement de 1,15 GPa et 1,08 GPa. Ainsi, il y a peu de différence entre les deux essais, bien que la porosité légèrement supérieure de l'échantillon B₁₂P₂_MEC_2_E semble induire une légère diminution de la résistance à l'écaillage.

En comparaison, lors d'essais similaires avec la même vitesse d'impact et la même géométrie d'impacteur sur de l'Hexoloy® (composition commerciale à base de SiC, de taille de grain d'environ 6 µm) la résistance à l'écaillage a été estimée à 573 MPa [179]. La comparaison avec d'autres matériaux va dépendre principalement de la vitesse d'impact, du matériau utilisé pour l'impacteur et si un choc est généré. Ainsi, d'autres essais complémentaires sont nécessaires pour positionner les céramiques à base de B₁₂P₂ par rapport à d'autres types de matériaux. Néanmoins, ces premiers essais montrent une plus forte résistance à l'écaillage par rapport à l'Hexoloy®.

Tableau 17 : Détermination de la résistance d'écaillage à partir de ΔV_{pb} et de la célérité longitudinale C_L sur les échantillons B₁₂P₂_MEC_1_E et B₁₂P₂_MEC_2_E

	Vitesse d'impact (m/s)	ΔV_{pb} (m/s)	C_L (m/s)	σ_{spall} (GPa)
B ₁₂ P ₂ _MEC_1_E	348,8	67	13178	1,15
B ₁₂ P ₂ _MEC_2_E	350,8	63,4	13152	1,08

V.5.2.2. Essais de compression par impact de plaque

Pour la réalisation des essais de compression, du saphir a été utilisé en tant que matériau fenêtre, avec un diamètre de 22 mm et une épaisseur de 8 mm. Un impacteur en tantale, de 70 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, a été employé. Lors des essais effectués sur les échantillons B₁₂P₂_MEC_1_C et B₁₂P₂_MEC_2_C, des vitesses d'impact respectivement de 985,8 m/s et 1002,7 m/s ont été atteintes. Les valeurs de LEH ont été obtenues à partir des profils de vitesse mesurés en face arrière de la cible, dont un exemple est montré en Figure 100 pour un essai de compression sur l'échantillon B₁₂P₂_MEC_1_C. Pour déterminer la LEH, une correction a été appliquée prenant en compte l'impédance du matériau fenêtre.

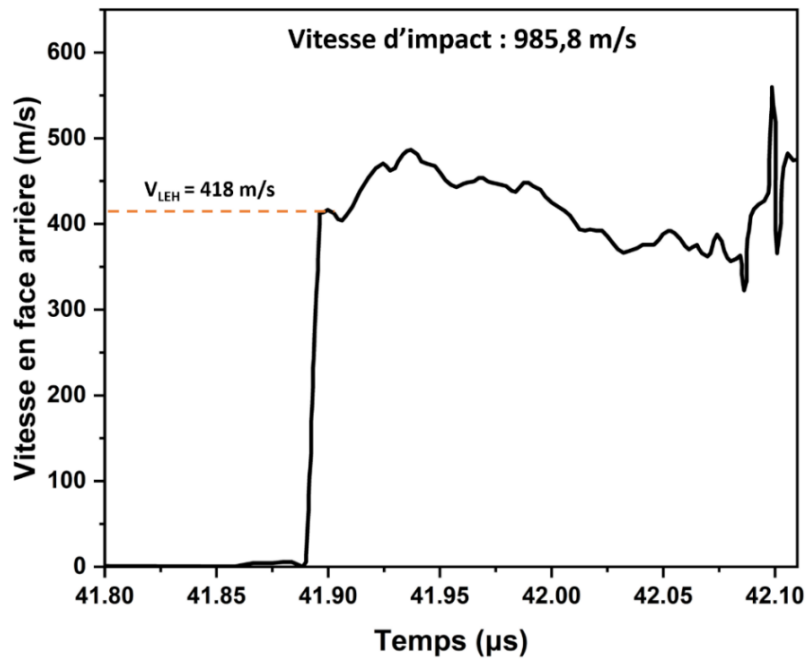


Figure 100 : Mesure de la vitesse matérielle en face arrière lors d'un essai de compression sur l'échantillon B₁₂P₂_MEC_1_C avec une vitesse d'impact de 985,8 m/s

En mesurant les V_{LEH} pour les deux essais réalisés sur les échantillons B₁₂P₂_MEC_1_C et B₁₂P₂_MEC_2_C, les valeurs de LEH ont été déterminées et ont été reportées dans le Tableau 18. Les résultats obtenus sont respectivement de 16,7 GPa et 15,7 GPa. D'après plusieurs études [180,181], la vitesse d'impact a peu d'influence sur le LEH, ce qui indique que les valeurs mesurées dépendent principalement des propriétés intrinsèques du matériau et de sa microstructure. La différence de porosité entre l'échantillon B₁₂P₂_MEC_2_C et B₁₂P₂_MEC_1_C (respectivement 0,9 % contre 0,5 %) pourrait expliquer celle observée entre les deux valeurs de LEH.

Tableau 18 : Détermination de la LEH à partir de la vitesse V_{LEH} et des impédances mécaniques du B₁₂P₂ et du saphir, après un essai de compression sur les échantillons B₁₂P₂_MEC_1_E et B₁₂P₂_MEC_2_E

	Vitesse d'impact (m/s)	V_{LEH} (m/s)	C_L (m/s)	LEH (GPa)
B₁₂P₂_MEC_1_C	985,8	418	13139	16,7
B₁₂P₂_MEC_2_C	1002,7	393	13088	15,7

Toutefois, les valeurs de LEH obtenues pour les céramiques de B₁₂P₂ sont particulièrement élevées, notamment en comparaison avec d'autres céramiques. La Figure 101 illustre cette comparaison en présentant les valeurs de LEH mesurées pour les céramiques de B₁₂P₂ par rapport à d'autres familles de céramiques telles que BeO, TiB₂, Al₂O₃, SiC et B₄C. Parmi celles mesurées, la LEH des céramiques de B₁₂P₂ se situe dans les gammes

les plus élevées, rejoignant ainsi celle des matériaux à base de B_4C , reconnus pour leur haute valeur de LEH.

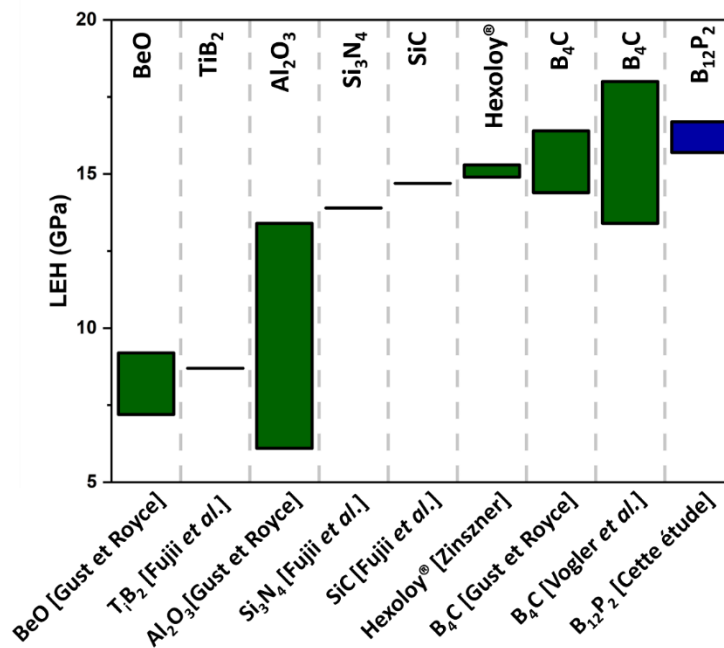


Figure 101 : Comparaison des valeurs de LEH de différentes céramiques [94,180,182,183]

V.5.2.3. Bilan des essais par impact de plaque et conclusion sur les premières estimations des performances balistiques

Les essais par impact de plaque d'écaillage ou de compression ont permis d'estimer la résistance à l'écaillage (pour les conditions opératoires) et la LEH d'échantillons de $B_{12}P_2$ frittés par SPS à partir de poudres issues de mécanosynthèse. Les valeurs obtenues, que ce soit la résistance à l'écaillage ou la LEH, sont particulièrement élevées en particulier en comparaison avec d'autres céramiques. Les valeurs obtenues dépendent à la fois des propriétés intrinsèques du matériau, mais aussi de sa microstructure (e.g. taille de grain, présence de défauts et porosité).

La compréhension des mécanismes menant à la déformation plastique au-delà de la LEH reste complexe et souvent encore à l'état d'hypothèses. Parmi les phénomènes proposés sur différentes céramiques, la LEH a souvent été attribuée à la génération et propagation de microfissures, de déformation plastique ou encore de changement de phases [184–188]. Pour étudier le ou les phénomènes gouvernant la LEH, des études consistent à caractériser les débris après les essais dynamiques. L'analyse de la microstructure peut permettre l'identification de nouvelles phases induites lors du choc, la présence de fissures et/ou la présence de défauts tels que des dislocations et des macles [187,188].

Une étude réalisée par Chen *et al.* [187] sur des échantillons d'alumine, accompagnée d'observations MET avant et après la LEH, a montré que, pour des chargements de contrainte inférieurs à la LEH, la rupture du matériau se produit principalement au niveau des joints de grains, où peu de déformation plastique est observée, telle que la présence de dislocations ou de macles. En revanche, lorsque la LEH est dépassée, une formation rapide de macles est constatée, entraînant la rupture du matériau à l'intérieur des grains, au niveau des plans de macles. La formation de ces macles résulterait d'un mouvement intense de dislocations qui, sous de très hauts taux de déformation, s'arrête brusquement, conduisant à la formation immédiate d'une macle [189]. Dans ce cas, le principal mécanisme de déformation plastique évolue vers un passage du mode de rupture intergranulaire au clivage transgranulaire, où les interfaces de maclage agissent comme des plans de clivage préférentiels. La LEH est donc ici gouvernée par des mécanismes de micro-plasticité induits par la formation rapide de macles.

