



HAL
open science

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

Lena Roumiguier

► **To cite this version:**

Lena 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. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0109 . tel-02896704

HAL Id: tel-02896704

<https://theses.hal.science/tel-02896704v1>

Submitted on 10 Jul 2020

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

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

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)

Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes (LTME_x) du CEA de
Saclay et Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges.

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par **Léna ROUMIGUIER**

Le 28 novembre 2019

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

Thèse dirigée par **Alexandre MAÎTRE, Guy ANTOU, Aurélien JANKOWIAK et Nicolas PRADEILLES**

Composition du jury

<i>Président</i>	M. Laurent Gremillard	Directeur de Recherche CNRS, Mateis, INSA-Lyon
<i>Rapporteurs</i>	M. Thierry Cutard	Professeur, ICA, École des Mines d'Albi
	M. Jacques Noudem	Professeur, CRISMAT, Université de Caen Normandie
<i>Examineurs</i>	Mme Helen Reveron	Chargée de Recherche CNRS, Mateis, INSA-Lyon
	Mme Gaëlle Gutierrez	Ingénieur Chercheur, SRMP/JANNUS, CEA Paris-Saclay
	M. Nicolas Pradeilles	Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges
	M. Aurélien Jankowiak	Ingénieur Chercheur HDR, DMN/SRMA, CEA Paris-Saclay
	M. Guy Antou	Maître de Conférences HDR, IRCER, Université de Limoges
	M. Alexandre Maître	Professeur, IRCER, Université de Limoges

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le Service de Recherche de Métallurgie Appliquée (SRMA) au sein du Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes (LTME_x) du CEA de Saclay ainsi qu'à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges. Je tiens donc à adresser mes remerciements à Laurence Portier et Jérôme Canel Laurence pour leur accueil dans leur service SRMA, Cédric Sauder en tant que chef du LTME_x, ainsi que Thierry Chartier et Philippe Thomas, directeurs successifs de l'IRCER. Par ailleurs, je tiens à remercier Caroline Bisor, chef de projet au CEA, pour son soutien et ses encouragements tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont également à M. Laurent Gremillard, directeur de recherche CNRS à l'INSA-Lyon, qui a accepté de présider le jury de thèse, ainsi qu'à M. Thierry Cutard, professeur à l'Ecole des Mines d'Albi et M. Jacques Noudem, professeur à l'Université de Caen Normandie, de m'avoir fait l'honneur de rapporter mes travaux de thèse. J'exprime également toute ma reconnaissance à Mme Helen Reveron, chargée de recherche CNRS à l'INSA-Lyon, et Mme Gaëlle Guttierrez, ingénieur chercheur au CEA Paris-Saclay, pour avoir accepté d'évaluer ces travaux en tant qu'examinatrices.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Alexandre Maître, Guy Antou, Nicolas Pradeilles et Aurélien Jankowiak pour m'avoir fait confiance afin de mener à bien ce projet de thèse et pour la qualité de leur encadrement. Merci pour cette formation très complémentaire, pour l'indépendance que vous m'avez accordée tout en étant très disponibles à chacun de mes nombreux questionnements, pour m'avoir appris à poser un regard critique sur mes résultats et pour m'avoir fait progresser au niveau de la rédaction et des présentations orales.

Je souhaite remercier tout particulièrement Marion Vandenhende pour son aide et sa formation sur le frittage SPS, toujours dans la bonne humeur et sa patience à toute épreuve malgré les différents problèmes expérimentaux rencontrés.

Merci au programme mobilité du JECS Trust ainsi qu'à Eugenio Zapata-Solvas de l'Imperial College de Londres pour m'avoir permis de réaliser un déplacement à Londres afin d'effectuer les essais de fluage à haute température sur le carbure de bore. Merci à Daniel Glymond pour son aide lors des mesures expérimentales.