Lors des essais d'impact de plaques sur des échantillons de $B_{12}P_2$, les débris n'ont pas pu être récupérés en raison de l'éclatement complet des échantillons et au regard de la configuration géométrique du système (absence de sarcophage), rendant impossible la collecte de fragments. Cependant, les observations de la microstructure de la poudre initiale et des massifs après frittage révèlent la présence de défauts susceptibles d'influencer les mécanismes de micro-plasticité. Les observations MET de la poudre initiale de $B_{12}P_2$ ont montré une forte densité de nanotwinning. Après frittage, il a été constaté que l'épaisseur des macles semble augmenter avec le déplacement des joints de macles. Bien que ces macles participent à la déformation plastique, elles limitent également l'activité des dislocations, qui sont souvent les principaux vecteurs de cette déformation. En restreignant le mouvement des dislocations sous des taux de déformation élevés, la formation de nouvelles macles pourrait être inhibée ou nécessiter une contrainte plus élevée, ce qui pourrait expliquer une LEH élevée. Dans ce contexte, la LEH pourrait être associée à une fracturation transgranulaire par clivage où l'interaction entre dislocation et macle joue un rôle prédominant.

Pour conclure, l'étude actuelle démontre qu'une microstructure fine, avec des grains d'environ 1 μm , une faible porosité (<1 %), une forte dureté (> 35 GPa) et une forte ténacité ($\approx 2 \text{ MPa.m}^{0.5}$) permet d'atteindre de très hautes valeurs de résistance à l'écaillage et de LEH. Concernant les performances balistiques, la LEH mesurée de céramiques de $B_{12}P_2$ est caractéristique d'un matériau à haute capacité de résistance lors de la première phase d'un impact balistique, correspondant à la compression triaxiale du matériau. De plus, $B_{12}P_2$ présente une résistance significative à l'écaillage, ce qui contribue à réduire ce phénomène et, par conséquent, à limiter l'éjection et la fragmentation du matériau sous des impacts à haute vitesse. Bien que la détermination de la LEH et la résistance à l'écaillage ne constituent

qu'une première évaluation des performances balistiques, elles constituent de bons indicateurs du potentiel de protection balistique de céramiques à base de $B_{12}P_2$.

V.6. Conclusion du chapitre V

Ce chapitre a reposé sur trois études parfaitement complémentaires : i) la modélisation numérique thermoélectrique du frittage SPS pour des échantillons de $B_{12}P_2$ dans l'optique de la mise à l'échelle du procédé pour la production de pièces de plus grandes dimensions ; ii) le frittage SPS d'échantillons de $B_{12}P_2$ synthétisés par SHS et mécanosynthèse à partir d'un cycle optimisé *via* la simulation numérique de pièces de grandes dimensions (diamètre = 40 mm) ; iii), l'évaluation de la LEH et de la résistance à l'écaillage lors d'essais d'impact de plaques.

Lors de la première étape, un modèle numérique reposant sur l'utilisation du logiciel COMSOL® Multiphysics a été optimisé afin de déterminer les conditions optimales pour le frittage SPS des échantillons de $B_{12}P_2$. Cette étude repose sur des données préliminaires obtenues avec des échantillons de 20 mm de diamètre, et visait à optimiser le couple température-temps de palier pour obtenir des échantillons de 40 mm de diamètre avec une densification complète (densité relative supérieure à 99 %, porosité inférieure à 1 %). En s'appuyant sur les informations disponibles dans la littérature sur la phase $B_{12}P_2$ et les résultats expérimentaux d'un essai SPS instrumenté, un cycle de frittage incluant un palier isotherme de 10 minutes à 1680 °C a été proposé.

La deuxième étape de cette étude consistait à appliquer ce cycle de frittage optimisé à des échantillons obtenus par mécanosynthèse. Pour des raisons techniques, le palier isotherme a été limité à 5 minutes. Sur la base notamment des courbes de densification, il a été démontré que le cycle thermique ainsi appliqué permettait de produire des pièces totalement densifiées (densité relative > 99 %).

Enfin, dans une dernière étape, des essais d'impact sur des plaques, incluant des tests de compression et d'écaillage, ont été réalisés à partir d'échantillons denses de mécanosynthèse de diamètre 40 mm. Ces essais ont permis d'évaluer la LEH et la résistance à l'écaillage du $B_{12}P_2$. Les résultats obtenus présentent des valeurs relativement élevées, comparés à ceux d'autres céramiques, confirmant le fort potentiel de céramiques de $B_{12}P_2$ en matière de performances balistiques.

Conclusion générale et perspectives

Lors de ces travaux de thèse, une étude approfondie du système bore-phosphore a été menée avec notamment deux axes principaux d'investigation : i) la compréhension de la stabilité thermique des phases BP et $B_{12}P_2$, *via* une investigation des mécanismes de la décomposition thermique de la phase la moins réfractaire à savoir BP; ii) sur la base d'une modélisation analytique du procédé SPS, l'élaboration d'échantillons denses à microstructure contrôlée pour des applications spécifiques, notamment balistiques.

Après une première étape de caractérisation des poudres submicroniques de BP et de $B_{12}P_2$, synthétisées en amont par les voies SHS et de mécanosynthèse, une étude de la stabilité thermique de la phase BP a permis de clarifier les mécanismes de décomposition menant à la formation de $B_{12}P_2$. L'étude cinétique de cette déstabilisation thermique, en adéquation avec les observations et données expérimentales, a confirmé que ce processus suit un modèle de cœur rétrécissant, impliquant une germination rapide suivie d'une croissance anisotrope limitée par des réactions d'interface. Par ailleurs, l'hypothèse de phases intermédiaires sous-stœchiométriques, telles que BP_{1-x} , a ouvert des pistes d'interprétation des étapes transitoires entre les phases réactante (BP) et produite ($B_{12}P_2$).

L'étude de l'aptitude au frittage des poudres de $B_{12}P_2$ a mis en évidence les conditions expérimentales optimales pour atteindre une densification complète. En particulier, une approche expérimentale du frittage SPS de ces poudres, matérialisée par l'acquisition de données sur l'évolution des microstructures et des cinétiques de densification, a permis d'identifier les mécanismes de densification dominants et de souligner le rôle de la diffusion de matière par des phénomènes de micro-plasticité. Cette micro-plasticité est étroitement liée à l'apparition et à l'évolution de défauts tels que les macles et les fautes d'empilement, qui influencent significativement le processus de densification. Ces connaissances ont été mobilisées pour la mise à l'échelle des échantillons notamment dans le cadre de la production de pièces denses de 40 mm de diamètre. Ces pièces ont été frittées selon un cycle optimisé, déterminé à partir de simulations électrothermiques du frittage SPS. Les frittés ainsi obtenus présentent une porosité inférieure à 1 % ce qui démontre l'intérêt et la robustesse de cette approche pour la réalisation de pièces aux dimensions accrues.

Les caractérisations mécaniques statiques et dynamiques, incluant des essais d'impact de plaques, ont confirmé les bonnes performances de ces céramiques en tant que protection balistique, avec une grande dureté, une bonne ténacité, une forte LEH et une résistance élevée à l'écaillage.

Ainsi, ces travaux ont permis d'approfondir la compréhension du système bore-phosphore, en particulier concernant la stabilité thermique des phases BP et $B_{12}P_2$ ainsi que leurs propriétés structurales et mécaniques. Par ailleurs, les solutions élaborées pour densifier ces céramiques ouvrent la voie à leur mise en œuvre pour des applications spécifiques. Ces résultats posent les bases d'études futures, tout en élargissant les perspectives d'utilisation des matériaux du système bore-phosphore pour différents domaines.

Pour approfondir ces travaux de thèse, d'autres études pourraient être menées et ouvrent la voie à différentes perspectives :

- du point de vue de la décomposition thermique de la phase BP, les résultats suggèrent la formation de composés intermédiaires, notamment observables en RMN du bore et du phosphore. Afin d'approfondir la compréhension du système bore-phosphore, une étude complémentaire pourrait être menée pour analyser plus précisément la nature et la structure de ces composés. Par exemple, des calculs DFT sur les spectres RMN pourraient permettre d'établir leurs compositions. Ces données pourraient ensuite être utilisées pour élaborer le diagramme de phase du système bore-phosphore, en recourant notamment à la méthode de calcul CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). De plus, pour compléter la description de la décomposition, il serait pertinent d'étudier l'évolution du degré d'avancement sur un plus grand nombre d'isothermes, afin de consolider le modèle cinétique précédemment établi.
- Du point de vue du frittage, une des étapes clés a consisté à densifier des échantillons tout en analysant l'évolution de leur microstructure et des mécanismes de frittage. Cela a permis de comparer l'aptitude au frittage de deux types de poudres : l'une issue de mécanosynthèse et l'autre de SHS. Bien que des échantillons denses aient été obtenus, plusieurs facteurs restent encore à optimiser. Cela inclut notamment l'ajustement des paramètres de frittage, tels que le temps de palier, les rampes de température et la charge appliquée. Ces paramètres ont été fixés arbitrairement après les premiers essais de frittage, en raison de la quantité limitée de poudre disponible et afin de restreindre le nombre d'essais. Il serait également pertinent d'envisager l'utilisation de dopants pour réduire la température de frittage. Enfin, l'amélioration de l'état granulaire initial pourrait être une voie d'optimisation. Par exemple, l'étape de broyage pourrait être ajustée pour obtenir un meilleur contrôle de la distribution granulométrique influant directement sur le frittage.

- Concernant la description des mécanismes de frittage de $B_{12}P_2$, l'étude s'est concentrée exclusivement sur des échantillons issus de mécanosynthèse. Une des perspectives consistera à étendre cette démarche aux échantillons élaborés à partir de poudre issue de SHS. Cela permettra de compléter la comparaison de l'aptitude au frittage entre les deux types de poudres.
- En dernier lieu, pour compléter la description des performances balistiques, d'autres types d'essais mécaniques pourraient être envisagés. Parmi les possibilités, des essais complémentaires d'impact de plaques pourraient être réalisés, notamment pour effectuer des analyses lagrangiennes permettant de déterminer la réponse du matériau sur l'ensemble du trajet de chargement. Des essais utilisant un sarcophage pourraient également être envisagés, afin de récupérer des fragments et d'analyser leur microstructure après impact. Par ailleurs, des essais balistiques, par exemple sur bancs de tir en configuration DOP, permettraient d'évaluer le comportement du matériau dans des conditions représentatives d'un impact réel. L'élargissement de l'étude à des échantillons de formes variées, telles que des carreaux ou des losanges, ouvrirait la voie à l'exploration d'autres configurations. Enfin, le frittage d'échantillons de plus grandes dimensions constitue également une perspective intéressante en vue d'une évaluation plus proche des conditions d'application.

Annexe 1 : Techniques de caractérisations

Annexe 1.1. Diffraction des rayons X et affinement Rietveld

Pour l'identification des phases cristallines sur poudres ou massif, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance Serie II (Bruker, Allemagne) avec une anticathode en cuivre $K_{\alpha 1,2}$ ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$). Un détecteur linéaire LynxEye XE-Test est utilisé pour éviter l'emploi d'un filtre Ni K_{β} . Le diffractomètre repose sur une géométrie de type Bragg-Brentano θ - θ sur une plage angulaire d'acquisition de 20 à 90°. Le temps par pas et la taille du pas sont respectivement fixés à 0,7 s et 0,014°. La base de données Powder Diffraction File™ (PDF®) a été utilisée pour l'identification des phases. Pour quantifier les proportions massiques des phases, un affinement de Rietveld a été réalisé. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir des données de structure cristallographique fournies par les fiches PDF®, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé corresponde le plus fidèlement possible au diffractogramme mesuré. L'affinement a été effectué selon la méthode proposée par Rietveld [190], qui optimise les paramètres caractéristiques d'un diffractogramme RX par la méthode des moindres carrés. Les paramètres peuvent être divisés en deux groupes : les paramètres de profil et les paramètres de structure. Les paramètres de profil décrivent la forme des raies de diffraction. En utilisant une combinaison linéaire de fonctions gaussienne et lorentzienne, caractérisée par une largeur à mi-hauteur H , il est possible de simuler la forme des pics. Pour exprimer la dépendance de l'angle de diffraction θ sur la largeur à mi-hauteur, Caglioti *et al.* [191] ont proposé l'équation suivante :

$$H^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$$

où U , V et W sont les paramètres de mi-hauteurs, également appelés paramètres de Caglioti

Les paramètres de Caglioti, ainsi que les paramètres de maille, la position et l'asymétrie des pics, l'orientation préférentielle de l'échantillon, sont utilisés pour constituer les paramètres de profil. Les paramètres de structure sont définis pour caractériser une maille unitaire, en prenant en compte les positions atomiques, le taux d'occupation, les facteurs d'agitation thermiques, les déplacements atomiques (x , y et z) ainsi qu'un facteur d'échelle pour ajuster les intensités simulées aux intensités mesurées. L'ensemble de ces paramètres est compilé dans un fichier texte .pcr, afin de conduire l'affinement avec le logiciel Fullprof [192]. Après simulation et optimisation des paramètres, la fraction massique de chaque phase est estimée.

Dans le cadre de ces travaux, cinq phases cristallines ont été identifiées par diffraction des rayons X et leurs fiches PDF® sont les suivantes : BP (00-011-0119), B₁₂P₂ (00-048-1166), BPO₄ (00-034-0132), H₃BO₃ (00-030-0620) et du carbone graphite (00-026-1077).

Annexe 1.2. Pycnométrie hélium

Les masses volumiques des poudres ont été mesurées par pycnométrie à l'hélium à l'aide d'un pycnomètre de la série Accupyc II 1340 (Micromeritics, USA), en utilisant des cellules de volume 1 cm³. Les analyses ont été effectuées sous pression d'hélium, avec la réalisation d'une dizaine de cycles.

Annexe 1.3. Microscopie électronique à balayage et à transmission

La microstructure des frittés et l'analyse morphologique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Quanta™ 450 FEG (FEI, États-Unis), permettant une haute résolution à de forts grossissements (x5000, x10000, x15000). Pour atteindre une résolution nanométrique et identifier les phases à l'échelle nanométrique et sub-micronique, de la microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée, couplée à de la diffraction d'électrons en aire sélectionnée (SAED : *Selected Area Electron Diffraction*), à l'aide d'un microscope JEM-2100F (JEOL, Japon) équipé d'un canon à émission par effet de champ opérant à 200 kV.

Pour la réalisation d'essais en MET *in situ* en température (jusqu'à 1200 °C) et pour l'analyse de composition à l'échelle nanométrique, un microscope JEM-ARM200F Cold FEG opérant à 80 kV, équipé d'un double correcteur (MET et STEM – HAADF : *Scanning Transmission Electron Microscopy - High-Angle Annular Dark-Field*) et couplé à un spectromètre en perte d'énergie (EELS : *Electron energy loss spectroscopy*).

Annexe 1.4. Analyse d'images

Annexe 1.4.1.1 Indexation des clichés SAED

Pour analyser les clichés SAED, deux types de motifs de diffraction peuvent apparaître, en fonction de la nature de l'échantillon observé, qu'il soit polycristallin ou monocristallin. Dans le cas d'un échantillon polycristallin, le cliché de diffraction se caractérise par des cercles concentriques, chaque cercle représentant une famille de plans (hkl). En revanche, pour un échantillon monocristallin, le cliché se traduit par un motif de points discrets, où chaque point correspond à la diffraction d'un plan spécifique hkl.

Pour déterminer les distances entre deux points discrets ou le diamètre d'un cercle concentrique, les mesures ont été effectuées à l'aide du logiciel ImageJ (*National Institute of*

Mental Health, USA). La distance d_{hkl} peut être obtenue en prenant la moitié de la distance inverse mesurée entre deux points ou en mesurant le diamètre d'un cercle. En utilisant les fiches PDF® associées aux phases suspectées d'être présentes, il est ainsi possible d'identifier les plans hkl à partir des distances d_{hkl} mesurées.

Annexe 1.4.1.2 Détermination de la taille des grains

Pour déterminer la taille des grains à partir de clichés de MEB ou de MET, le logiciel ImageJ permet de calculer leur surface par détournage polygonal. Étant donné que la forme des grains varie au sein d'un même échantillon, il est nécessaire d'estimer leur taille en utilisant des diamètres équivalents. Pour cela, chaque grain peut être considéré comme une sphère, dont la surface est équivalente à celle d'un cercle ayant la même aire que celle mesurée.

Ainsi, en mesurant l'aire A d'un grain, il est possible de déterminer le diamètre de surface équivalent d_s par la formule suivante :

$$d_s = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}}$$

Pour établir une distribution granulométrique représentative des échantillons, un minimum de 150 grains a été sélectionné par échantillon. Les incertitudes sur les estimations des diamètres moyens ont été calculées en utilisant un intervalle de confiance de 95 % et un coefficient de Student égal à 1,645.

Dans le chapitre IV, la taille moyenne des grains sera déterminée à partir d'échantillons frittés dont la surface a été polie « miroir ». La surface mesurée correspond à une coupe des grains, reflétant une orientation spécifique qui n'est pas nécessairement la plus étendue. Pour estimer correctement la taille des grains, un coefficient correctif doit être appliqué afin de tenir compte de leur orientation.

Une étude menée par Mendelson [193] propose un coefficient correctif de 1,56, basé sur une modélisation des grains sous forme tétradécaédrique, une géométrie qui correspond également à celle observée pour les grains de $B_{12}P_2$. Ce coefficient sera donc utilisé pour estimer la taille moyenne des grains des échantillons frittés.

Annexe 1.5. Poussée d'Archimède : Détermination des densités relatives

La poussée d'Archimède (ou poussée hydrostatique) est une méthode utilisée pour mesurer la masse volumique apparente d'un matériau, dans le but de déterminer la densité relative, laquelle est le rapport entre la masse volumique apparente et la masse volumique

théorique. Pour calculer la masse volumique apparente, trois masses doivent être déterminées : la masse sèche ($M_{\text{sèche}}$), la masse imbibée (M_{imb}) et la masse immergée (M_{imm}).

$$\rho_{\text{app}} = \frac{M_{\text{sèche}}}{M_{\text{imb}} - M_{\text{imm}}} \cdot \rho_{\text{liq}}$$

Pour mesurer ces masses, les échantillons massifs sont d'abord placés dans une étuve à 100°C pendant environ 12 heures. Ensuite, les échantillons sont pesés pour obtenir la masse sèche avant d'être placés dans un cristalliseur. De l'éthanol à 96 % est versé dans le récipient pour immerger les matériaux, et le cristalliseur est mis sous vide pendant 30 à 40 minutes afin que l'éthanol puisse remplir les pores. Les massifs sont ensuite pesés dans l'éthanol, fournissant la masse immergée, puis sont pesés à nouveau hors éthanol pour obtenir la masse imbibée. La porosité ouverte du matériau peut ensuite être déduite des trois masses déterminées selon la formule suivante :

$$P = \frac{M_{\text{imb}} - M_{\text{sèche}}}{M_{\text{imb}} - M_{\text{imm}}} \cdot 100$$

Annexe 2 : Essais de frittage SPS de diamètre 40 mm à partir d'une poudre de SHS

Pour les essais de frittage de poudre SHS en diamètre 40 mm, une poudre issue d'une synthèse ultérieure au lot de référence $B_{12}P_2$ _SHS a été utilisée. L'analyse de sa composition, réalisée par affinement Rietveld (Figure 102) a révélé des différences significatives par rapport au lot de référence. En particulier, cette nouvelle poudre présente des teneurs nettement plus élevées en BP (5,6 %m) et en BPO_4 (1,1 %m), contre respectivement 2,2 %m et 0,5 %m pour le lot initial.