Je suis également très reconnaissante envers les personnes qui m'ont formée et accompagnée sur les différentes techniques expérimentales que j'ai pu utiliser : Florian Réjasse

et Mathias Georges pour m'avoir permis de m'approprier rapidement l'étude sur le carbure de bore ; Olivier Rapaud pour ses nombreux conseils tout au long de ma thèse ; Marina Soustre pour la granulométrie laser, les mesures BET, la pycnométrie hélium et tout particulièrement pour les analyses chimiques qui nous ont donné du fil à retordre ; Eloïse Hyvernaud, Yann Launay, Patrice Duport et Pierre Carles pour leur aide sur la plateforme microscopie ; Guy Oum pour les essais de flexion et les échographies ultrasonores ; Christelle Dublanche-Tixier pour les mesures de nano-indentation ; ainsi que Nicolas Lory, Sébastien Faure, Etienne Laborde, Geoffroy Rivaud, Richard Mayet, Anne Aimable et Emmanuel Pepin pour leur aide sur différents équipements du laboratoire IRCER et de son atelier mécanique. Côté CEA, un grand merci à Christophe Lorette et Stéphane Le Bras pour les mesures de diffusivité thermique ; à Gaëlle Gutierrez pour les mesures Raman et à Nicolas Lochet pour la réalisation des plans techniques et son aide lors des essais sur la machine SPS du centre.

Je tiens à remercier chaleureusement mes collègues de l'IRCER et du LTMEEx, qui ont fait de ces lieux des endroits où j'ai eu plaisir à travailler et échanger. Côté IRCER, merci à Adrien H, Alice D, Amélie P, Arthur C, Benjamin C, Camille P, Chantal D, Cyril C, David LF, Dylan C, Élise H, Éloïse H, Émeline R, Emmanuel P, Étienne L, Geoffroy R, Hatim L, Iñaki C, Jean-René D, Jenny J, Jonathan R, Julie C, Khaoula L, Laura R, Lizeth M, Loïck B, Lucas V, Mariana M, Mariana T, Marina S, Marion V, Mathias G, Maxime B, Mégane B, Mickaël CD, Morgane D, Nicolas LS, Nilesh D, Norberto L, Olivier R, Oscar R, Pascal M, Rémi B, Rémi F, Rémy B, Richard M, Romain L, Sébastien C, Séverin C, Tatiana T, Tiphaine B, Vincent L et Virginie T. Côté LTMEEx, merci à Alexandra C, Cédric S, Christophe L, Claire M, Denis S, Élodie V, Émilien C, Éric B, Frédéric B, James B, Laurent C, Louis L, Marc RH, Nicolas L, Patrick O, Pierre-François G, Romain B, Tanguy M et Vincent J.

Enfin, un grand merci à ceux et celles qui me soutiennent même de loin, et ce depuis un certain nombre d'années... depuis nos rencontres à Bordères, Pau, Limoges et Orsay. Et enfin, merci à Thibault, à mon frère, à mes parents et grands-parents pour leur soutien et encouragements au quotidien.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I. CONTEXTE DE L'ETUDE ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. Les réacteurs nucléaires de génération IV	22
I.1.1. Le forum Génération IV	22
I.1.2. Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium.....	24
I.2. Le carbure de bore en tant qu'absorbant neutronique	27
I.2.1. Éléments de maîtrise de la réactivité	27
I.2.2. Synthèse du carbure de bore sous forme pulvérulente	32
I.2.2.1. Voie carbothermique	33
I.2.2.2. Voie magnésiothermique.....	34
I.2.2.3. Autres voies de synthèse	35
I.2.3. Frittage du carbure de bore	35
I.2.3.1. Définition et généralités sur le frittage	35
I.2.3.2. Frittage naturel ou sous charge du carbure de bore	36
I.2.4. Mécanismes de dégradation sous irradiation.....	43
I.2.4.1. Évolution de la conductivité thermique et microfissuration	44
I.2.4.2. Formation d'hélium et conséquences engendrées	46
I.3. Voie d'amélioration du comportement du carbure de bore sous irradiation : fabrication des pastilles par Spark Plasma Sintering	49
I.3.1. Principe du procédé SPS	50
I.3.2. Application du frittage SPS au carbure de bore	51
I.4. Modélisation numérique du procédé SPS	55
I.4.1. Couplage électro-thermique	55
I.4.2. Couplage électro-thermo-mécanique.....	58
I.5. Conclusion et démarche scientifique de l'étude	62
CHAPITRE II. SELECTION DES MATIERES PREMIERES ET ELABORATION DES MATERIAUX....	65
II.1. Sélection des matières premières	66
II.1.1. Poudres commerciales	66
II.1.2. Caractérisations structurales	67
II.1.3. Caractérisations morphologiques et chimiques.....	69
II.2. Protocole de frittage SPS.....	72
II.3. Comportement au frittage	74
II.3.1. Évolution de la composition après frittage	74
II.3.2. Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des frittés.....	79
II.3.2.1. Évolution de la densité relative.....	79
II.3.2.2. Évolution des tailles de grains.....	82
CHAPITRE III. CARACTERISATIONS DES MATERIAUX FRITES PAR SPS.....	87
III.1. Microstructure et composition chimique	88
III.1.1. Comparaisons microstructurales	88
III.1.2. Comparaisons chimiques et structurales	90