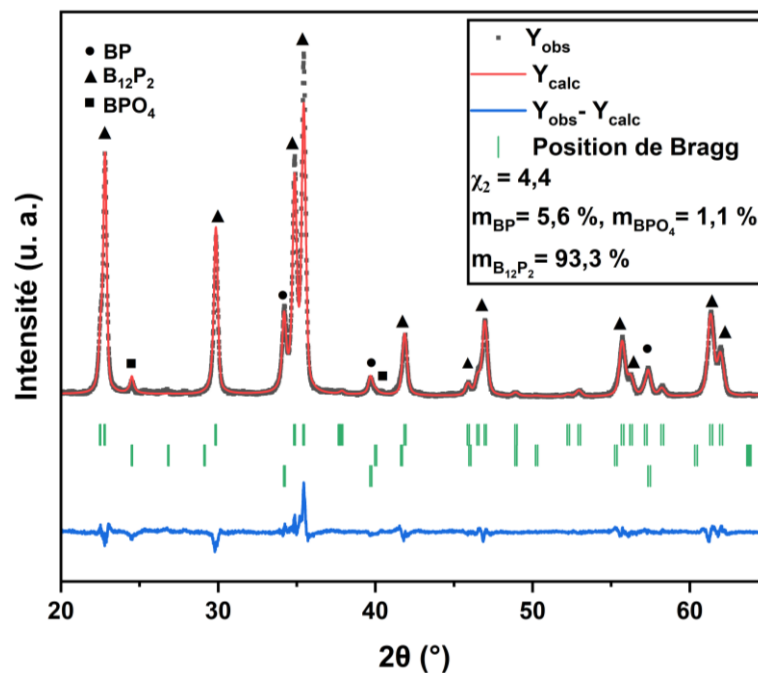


Figure 102 : Diffractogramme des RX du lot de poudre SHS utilisé pour les essais de frittage en diamètre 40 mm.

Le frittage de cette poudre pour des échantillons de 40 mm de diamètre, réalisé selon le cycle thermique présenté en Figure 90, n'a pas permis d'atteindre une densification complète, contrairement aux essais sur poudre de mécanosynthèse. En moyenne, la densité relative obtenue est de $73,9 \pm 3,8$ %. Pour comprendre les raisons menant à une densification incomplète, une analyse des courbes de frittage (Figure 103) a été réalisée.

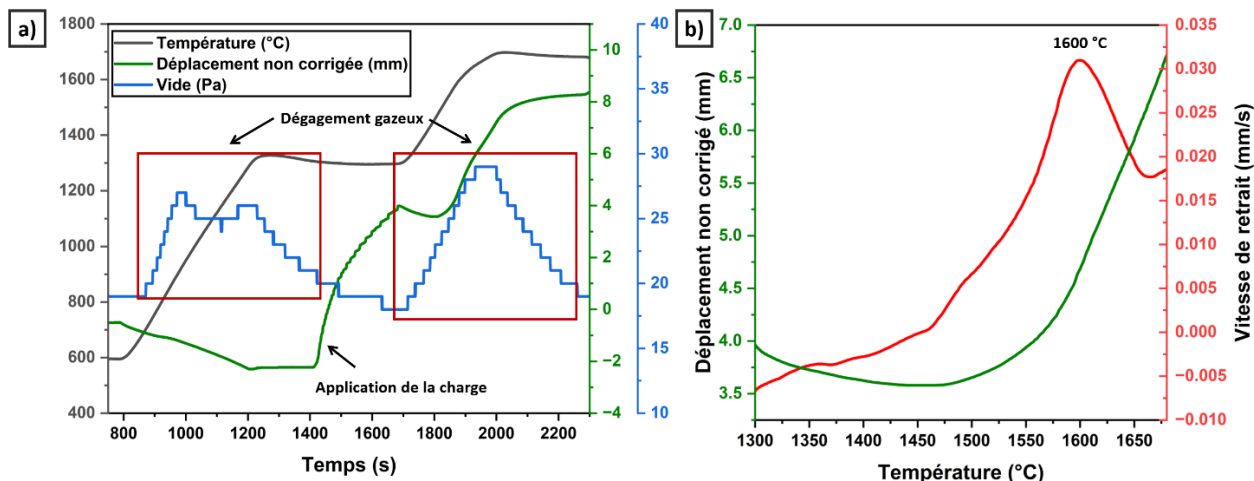


Figure 103 : Courbes de frittage pour un essai SPS à partir de la poudre $B_{12}P_2_SHS$ pour une géométrie de 40 mm avec une température de frittage imposée de 1680 °C. a) Évolution de la température, du vide et du déplacement. b) Évolution du déplacement et de la vitesse de retrait sur la partie anisotherme du frittage

La Figure 103a montre l'évolution du déplacement et du niveau de vide dans la chambre au cours du cycle thermique. Une augmentation de la pression est observée avant et pendant le palier intermédiaire, attribuable au dégagement gazeux des impuretés, et cette hausse est plus marquée que lors d'un essai de mécanosynthèse. La baisse de la pression pendant le palier intermédiaire suggère que l'élimination d'une partie des impuretés a été efficace. Cependant, entre 1300 °C et 1680 °C, une forte augmentation de la pression se produit, atteignant un pic au début du palier de frittage. Cette montée rapide de la pression ne peut être expliquée uniquement par l'effet de l'outillage, ce qui indique un dégagement gazeux provenant de l'échantillon.

La Figure 103b présente la vitesse de densification au cours du cycle thermique. Deux observations peuvent être faites : i) un comportement différent de celui observé pour un diamètre de 20 mm ; ii) l'apparition d'un second maximum à une température plus élevée. En comparaison avec un essai de diamètre 20 mm utilisant une poudre similaire, une densité relative d'environ 71,5 % a été atteinte pour une température de consigne de 1600°C. Deux hypothèses peuvent donc expliquer ce problème de densification :

- Des impuretés sont présentes en plus grand nombre dans la poudre SHS utilisée pour les essais de 40 mm par rapport ceux de 20 mm entraînant une mauvaise élimination des résidus gazeux
- La température ressentie ne serait pas suffisante pour entraîner une densification complète

Pour expliquer cette différence par rapport aux essais de mécanosynthèse, il est nécessaire de considérer la composition des poudres initiales. La préparation d'un échantillon

de plus grande dimension (40 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur) requiert environ 24 g de poudre, contre seulement 3 g pour un échantillon de 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, ce qui correspond à une augmentation par un facteur de huit de la quantité de matière. Par conséquent, la quantité d'impuretés est nettement plus importante dans l'échantillon plus volumineux, et ces impuretés sont réparties dans un volume plus grand.

Bien que le palier intermédiaire permette l'élimination partielle des impuretés, probablement celles situées près de la surface, le dégagement gazeux observé lors de la montée en température jusqu'au palier de frittage pourrait être associé à la libération d'impuretés plus profondément localisées dans l'échantillon. Ce dégagement gazeux, intervenant pendant le frittage, peut provoquer un piégeage des phases gazeuses, une augmentation de la porosité et ralentir le processus de densification.

L'analyse des courbes de frittage, en particulier la vitesse de retrait (Figure 103b), montre un pic juste avant le palier, indiquant que la température atteinte est suffisante pour initier la densification. Cependant, le déplacement continu pendant le palier de frittage suggère que la densification se poursuit, mais que les mécanismes actifs à cette température ne sont pas assez rapides ou ne sont pas maintenus suffisamment longtemps pour atteindre une densité optimale sur la durée de maintien choisie.

Ainsi, plusieurs facteurs peuvent expliquer les faibles valeurs de densité relative : un dégagement gazeux beaucoup plus important que pour un échantillon de 20 mm de diamètre, ainsi qu'une durée de palier trop courte pour permettre une densification complète.

Références bibliographiques

- [1] H. Moissan, Étude des phosphoiodures de bore, C. R. Acad. Sci. 113 (1891) 624–627.
- [2] H. Moissan, Préparation et propriétés des phosphures de bore, C. R. Acad. Sci. 113 (1891) 726–729.
- [3] A. Besson, Sur les phosphures de bore, C. R. Acad. Sci. 113 (1891) 772–773.
- [4] A. Besson, Combinaison du bromure de bore avec l'hydrogène phosphoré. Phosphure de bore., C. R. Acad. Sci. 113 (1891) 78–80.
- [5] P. Popper, T.A. Ingles, Boron Phosphide, a III-V Compound of Zinc-Blende Structure, Nature 179 (1957) 1075. <https://doi.org/10.1038/1791075a0>.
- [6] J.A. Perri, S. La Placa, B. Post, New group III-group V compounds: BP and BAs, Acta Crystallogr. 11 (1958) 310–310. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000827>.
- [7] B. Kulnitskiy, V. Blank, T. Gordeeva, V. Mukhanov, V. Solozhenko, TEM study of boron phosphide: Discovery of rhombohedral BP, (2021). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-qkn56>.
- [8] V.L. Solozhenko, S.F. Matar, Polymorphism of boron phosphide: Theoretical and experimental assessments, (2022). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-kmh23>.
- [9] F.V. Williams, R.A. Ruehrwein, The Preparation and Properties of Boron Phosphides and Arsenides¹, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1330–1332. <https://doi.org/10.1021/ja01491a014>.
- [10] V.I. Matkovich, Unit cell, space group and composition of a lower boron phosphide, Acta Crystallogr. 14 (1961) 93–93. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61000425>.
- [11] L.H. Spinar, C.C. Wang, The crystal structure of tridecaboron diphosphide, Acta Crystallogr. 15 (1962) 1048–1049. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62002704>.
- [12] M. Takigawa, M. Hirayama, K. Shohno, Hetero-Epitaxial Growth of Lower Boron Phosphide on Silicon Substrate Using PH₃-B₂H₆-H₂ System, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1504. <https://doi.org/10.1143/JJAP.12.1504>.
- [13] J. Economy, V.I. Matkovich, R.F. Giese, Crystal chemistry of alpha-boron derivatives, Z. Krist. - New Cryst. Struct. 122 (1965) 248–258. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.122.3-4.248>.
- [14] R.A. Burmeister Jr, P.E. Greene, Synthesis and crystal growth of B₆P, (1967) 408–412.
- [15] E. Amberger, P.A. Rauh, Struktur des borreichen Borphosphids, Acta Crystallogr. B 30 (1974) 2549–2553. <https://doi.org/10.1107/S0567740874007576>.
- [16] Z. Liu, J. Kawamura, M. Nagasono, K. Maeda, J. Kawai, Determination of the structure of boron subphosphide by P K β X-ray fluorescence spectra, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 135 (2004) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.001>.
- [17] M.E. Schlesinger, The Thermodynamic Properties of Phosphorus and Solid Binary Phosphides, Chem. Rev. 102 (2002) 4267–4302. <https://doi.org/10.1021/cr000039m>.
- [18] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier, 2012.
- [19] M. Arita, M. Watanabe, Equilibrium Constant of Gaseous Reaction 2P₂=P₄ and Vapor Pressure of Liquid Phosphorus, Trans. Jpn. Inst. Met. 26 (1985) 175–182. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26.175>.
- [20] H. Bock, H. Mueller, Gas-phase reactions. 44. The phosphorus P₄ .dblarw. 2P₂ equilibrium visualized, Inorg. Chem. 23 (1984) 4365–4368. <https://doi.org/10.1021/ic00193a051>.

- [21] A.S. Alikhanyan, A.V. Steblevskii, Y.K. Grinberg, V.I. Gorgoraki, Mass-spectrometric Investigation of the Vaporisation of Boron Phosphide, *Russ J Inorg Chem* 49 (1975) 1846–1848.
- [22] JANAF, Thermochemical Tables, (1985).
- [23] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer, Berlin, Heidelberg, 1977. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02293-1>.
- [24] Y. Kumashiro, T. Mitsuhashi, S. Okaya, F. Muta, T. Koshiro, Y. Takahashi, M. Mirabayashi, Thermal conductivity of a boron phosphide single-crystal wafer up to high temperature, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2147–2148. <https://doi.org/10.1063/1.342867>.
- [25] E.M. Kelder, P.J. van der Put, J. Schoonman, Thermochemical data of boron subphosphide, *Thermochim. Acta* 306 (1997) 105–108. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00308-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00308-0).
- [26] Y. Kumashiro, T. Yokoyama, K. Sato, Y. Ando, S. Nagatani, K. Kajiyama, Electrical and Thermal Properties of B₁₂P₂ Wafers, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 33–38. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8807>.
- [27] R.C. Vickery, Synthesis of Boron Phosphide and Nitride, *Nature* 184 (1959) 268–268. <https://doi.org/10.1038/184268a0>.
- [28] T.L. Chu, J.M. Jackson, A.E. Hyslop, S.C. Chu, Crystals and Epitaxial Layers of Boron Phosphide, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 420–424. <https://doi.org/10.1063/1.1659614>.
- [29] K. Shohno, M. Takigawa, T. Nakada, Epitaxial growth of BP compounds on Si substrates using the B₂H₆-PH₃-H₂ system, *J. Cryst. Growth* 24–25 (1974) 193–196. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90303-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90303-0).
- [30] T. Nishinaga, H. Ogawa, H. Watanabe, T. Arizumi, Vapor growth of boron monophosphide using open and closed tube processes, *J. Cryst. Growth* 13–14 (1972) 346–349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90182-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90182-0).
- [31] T. Udagawa, G. Shimaoka, Heteroepitaxial Growth of Boronphosphide III-V Semiconductor on Silicon by Organometallic Chemical Vapor Deposition, *J. Ceram. Process. Res.* 4 (2003) 80–83.
- [32] M. Odawara, T. Udagawa, G. Shimaoka, Organometallic Chemical Vapor Deposition Growth of Heterostructure of Wide Band Gap and Transparent Boron Phosphide on Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 681. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.681>.
- [33] Y. Kumashiro, T. Yokoyama, T. Sakamoto, T. Fujita, Preparation and Electrical Properties of Boron and Boron Phosphide Films Obtained by Gas Source Molecular Beam Deposition, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 269–272. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7454>.
- [34] P. Yang, T.L. Aselage, Synthesis and cell refinement for icosahedral boron phosphide B₁₂P₂, *Powder Diffr.* 10 (1995) 263–265. <https://doi.org/10.1017/S0885715600014949>.
- [35] Y. Kumashiro, H. Yoshizawa, T. Yokoyama, Epitaxial Growth of Rhombohedral Boron Phosphide Single Crystalline Films by Chemical Vapor Deposition, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 104–112. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7324>.
- [36] P. Groot, J.H.F. Grondel, P.J. Van der Put, Chemical vapour deposition of boron phosphides using bromide reactants, *Solid State Ion.* 16 (1985) 95–98. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90029-3).
- [37] P. Lu, J.H. Edgar, J. Pomeroy, M. Kuball, H.M. Meyer, T. Aselage, Growth of Rhombohedral B₁₂P₂ Thin Films on 6H-SiC(0001) By Chemical Vapor Deposition, *MRS Online Proc. Libr. OPL* 799 (2003) Z2.10. <https://doi.org/10.1557/PROC-799-Z2.10>.

- [38] C.D. Frye, C.K. Saw, B. Padavala, R.J. Nikolić, J.H. Edgar, Hydride CVD Hetero-epitaxy of B₁₂P₂ on 4H-SiC, *J. Cryst. Growth* 459 (2017) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.101>.
- [39] V.A. Mukhanov, P.S. Sokolov, Y.L. Godec, V.L. Solozhenko, Self-propagating high-temperature synthesis of boron phosphide, *J. Superhard Mater.* 35 (2013) 415–417. <https://doi.org/10.3103/S1063457613060105>.
- [40] V.A. Mukhanov, P.S. Sokolov, O. Brinza, D. Vrel, V.L. Solozhenko, Self-propagating high-temperature synthesis of boron subphosphide B₁₂P₂, *J. Superhard Mater.* 36 (2014) 18–22. <https://doi.org/10.3103/S1063457614010031>.
- [41] V.A. Mukhanov, D. Vrel, P.S. Sokolov, Y.L. Godec, V.L. Solozhenko, Ultra-fast mechanochemical synthesis of boron phosphides, BP and B₁₂P₂, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10122–10126. <https://doi.org/10.1039/C6DT00435K>.
- [42] Y.L. Godec, V.A. Mukhanov, V.L. Solozhenko, P.S. Sokolov, Production of boron phosphide by reduction of boron phosphate with an alkaline metal, WO2015097244A1, 2015.
- [43] Y.L. Godec, V.A. Mukhanov, V.L. Solozhenko, P.S. Sokolov, D. Vrel, Mechanochemical process for the production of BP, B₁₂P₂ and mixtures thereof, in particular as nanopowders, US10519039B2, 2019.
- [44] Z. Xing, J. Lu, X. Ji, A Brief Review of Metallothermic Reduction Reactions for Materials Preparation, *Small Methods* 2 (2018) 1800062. <https://doi.org/10.1002/smt.201800062>.
- [45] W. Luo, X. Wang, C. Meyers, N. Wannenmacher, W. Sirisaksoontorn, M.M. Lerner, X. Ji, Efficient Fabrication of Nanoporous Si and Si/Ge Enabled by a Heat Scavenger in Magnesiothermic Reactions, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2222. <https://doi.org/10.1038/srep02222>.
- [46] S. Dine, Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité, 2018. <https://theses.fr/2018USPCD036> (accessed June 3, 2024).
- [47] J. Wang, H.-Y. Lü, C.-Y. Fan, F. Wan, J.-Z. Guo, Y.-Y. Wang, X.-L. Wu, Ultrafine nano-Si material prepared from NaCl-assisted magnesiothermic reduction of scalable silicate: graphene-enhanced Li-storage properties as advanced anode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.323>.
- [48] S.L. Tonquesse, Magnesiothermic synthesis of thermoelectric intermetallics : mechanisms, multi-scale characterizations and properties, phdthesis, Université de Rennes, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02516934> (accessed June 3, 2024).
- [49] K. Horie, M. Barón, R.B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R.F.T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E.S. Wilks, W.J. Work, Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003), *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 889–906. <https://doi.org/10.1351/pac200476040889>.
- [50] L. Takacs, Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?, *JOM* 52 (2000) 12–13. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0106-0>.
- [51] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659. <https://doi.org/10.1039/C2CS35442J>.
- [52] J.L. Howard, Q. Cao, D.L. Browne, Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?, *Chem. Sci.* 9 (2018) 3080–3094. <https://doi.org/10.1039/C7SC05371A>.
- [53] M. Lototsky, J.M. Sibanyoni, R.V. Denys, M. Williams, B.G. Pollet, V.A. Yartys, Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen, *Carbon* 57 (2013) 146–160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.058>.