III.2. Propriétés mécaniques	92
III.2.1. Propriétés d'élasticité et de dureté.....	92
III.2.2. Corrélation avec la composition chimique.....	97
III.3. Comportement en température	99
III.3.1. Diffusivité thermique	99
III.3.2. Conductivité thermique.....	101
CHAPITRE IV. APPROCHE NUMERIQUE DU FRITTAGE SPS DE CERAMIQUES DE CARBURE DE BORE	105
IV.1. Modélisation électrothermique	106
IV.1.1. Instrumentation de la machine SPS	107
IV.1.2. Présentation du modèle et des conditions aux limites	112
IV.1.3. Détermination des résistances de contact.....	116
IV.1.4. Influence de la hauteur du compact de poudre et de la dimension de la matrice de frittage	121
IV.2. Implémentation du processus de densification	123
IV.2.1. Identification des paramètres de densification.....	124
IV.2.2. Modèle électro-thermo-mécanique.....	127
CHAPITRE V. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DU MATERIAU A MICROSTRUCTURE OPTIMISEE	135
V.1. Résistance mécanique en flexion	136
V.1.1. Protocole expérimental	136
V.1.2. Analyse de Weibull.....	138
V.2. Chocs thermiques.....	142
V.2.1. Principe et protocole expérimental	142
V.2.2. Résultats et discussion	143
V.3. Comportement au fluage à haute température	145
V.3.1. Dispositif et protocole opératoire relatifs aux essais de fluage	145
V.3.2. Résultats et discussion	146
CONCLUSION GENERALE	155
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	159
ANNEXES	173

Liste des illustrations

Figure I-1 : Les différentes générations de réacteurs [2].	23
Figure I-2 : Schéma d'un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium [4].	24
Figure I-3 : Évolution de la section efficace macroscopique d'absorption neutronique d'éléments fissiles typiques dans le combustible [6].	25
Figure I-4 : Le cycle des matières nucléaires dans un parc RNR en mode isogénérateur (égalité entre la production et la consommation de matière fissile) [7].	26
Figure I-5 : Évolution des sections efficaces macroscopiques d'absorption neutronique.	27
Figure I-6 : Pastille type en carbure de bore frittée pour les RNR-Na.	28
Figure I-7 : Diagramme de phases Bore-Carbone [20].	29
Figure I-8 : Réseau cristallin du carbure de bore (en rouge la maille rhomboédrique et en bleu la maille hexagonale) [25].	30
Figure I-9 : Évolution des paramètres de maille (a et c) avec le taux de carbone [23].	31
Figure I-10 : Évolution a) de la nature des chaînes et b) de la nature des icosaèdres au sein de la phase carbure de bore en fonction du taux de carbone [22].	32
Figure I-11 : Les différentes voies de diffusion de la matière au cours du frittage à l'état solide [48].	36
Figure I-12 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [49].	36
Figure I-13 : Micrographie MET d'une particule de poudre de carbure de bore fournie par Réjasse et al. [59]. Les flèches blanches indiquent du carbone libre sous forme graphite et les flèches noires une.	37
Figure I-14 : Coupe d'un crayon absorbant irradié dans le réacteur Phénix pour un burnup de 10 % des atomes de bore, soit 5.10^{22} captures/cm ³ [80].	43
Figure I-15 : Évolution de la conductivité thermique avec la température d'une pastille de carbure de bore carbothermique de densité relative 96% et 48% de ¹⁰ B, avant et après irradiation dans le RNR Phénix (¹⁰ B burnup $\approx 24.10^{20}$ captures/cm ³), figure adaptée de [12].	44
Figure I-16 : Influence de l'exposition à l'irradiation sur la conductivité relative (ratio entre conductivité irradiée sur non-irradiée) pour différentes températures d'irradiation, figure adaptée de [86].	45
Figure I-17 : Fissuration radiale macroscopique d'une pastille de carbure de bore irradiée [88].	45
Figure I-18 : Micrographie obtenue par Microscopie Électronique en Transmission (MET) mettant en évidence des bulles d'hélium dans une pastille de carbure de bore irradiée en réacteur Phénix, bulles orientées selon le plan d'indexation (111) et générant un champ de contraintes [81].	46
Figure I-19 : (A) Évolution de la taille des bulles d'hélium et (B) et de la densité de bulles dans les pastilles irradiées en réacteur EBR-II (Experimental Breeder Reactor-II, réacteur RNR d'étude américain) pour différentes températures d'irradiation [94].	47