- [54] M. Lototskyy, J. Goh, M.W. Davids, V. Linkov, L. Khotseng, B. Ntsendwana, R. Denys, V.A. Yartys, Nanostructured hydrogen storage materials prepared by high-energy reactive ball milling of magnesium and ferrovandium, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 6687–6701. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.135>.
- [55] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 381 (2004) 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.008>.
- [56] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [57] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, Displacement reactions during mechanical alloying, *Metall. Trans. A* 21 (1990) 2789–2794. <https://doi.org/10.1007/BF02646073>.
- [58] L. Takacs, Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying, *Mater. Lett.* 13 (1992) 119–124. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(92\)90121-Y](https://doi.org/10.1016/0167-577X(92)90121-Y).
- [59] L. Takacs, Nanocomposite Formation and Combustion Induced by Reaction Milling, *MRS Online Proc. Libr. OPL* 286 (1992) 413. <https://doi.org/10.1557/PROC-286-413>.
- [60] A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, Historical retrospective of SHS: An autoreview, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 17 (2008) 242–265. <https://doi.org/10.3103/S1061386208040079>.
- [61] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.* 3 (1989) 277–365. [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(89\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0920-2307(89)90001-7).
- [62] E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings, *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>.
- [63] C.-L. Yeh, Combustion Synthesis: Principles and Applications, in: *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.*, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03743-7>.
- [64] E. Godlewska, K. Mars, K. Zawadzka, Alternative route for the preparation of CoSb₃ and Mg₂Si derivatives, *J. Solid State Chem.* 193 (2012) 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.070>.
- [65] X. Su, F. Fu, Y. Yan, G. Zheng, T. Liang, Q. Zhang, X. Cheng, D. Yang, H. Chi, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4908. <https://doi.org/10.1038/ncomms5908>.
- [66] O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi, Self-propagating high-temperature synthesis of the SiC, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 275–279. <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0275>.
- [67] J.-H. Peng, J. Binner, S. Bradshaw, Microwave initiated self-propagating high temperature synthesis of materials, *Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 1419–1427. <https://doi.org/10.1179/026708302225006142>.
- [68] A.B. Ryzhik, Critical spark-ignition conditions for gas suspensions of metal powders, *Combust. Explos. Shock Waves* 14 (1978) 739–742. <https://doi.org/10.1007/BF00786103>.
- [69] S. Saowanee, N. Sutham, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Fe-W(B, C) Based Composite, *Adv. Mater. Res.* 748 (2013) 46–50. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.748.46>.
- [70] C.A. Biffi, P. Bassani, Z. Sajedi, P. Giuliani, A. Tuissi, Laser ignition in Self-propagating High temperature Synthesis of porous NiTiInol Shape Memory Alloy, *Mater. Lett.* 193 (2017) 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.097>.

- [71] J.J. Moore, H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 243–273. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00011-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5).
- [72] D. Vrel, N. Girodon-Boulandet, S. Paris, J.F. Mazué, E. Couqueberg, M. Gailhanou, D. Thiaudière, E. Gaffet, F. Bernard, A new experimental setup for the time resolved x-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 422–428. <https://doi.org/10.1063/1.1435848>.
- [73] J.S. Kang, H. Wu, Y. Hu, Thermal Properties and Phonon Spectral Characterization of Synthetic Boron Phosphide for High Thermal Conductivity Applications, *Nano Lett.* 17 (2017) 7507–7514. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03437>.
- [74] Q. Zheng, S. Li, C. Li, Y. Lv, X. Liu, P.Y. Huang, D.A. Broido, B. Lv, D.G. Cahill, High Thermal Conductivity in Isotopically Enriched Cubic Boron Phosphide, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1805116. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805116>.
- [75] R. Gui, Z. Xue, X. Zhou, C. Gu, X. Ren, H. Cheng, D. Ma, J. Qin, Y. Liang, X. Yan, J. Zhang, X. Zhang, X. Yu, L. Wang, Y. Zhao, S. Wang, Strain stiffening, high load-invariant hardness, and electronic anomalies of boron phosphide under pressure, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 035302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.035302>.
- [76] K. Woo, K. Lee, K. Kovnir, BP: synthesis and properties of boron phosphide, *Mater. Res. Express* 3 (2016) 074003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/7/074003>.
- [77] Y. Kumashiro, *Electric Refractory Materials*, CRC Press, 2000.
- [78] J.I. Ejembi, I.H. Nwigboji, L. Franklin, Y. Malozovsky, G.L. Zhao, D. Bagayoko, Ab-initio calculations of electronic, transport, and structural properties of boron phosphide, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 103711. <https://doi.org/10.1063/1.4894692>.
- [79] R.A.B. Jr, E.E. Loebner, Luminescent boron subphosphide semiconductor device, US3506869A, 1970.
- [80] V.V. Reshetniak, B.N. Mavrin, J.H. Edgar, C.E. Whiteley, V.V. Medvedev, Phonon states of B12P2 crystals: Ab initio calculation and experiment, *J. Phys. Chem. Solids* 110 (2017) 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.003>.
- [81] G.A. Slack, T.F. McNelly, E.A. Taft, Melt growth and properties of B6P crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983) 1009–1013. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90151-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90151-8).
- [82] J.B. Varley, A. Miglio, V.-A. Ha, M.J. van Setten, G.-M. Rignanese, G. Hautier, High-Throughput Design of Non-oxide p-Type Transparent Conducting Materials: Data Mining, Search Strategy, and Identification of Boron Phosphide, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2568–2573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04663>.
- [83] A. Crovetto, J.M. Adamczyk, R.R. Schnepf, C.L. Perkins, H. Hempel, S.R. Bauers, E.S. Toberer, A.C. Tamboli, T. Unold, A. Zakutayev, Boron Phosphide Films by Reactive Sputtering: Searching for a P-Type Transparent Conductor, *Adv. Mater. Interfaces* 9 (2022) 2200031. <https://doi.org/10.1002/admi.202200031>.
- [84] C.J. Kim, K. Shono, Deviation from Stoichiometry of Boron Monophosphide, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 120. <https://doi.org/10.1149/1.2115490>.
- [85] R.M. Ogorkiewicz, *Technology of tanks*, Coulsdon, Surrey : Jane's Information Group, 1991. http://archive.org/details/Janes_Technology_of_Tanks_01 (accessed June 20, 2024).
- [86] J.C. Beyer, W.F. Enos, R.H. Holmes, Personnel Protective Armor, in: *Wound Ballistics*, Medical Department, United States Army, 1962: pp. 666–667.
- [87] E.R. Barron, A.L. Alesi, A.F. Park, Body armor for aircrewmen, U.S. Army Natick Laboratories, 1969.

- [88] P.J. Hazell, *Armour: Materials, Theory, and Design*, CRC Press, Boca Raton, 2015. <https://doi.org/10.1201/b18683>.
- [89] B.A. Gailly, H.D. Espinosa, Modelling of failure mode transition in ballistic penetration with a continuum model describing microcracking and flow of pulverized media, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 54 (2002) 365–398. <https://doi.org/10.1002/nme.427>.
- [90] V. Madhu, K. Ramanjaneyulu, T. Balakrishna Bhat, N.K. Gupta, An experimental study of penetration resistance of ceramic armour subjected to projectile impact, *Int. J. Impact Eng.* 32 (2005) 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2005.03.004>.
- [91] H.N.G. Wadley, M.R. O'Masta, K.P. Dharmasena, B.G. Compton, E.A. Gamble, F.W. Zok, Effect of core topology on projectile penetration in hybrid aluminum/alumina sandwich structures, *Int. J. Impact Eng.* 62 (2013) 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2013.05.008>.
- [92] F. Malaise, Réponse d'une céramique à l'impact d'un barreau à grande vitesse (1500 m/s). Croisement essais dynamiques-modélisation numérique, These de doctorat, Paris, ENSAM, 1999. <https://theses.fr/1999ENAM0024> (accessed June 20, 2024).
- [93] P. Forquin, Endommagement et fissuration de matériaux fragiles sous impact balistique, Rôle de la microstructure, École Normale Supérieure de Cachan, 2003.
- [94] J.-L. Zinszner, Identification des paramètres matériau gouvernant les performances de céramiques à blindage, phdthesis, Université de Lorraine, 2014. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751581> (accessed June 20, 2024).
- [95] Z. Rozenberg, Y. Yeshurun, The relation between ballastic efficiency and compressive strength of ceramic tiles, *Int. J. Impact Eng.* 7 (1988) 357–362. [https://doi.org/10.1016/0734-743X\(88\)90035-8](https://doi.org/10.1016/0734-743X(88)90035-8).
- [96] J. Genevois, Etude du comportement de céramiques à blindage sous chargement de compression haute-vitesse par essais d'impact de plaque plan ou sans choc, phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2023. <https://theses.hal.science/tel-04524418> (accessed June 22, 2024).
- [97] D. Hallam, A. Heaton, B. James, P. Smith, J. Yeomans, The correlation of indentation behaviour with ballistic performance for spark plasma sintered armour ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2243–2252. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.035>.
- [98] D. Ray, R.M. Flinders, A. Anderson, R.A. Cutler, W. Rafaniello, Effect of Room-Temperature Hardness and Toughness on the Ballistic Performance of SiC-Based Ceramics, in: *Adv. Ceram. Armor Collect. Pap. Present. 29th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos.* January 23–28 2005 Cocoa Beach Fla. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005: pp. 131–142. <https://doi.org/10.1002/9780470291276.ch16>.
- [99] M. Flinders, D. Ray, A. Anderson, R.A. Cutler, High-Toughness Silicon Carbide as Armor, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2217–2226. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00415.x>.
- [100] C.-Y. Liu, W.-H. Tuan, S.-C. Chen, Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8253–8259. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.010>.
- [101] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian, Hardness of Covalent Crystals, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 015502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.015502>.
- [102] F. Gao, L. Hou, Y. He, Origin of Superhardness in Icosahedral B12 Materials, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13069–13073. <https://doi.org/10.1021/jp047627e>.
- [103] A. Šimůnek, J. Vackář, Hardness of Covalent and Ionic Crystals: First-Principle Calculations, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 085501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.085501>.