Figure I-20 : Micrographie MET d'une pastille de carbure de bore irradiée représentant des bulles d'hélium orientées dans les grains et au joint de grains [95].....	48
Figure I-21 : Micrographie MET montrant le champ de contraintes autour d'une bulle d'hélium dans une pastille irradiée en réacteur EBR-II à faible burnup (11.10^{20} captures/cm ³) [94].	48
Figure I-22 : Micrographie par MET d'une pastille de carbure de bore irradiée présentant une décohésion intergranulaire suite au gonflement anisotropique des grains [92].	49
Figure I-23 : Schéma de l'enceinte SPS.	50
Figure I-24 : Pastille type frittée par SPS.	51
Figure I-25 : Influence de différents paramètres de frittage sur la densité des frittés [57].	52
Figure I-26 : Évolution du gradient de température entre le centre de l'échantillon et la surface externe de la matrice, mesurée expérimentalement et simulée numériquement [113].	56
Figure I-27 : Différentes configurations expérimentales faisant intervenir ou non des feuillets de graphite aux différentes interfaces [114]. F (full dummy) : sans feuillets, SPP (separate protection plates) : feuillets au contact entretoises /pistons, GRA (graphite sample) : échantillon de graphite + feuillets aux contacts entretoises/pistons, matrice/pistons et autour de l'échantillon.	57
Figure I-28 : Distributions de température radiales calculées numériquement pour un échantillon d'alumine et un échantillon de cuivre, pour un courant appliqué de 1000 A [115].	58
Figure I-29 : Évolution des tailles de grains au sein de pastilles d'alumine présentant différentes géométries, selon l'axe radial [118].	59
Figure I-30 : Évolutions expérimentale et numérique du taux de porosité au cours du frittage SPS d'un échantillon d'alumine [121].	60
Figure I-31 : Distribution du taux de porosité au sein d'une pastille de nickel à la fin du cycle de frittage SPS [123].	61
Figure I-32 : Distributions radiales de la contrainte (a) et de la température (b) au sein du compact de poudre d'alumine en fin de palier [116].	62
Figure II-1 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des échantillons provenant des différents lots de poudres, notés HD, TK, PL et IO pour le grade HD20 de H.C. Starck et les poudres fournies par Tekna, Plasmachem et Iolitec respectivement.	68
Figure II-2 : Spectres Raman d'échantillons provenant des différents lots de poudre a) bruts et b) après soustraction de la ligne de base et normalisation, notés HD, TK, PL et IO pour le grade HD20 de H.C. Starck et les poudres fournies par Tekna, Plasmachem et Iolitec respectivement.	68
Figure II-3 : Distributions granulométriques des poudres H. C. Starck (HD) et Tekna (TK). .	70
Figure II-4 : Observations MEB (a, b) et MET (c, d, e, f) des poudres H. C. Starck et Tekna.	71
Figure II-5 : Photographies de l'installation de frittage SPS : a) Matrice en graphite et chambre de frittage ; b) Matrice à haute température.	72

Figure II-6 : Représentation schématique de l'enceinte de frittage SPS.....	73
Figure II-7 : Cycles de température et de pression typiques utilisés pour l'élaboration par SPS des matériaux.....	74
Figure II-8 : Suivi du retrait au cours du frittage SPS a) d'un échantillon de poudre HD à 1650 °C et b) d'un échantillon de poudre TK à 1550 °C.	75
Figure II-9 : Vitesses de retrait normalisées par rapport à l'épaisseur de la pastille finale, mesurées au cours du frittage SPS des poudres de carbure de bore HD à 1650 °C et TK à 1550 °C.....	75
Figure II-10 : Évolution de la pression au sein de la chambre de frittage lors de l'élaboration a) du massif HD fritté à 1650 °C et b) du massif TK fritté à 1500 °C, rapportée à la quantité de poudre introduite dans la matrice de frittage.....	77
Figure II-11 : Diffractogrammes (a) et spectres Raman (b) des poudres et des frittés correspondants.....	78
Figure II-12 : Microstructures observées au MEB (après révélation thermique) pour des matériaux frittés à différentes températures. Note : les échelles sont volontairement différentes entre les deux lots de poudre du fait de l'écart de taille important entre les grains	80
Figure II-13 : Évolutions de la densité relative et du taux de porosité ouverte en fonction de la température de palier pour la poudre HD.....	81
Figure II-14 : Évolution de la densité relative et du taux de porosité ouverte en fonction de la température de palier pour la poudre TK.	81
Figure II-15 : Cartes de frittage des poudres HD et TK.	82
Figure II-16 : Évolution de la pression au sein de la chambre de frittage lors de l'élaboration du massif TK fritté à 1500 °C incluant une étape de purification de la poudre à 1050 °C.....	85
Figure III-1 : Micrographies MEB des matériaux REF, HD et TK, ainsi que les répartitions en tailles de grain des matériaux correspondants mesurées sur au moins 170 grains.....	90
Figure III-2 : Caractérisations par DRX (a) et par spectrométrie Raman (b) du matériau de référence CEA (REF) et des matériaux frittés par SPS, HD et TK.	91
Figure III-3 : Évolution des propriétés d'élasticité (a) et de dureté (b) à l'échelle macroscopique des différentes nuances de matériaux en fonction de leur densité relative. .	94
Figure III-4 : Observations microscopiques a) du matériau de référence CEA et b) du matériau HD dense à 99 %. En rouge : ordre de grandeur de l'empreinte Knoop.....	95
Figure III-5 : Mesures expérimentales de dureté Vickers (●) et valeurs de dureté corrigées (◆) en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains [111].....	96
Figure III-6 : Mesures expérimentales de dureté Vickers (●) et valeurs de dureté corrigée (◆) en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains des matériaux HD et TK.	96
Figure III-7 : Évolution de la dureté avec le ratio B/C [22].	97
Figure III-8 : Évolution de la dureté avec les taux de bore, carbone et oxygène.....	98
Figure III-9 : Évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température.....	100

Figure III-10 : Évolution de la capacité thermique calculée en fonction de la température pour les matériaux REF, HD et TK ainsi qu'à partir des données de la littérature : Matsui et al. [151], Saengdeejing et al. [20].	102
Figure III-11 : Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température.	103
Figure IV-1 : Instrumentation électrique et thermique de la machine SPS (A, B, C, D, E, P : positions des thermocouples).	108
Figure IV-2 : Données de températures mesurées par les thermocouples, 1ère configuration.	109
Figure IV-3 : Évolution de l'intensité enregistrée en fonction du temps d'application du courant pour des intensités efficaces de 500 A (a) et de 2560 A (b).	110
Figure IV-4 : Données de températures mesurées par les thermocouples, 2ème configuration, et température de régulation mesurée par le pyromètre.	112
Figure IV-5 : Représentation schématique de la colonne SPS utilisée (dimensions indiquées en mm) et positions des résistances de contact.	113
Figure IV-6 : Image infrarouge d'une matrice SPS ouverte au cours d'un essai de frittage d'une poudre d'alumine [155].	115
Figure IV-7 : Puissance électrique délivrée en fonction de la température de régulation pour deux essais de frittage à 1475 °C utilisant deux configurations d'entretoises différentes.	116
Figure IV-8 : Affinement de la résistance de contact thermique RCT1 par rapport aux mesures de températures expérimentales au niveau des entretoises en pointillés, a) aux points A et D, b) au point B.	117
Figure IV-9 : Affinement des résistances de contact a) thermique RCT2 et b) électrique RCE2 par rapport aux mesures de températures expérimentales au sein du compact de poudre, en pointillés.	118
Figure IV-10 : a) Distribution radiale de la densité de courant et b) Champ simulé de la densité de courant au cours du frittage SPS (l'échelle de longueur des flèches est logarithmique), pour une température de consigne de 1360 °C au bout de 400 s.	119
Figure IV-11 : Affinement des résistances de contact a) thermique RCT3 et b) électrique RCE3 par rapport au suivi expérimental de la température au sein du compact de poudre, en pointillés.	120
Figure IV-12 : Gradients de température simulés par le modèle numérique pour des hauteurs de pastilles de 5 mm (a) et 15 mm (b).	122
Figure IV-13 : Gradients de température simulés par le modèle numérique pour des hauteurs de matrices de 50 mm (a) et 40 mm (b) à une température consigne de 1650 °C.	123
Figure IV-14 : Courbes de densification sur le palier isotherme pour différentes températures de frittage sous une contrainte appliquée de 75 MPa.	125
Figure IV-15 : Détermination de l'énergie d'activation apparente pour une densité relative de 85 %.	126
Figure IV-16 : Détermination de l'exposant de contrainte n ($m=1/n$) au cours de l'essai de frittage à 1450 °C sous une contrainte appliquée de 75 MPa.	127