- [104] V.A. Mukhanov, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties, *J. Superhard Mater.* 30 (2009) 368. <https://doi.org/10.3103/S1063457608060026>.
- [105] K. Li, X. Wang, F. Zhang, D. Xue, Electronegativity Identification of Novel Superhard Materials, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 235504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.235504>.
- [106] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics* 19 (2011) 1275–1281. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>.
- [107] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, R.J. Hemley, Harder than diamond: Dreams and reality, *Philos. Mag. A* 82 (2002) 231–253. <https://doi.org/10.1080/01418610208239596>.
- [108] C.-M. Sung, M. Sung, Carbon nitride and other speculative superhard materials, *Mater. Chem. Phys.* 43 (1996) 1–18. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01607-V](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01607-V).
- [109] L. Wang, X. Wei, X. Hao, X. Song, G. Yang, C. Lu, Y. Chen, L. Wang, G. Gao, Y. Tian, Novel Boron-rich Phosphides with High Hardness, Large Strain, and Magnetism, *J. Phys. Chem. Lett.* 14 (2023) 1310–1317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c03727>.
- [110] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* 64 (1951) 747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>.
- [111] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, *J. Iron Steel Inst.* 174 (1953) 25–28.
- [112] B. Stone, D. Hill, Semiconducting Properties of Cubic Boron Phosphide, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 282–284. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.282>.
- [113] J.L. Peret, Preparation and Properties of the Boron Phosphides, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 44–46. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14639.x>.
- [114] G.I. Post, Semiconducting Materials: Part 2 An Investigation of the Boron-Phosphorous System, NYS College of Ceramics at Alfred University, 1965.
- [115] V.L. Solozhenko, V. Bushlya, Mechanical Properties of Boron Phosphides, *J. Superhard Mater.* 41 (2019) 84–89. <https://doi.org/10.3103/S1063457619020023>.
- [116] L. Roumiguier, Frittage par Spark Plasma Sintering de céramiques de carbure de bore : modélisation numérique du procédé et optimisation des nano-,microstructures pour l'amélioration des performances des absorbants en réacteurs à neutrons rapides, phdthesis, Université de Limoges, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02896704> (accessed September 2, 2024).
- [117] M.N. Rahaman, Sintering of Ceramics, CRC Press, Boca Raton, 2013. <https://doi.org/10.1201/b15869>.
- [118] M. Zhang, T. Yuan, R. Li, S. Xie, M. Wang, Q. Weng, Densification mechanisms and microstructural evolution during spark plasma sintering of boron carbide powders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3571–3579. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.061>.
- [119] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage, Hermès - Lavoisier, 1993.
- [120] Y. Kumashiro, M. Hirabayashi, T. Koshiro, Y. Okada, Thermoelectric properties of boron phosphide, *J. Common Met.* 143 (1988) 159–165. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90040-9).
- [121] W. Liang, L. Zhang, X. Xiang, J. Wang, L. Zhang, B. Wu, Y. Wang, Y. Zeng, S. Guan, Q. Tang, F. Peng, Growth of millimeter-size single-crystal boron phosphide by eutectic melt at 5.0 GPa and 3000 °C, *Solid State Commun.* 327 (2021) 114206. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114206>.

- [122] A.M. Laptev, M. Bram, D. Garbiec, J. Räthel, A. van der Laan, Y. Beynet, J. Huber, M. Küster, M. Cologna, O. Guillon, Tooling in Spark Plasma Sintering Technology: Design, Optimization, and Application, *Adv. Eng. Mater.* 26 (2024) 2301391. <https://doi.org/10.1002/adem.202301391>.
- [123] F. Zhang, M. Reich, O. Kessler, E. Burkel, The potential of rapid cooling spark plasma sintering for metallic materials, *Mater. Today* 16 (2013) 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.05.005>.
- [124] R.L. Coble, Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 4798–4807. <https://doi.org/10.1063/1.1658543>.
- [125] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi, Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>.
- [126] P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani, Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals, in: P. Cavaliere (Ed.), *Spark Plasma Sinter. Mater. Adv. Process. Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 3–20. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1.
- [127] Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada, K. Akamatsu, Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* 54 (2007) 219–225. <https://doi.org/10.2497/jjspm.54.219>.
- [128] D. Jiang, D.M. Hulbert, J.D. Kuntz, U. Anselmi-Tamburini, A.K. Mukherjee, Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics, *Mater. Sci. Eng. A* 463 (2007) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.163>.
- [129] V. Zamora, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren, Spark-plasma sintering of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2529–2536. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.023>.
- [130] S.-Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, J.-M. Yang, Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2848–2855. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02587.x>.
- [131] L. Zhang, D.A. Pejaković, J. Marschall, M. Gasch, Thermal and Electrical Transport Properties of Spark Plasma-Sintered HfB₂ and ZrB₂ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2562–2570. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x>.
- [132] U. Anselmi-Tamburini, Y. Kodera, M. Gasch, C. Unuvar, Z.A. Munir, M. Ohyanagi, S.M. Johnson, Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium Diboride, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3097–3104. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2457-y>.
- [133] S. Failla, S. Fu, D. Sciti, S. Grasso, Flash spark plasma sintering of pure TiB₂, *Open Ceram.* 5 (2021) 100075. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100075>.
- [134] C. Musa, R. Orrù, R. Licheri, G. Cao, Spark plasma synthesis and densification of TaB₂ by pulsed electric current sintering, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3080–3082. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.094>.
- [135] M. Georges, Approche du frittage SPS de céramiques fines de carbure de bore : rôle des poudres initiales et de la mise en forme, phdthesis, Université de Limoges, 2016. <https://theses.hal.science/tel-01494486> (accessed October 23, 2024).
- [136] V.L. Solozhenko, V.A. Mukhanov, On melting of boron phosphide under pressure, *J. Superhard Mater.* 37 (2015) 438–439. <https://doi.org/10.3103/S1063457615060106>.
- [137] M.J. Duer, The Basics of Solid-State NMR, in: *Solid-State NMR Spectrosc. Princ. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001: pp. 1–72. <https://doi.org/10.1002/9780470999394.ch1>.

- [138] B. Reif, S.E. Ashbrook, L. Emsley, M. Hong, Solid-state NMR spectroscopy, *Nat. Rev. Methods Primer* 1 (2021) 2. <https://doi.org/10.1038/s43586-020-00002-1>.
- [139] D. Massiot, High-Resolution Solid-State NMR, in: C. Berthier, L.P. Lévy, G. Martinez (Eds.), *High Magn. Fields Appl. Condens. Matter Phys. Spectrosc.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 435–453. https://doi.org/10.1007/3-540-45649-X_19.
- [140] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation, *Nature* 183 (1959) 1802–1803. <https://doi.org/10.1038/1831802a0>.
- [141] G. r. Anstis, P. Chantikul, B. r. Lawn, D. b. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>.
- [142] R. Gui, Z. Xue, X. Zhou, C. Gu, X. Ren, H. Cheng, D. Ma, J. Qin, Y. Liang, X. Yan, J. Zhang, X. Zhang, X. Yu, L. Wang, Y. Zhao, S. Wang, Strain stiffening, high load-invariant hardness, and electronic anomalies of boron phosphide under pressure, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 035302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.035302>.
- [143] H. Okamoto, The P-Pt (Phosphorus-Platinum) system, *J. Phase Equilibria* 11 (1990) 511–513. <https://doi.org/10.1007/BF02898271>.
- [144] M. Soustelle, Laws of Evolutions in the One-Process Models with Instantaneous Nucleation and Anisotropic Growth, in: *Handb. Heterog. Kinet.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013: pp. 849–852. <https://doi.org/10.1002/9781118557730.app3>.
- [145] H. Lee, R.F. Speyer, Pressureless Sintering of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1468–1473. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03498.x>.
- [146] J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier, Oxidation Behaviour of A Boron Carbide Based Material in Dry and Wet Oxygen, *J. Therm. Anal. Calorim.* 63 (2000) 507–515. <https://doi.org/10.1023/A:1010133703284>.
- [147] F.A. Hummel, T.A. Kupinski, Thermal Properties of the Compound BPO₄, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5318–5319. <https://doi.org/10.1021/ja01167a514>.
- [148] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, Oxidation of Copper-Nickel Alloys at High Temperatures., *Ind. Eng. Chem.* 17 (1925) 372–376. <https://doi.org/10.1021/ie50184a013>.
- [149] C. Xu, W. Gao, Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys, *Mater. Res. Innov.* 3 (2000) 231–235. <https://doi.org/10.1007/s100190050008>.
- [150] M. Soustelle, M. Pijolat, Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions, *Solid State Ion.* 95 (1997) 33–40. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00562-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00562-0).
- [151] S. Perrin, Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène, phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. <https://theses.hal.science/tel-00089160> (accessed July 19, 2024).
- [152] A.H. Le Page, A.G. Fane, The kinetics of hydrogen reduction of UO₃ and U₃O₈ derived from ammonium diuranate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 87–92. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80663-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80663-9).
- [153] V.H. Heiskala, Kinetics of Hydrogen Reduction of Uranium Trioxide, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2012–2016. <https://doi.org/10.1021/j100890a035>.
- [154] K. Surla, Oxydation d'un alliage AlMg à l'état liquide. Méthodologie de détermination des mécanismes à partir d'expériences non nécessairement reproductibles, phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. <https://theses.hal.science/tel-00509792> (accessed July 19, 2024).

- [155] V.L. Solozhenko, V.A. Mukhanov, P.S. Sokolov, Y. Le Godec, K.A. Cherednichenko, Z. Konôpková, Melting of B12P2 boron subphosphide under pressure, *High Press. Res.* 36 (2016) 91–96. <https://doi.org/10.1080/08957959.2016.1142542>.
- [156] G.A. Slack, T.F. McNelly, E.A. Taft, Melt growth and properties of B6P crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 44 (1983) 1009–1013. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90151-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90151-8).
- [157] H. Laadoua, Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS, phdthesis, Université de Limoges, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02477632> (accessed October 24, 2024).
- [158] L. Roumiguier, A. Jankowiak, N. Pradeilles, G. Antou, A. Maître, Mechanical properties of submicronic and nanometric boron carbides obtained by Spark Plasma Sintering: Influence of B/C ratio and oxygen content, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9912–9918. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.033>.
- [159] E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 23 (1998) 41–100. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00009-6).
- [160] X. Wei, C. Back, O. Izhvanov, O.L. Khasanov, C.D. Haines, E.A. Olevsky, Spark Plasma Sintering of Commercial Zirconium Carbide Powders: Densification Behavior and Mechanical Properties, *Materials* 8 (2015) 6043–6061. <https://doi.org/10.3390/ma8095289>.
- [161] J. Weertman, Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 1213–1217. <https://doi.org/10.1063/1.1721875>.
- [162] J. Weertman, Steady-State Creep of Crystals, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 1185–1189. <https://doi.org/10.1063/1.1722604>.
- [163] Q. An, W.A. Goddard III, Ductility in crystalline boron subphosphide (B12P2) for large strain indentation, <Http://Pubs.Acs.Org/Doi/Abs/10.1021/Acs.Jpcc.7b05429> (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05429>.
- [164] J. Li, Q. An, Shear-induced amorphization in boron subphosphide (B12P2): Direct transition versus stacking fault mediation, *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 6826–6838. <https://doi.org/10.1111/jace.18629>.
- [165] B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, V.D. Blank, V.A. Mukhanov, V.L. Solozhenko, Nanotwinning in Boron Subphosphide B12P2, *J. Superhard Mater.* 41 (2019) 139–141. <https://doi.org/10.3103/S1063457619020102>.
- [166] J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4849–4860. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.052>.
- [167] J. Diatta, G. Antou, F. Courreges, M. Georges, N. Pradeilles, A. Maître, Effect of the current pulse pattern during heating in a spark plasma sintering device: Experimental and numerical modeling approaches, *J. Mater. Process. Technol.* 246 (2017) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.03.004>.
- [168] A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès, Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device, *J. Mater. Process. Technol.* 213 (2013) 1327–1336. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.02.003>.
- [169] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mater.* 53 (2005) 4379–4388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>.
- [170] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza, Temperature evolution during field activated sintering, *Mater. Sci. Eng. A* 379 (2004) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.052>.

- [171] D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas, Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 35 (2009) 699–708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.013>.
- [172] J.W. Taylor, M.H. Rice, Elastic-Plastic Properties of Iron, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 364–371. <https://doi.org/10.1063/1.1702614>.
- [173] S. Novikov, I. Divnov, A. Ivanov, Failure of steel, aluminium and copper under explosive shock loading, *Fiz. Met. Metalloved.* (1966) 608–615.
- [174] M.E. Kipp, D.E. Grady, Shock compression and release in high-strength ceramics, Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 1989. <https://doi.org/10.2172/5777672>.
- [175] M. Bhowmick, W.P. Basset, S. Matveev, L. Salvati III, D.D. Dlott, Optical windows as materials for high-speed shock wave detectors, *AIP Adv.* 8 (2018) 125123. <https://doi.org/10.1063/1.5055676>.
- [176] B.J. Jensen, D.B. Holtkamp, P.A. Rigg, D.H. Dolan, Accuracy limits and window corrections for photon Doppler velocimetry, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 013523. <https://doi.org/10.1063/1.2407290>.
- [177] P. Forquin, Procédé et dispositif pour mesurer la résistance des matériaux solides par impact de plaques sans choc, FR3057355, n.d.
- [178] R. Zhao, C. Li, Porosity-dependent velocities of longitudinal and transverse waves in dry porous materials, *Appl. Acoust.* 176 (2021) 107757. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2020.107757>.
- [179] M. Dargaud, Experimental and numerical analysis of the failure modes induced in ceramic materials under dynamic loading, phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2021. <https://theses.hal.science/tel-03320732> (accessed October 5, 2024).
- [180] K. Fujii, T. Noma, O. Masamura, T. Mayama, Dynamic Mechanical Properties of Materials Measured by Plate Impact Experiments(Si₃N₄, SiC and TiB₂), *JSME Int. J. Ser. Solid Mech. Mater. Eng.* 44 (2001) 251–258. <https://doi.org/10.1299/jsmea.44.251>.
- [181] Y. Lu, J. Li, Shock and Spallation Behavior of a Compositionally Complex High-Strength Low-Alloy Steel under Different Impact Stresses, *Appl. Sci.* 13 (2023) 3375. <https://doi.org/10.3390/app13063375>.
- [182] W.H. Gust, E.B. Royce, Dynamic Yield Strengths of B₄C, BeO, and Al₂O₃ Ceramics, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 276–295. <https://doi.org/10.1063/1.1659584>.
- [183] T.J. Vogler, W.D. Reinhart, L.C. Chhabildas, Dynamic behavior of boron carbide, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4173–4183. <https://doi.org/10.1063/1.1686902>.
- [184] D.E. Grady, Shock-wave compression of brittle solids, *Mech. Mater.* 29 (1998) 181–203. [https://doi.org/10.1016/S0167-6636\(98\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0167-6636(98)00015-5).
- [185] N. Bourne, J. Millett, Z. Rosenberg, N. Murray, On the shock induced failure of brittle solids, *J. Mech. Phys. Solids* 46 (1998) 1887–1908. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(98\)00046-5](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00046-5).
- [186] A.M. Rajendran, D.P. Dandekar, Inelastic response of alumina, *Int. J. Impact Eng.* 17 (1995) 649–660. [https://doi.org/10.1016/0734-743X\(95\)99888-X](https://doi.org/10.1016/0734-743X(95)99888-X).
- [187] M.W. Chen, J.W. McCauley, D.P. Dandekar, N.K. Bourne, Dynamic plasticity and failure of high-purity alumina under shock loading, *Nat. Mater.* 5 (2006) 614–618. <https://doi.org/10.1038/nmat1689>.
- [188] M. Chen, J.W. McCauley, K.J. Hemker, Shock-Induced Localized Amorphization in Boron Carbide, *Science* 299 (2003) 1563–1566. <https://doi.org/10.1126/science.1080819>.

- [189] J. Marian, W. Cai, V.V. Bulatov, Dynamic transitions from smooth to rough to twinning in dislocation motion, *Nat. Mater.* 3 (2004) 158–163. <https://doi.org/10.1038/nmat1072>.
- [190] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [191] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.* 3 (1958) 223–228. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X).
- [192] FullProf Suite Homepage, (n.d.). <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (accessed November 8, 2024).
- [193] M.I. Mendelson, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>.

Élaboration de nouvelles phases céramiques légères (phosphure de bore) pour applications structurales et étude de leur stabilité thermodynamique

Les travaux de cette thèse sont centrés sur l'étude du système bore-phosphore, avec deux axes principaux : i) approfondir la compréhension de la stabilité thermique des phases BP et $B_{12}P_2$, notamment la décomposition thermique de la phase BP, et ii) élaborer par la méthode SPS des échantillons denses pour des applications spécifiques, notamment la protection balistique. La première étape implique la caractérisation de poudres submicroniques de BP et de $B_{12}P_2$, obtenues par deux voies de synthèse : la synthèse autopropagée (SHS) et la mécanosynthèse. L'étude de la stabilité thermique de la phase BP a permis de clarifier les mécanismes de décomposition menant à la formation de $B_{12}P_2$, identifiant un modèle de cœur rétrécissant avec une germination instantanée suivie d'une croissance anisotrope, limitée par des réactions d'interface. L'étude de l'aptitude au frittage des poudres de $B_{12}P_2$ a permis de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour atteindre une densification complète. L'approche expérimentale du frittage, accompagnée de l'acquisition de données sur l'évolution des microstructures et des cinétiques de densification, permet d'identifier les mécanismes dominants notamment par des phénomènes de micro-plasticités. Ces connaissances ont été appliquées à la mise à l'échelle des échantillons, notamment dans le cadre de la production de pièces denses de 40 mm de diamètre, frittées selon un cycle optimisé, déterminé à partir de simulations électrothermiques du frittage SPS. Les pièces obtenues ont ensuite été caractérisées mécaniquement, montrant une forte dureté, une bonne ténacité et des modules élastiques élevés. Les performances balistiques des échantillons ont été évaluées par des essais d'impact de plaques, révélant une excellente résistance à l'écaillage et une limite d'élasticité d'Hugoniot élevée, soulignant leur potentiel pour des applications de protection balistique.

Mots-clés : Matériaux, Phosphure de bore, Spark Plasma Sintering, Stabilité thermique, Propriétés mécaniques, Balistique

Elaboration of new lightweight ceramics (boron phosphide) for structural applications and study of their thermodynamical stability

This work investigates the boron-phosphorus system with two main objectives: i) to deepen the understanding of the thermal stability of the BP and $B_{12}P_2$ phases, particularly the thermal decomposition of BP, and ii) to develop dense samples by SPS process for specific applications, particularly in ballistic protection. The initial steps involved the characterisation of submicron BP and $B_{12}P_2$ powders, synthesised using two methods: self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and mechanosynthesis. The study of the thermal stability of the BP phase clarified the decomposition mechanisms leading to the formation of $B_{12}P_2$, revealing a shrinking core model in which rapid nucleation is followed by anisotropic growth, limited by interface reactions. The investigation into the sintering behaviour of $B_{12}P_2$ powders identified the optimal experimental conditions for achieving full densification. The experimental approach to sintering, coupled with the acquisition of data on microstructural evolution and densification kinetics, allows the identification of the dominant mechanisms. These findings were applied to scale up the process, particularly for producing dense 40 mm diameter pieces, sintered using an optimised cycle derived from electrothermal simulations of SPS sintering. The resulting samples were characterised mechanically, exhibiting high hardness, good toughness, and elevated elastic moduli. Their ballistic performance was assessed through plate impact tests, demonstrating excellent resistance to spalling and a high Hugoniot elastic limit, highlighting their potential for ballistic protection applications.

Keywords: Materials, Boron phosphide, Spark Plasma Sintering, Thermal stability, Mechanical properties, Ballistics