Figure IV-17 : Évolutions expérimentale et numérique de la densité relative moyenne du compact de poudre en fonction du temps (a) et de la température de régulation (b).	129
Figure IV-18 : Répartition de la composante axiale du champ de contraintes pour une température de régulation d'environ 1360 °C.	130
Figure IV-19 : Répartition du champ de température a) vue d'ensemble de la colonne et b) au niveau de la matrice de frittage et de l'échantillon pour une température de régulation d'environ 1560 °C.....	130
Figure IV-20 : Évolution de la température au sein de l'échantillon et de la matrice le long de l'axe radial pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.....	131
Figure IV-21 : Évolution de la température au niveau du centre de l'échantillon, de l'interface échantillon/matrice et de la surface externe de la matrice (qui correspond à la température de régulation lors du frittage SPS).	132
Figure IV-22 : Évolution de la température au sein de l'échantillon et des pistons le long de l'axe vertical pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.	133
Figure IV-23 : Distribution de densité relative au sein de l'échantillon pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.....	133
Figure V-1 : a) Banc de flexion trois points et b) machine d'essai.	137
Figure V-2 : Évolution typique enregistrée de la force appliquée en fonction du temps.....	138
Figure V-3 : Schéma de l'entaille en V réalisée au laser pulsé (dimensions en mm).....	138
Figure V-4 : Probabilités de rupture en fonction de la contrainte appliquée, pour les deux céramiques étudiées (de référence « CEA » et HD).	139
Figure V-5 : Détermination du module de Weibull pour les deux matériaux utilisés.	141
Figure V-6 : Micrographies électroniques à balayage des faciès de rupture	142
Figure V-7 : Schéma du montage expérimental pour réaliser les chocs thermiques.	143
Figure V-8 : Évolution de la contrainte à rupture en fonction du choc thermique subi. Les barres d'erreurs rendent compte de la dispersion maximale.....	144
Figure V-9 : Montage utilisé pour les essais de fluage en compression.	146
Figure V-10 : Évolution de la déformation en fonction du temps.	147
Figure V-11 : Évolution de la vitesse de déformation en fonction du temps.	147
Figure V-12 : Évolution des vitesses de déformation en régime stationnaire en fonction de la température (a) et de la contrainte appliquée (b).	148
Figure V-13 : Micrographies par microscopie électronique en transmission du matériau HD a) avant et b) après l'essai de fluage réalisé à 1750 °C sous 150 MPa. Les flèches blanches indiquent les macles et les flèches noires les dislocations.	149
Figure V-14 : Détermination de l'énergie d'activation apparente pour des températures comprises entre 1650 et 1750 °C sous 100 MPa.....	150
Figure V-15 : Détermination de l'exposant de contrainte pour des contraintes appliquées comprises entre 50 et 150 MPa à 1750 °C.	150

Figure V-16 : Évolutions a) de l'exposant de contrainte et b) de l'énergie d'activation apparente en fonction de la taille de grains. Les données en noir proviennent de Moshtaghioun et al. [162].152

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les différents systèmes retenus par le GIF [3]	24
Tableau I-2 : Principales expériences et résultats sur le frittage naturel du carbure de bore.	39
Tableau I-3 : Principales expériences et résultats sur le frittage Hot Pressing du carbure de bore.....	42
Tableau I-4 : Principales expériences et résultats sur le frittage SPS du carbure de bore. Légende : (n. r.) non renseigné.	54
Tableau II-1 : Caractéristiques des poudres disponibles commercialement (données fournisseurs).	66
Tableau II-2 : Description des modes de vibration du carbure de bore.....	69
Tableau II-3 : Analyses IGA des poudres HD et TK..	71
Tableau II-4 : Analyses chimiques élémentaires des poudres et des frittés.....	78
Tableau II-5 : Conditions expérimentales des études de la littérature portant sur la poudre TK.	84
Tableau II-6 : Conditions expérimentales du frittage avec ou sans	84
Tableau III-1 : Caractéristiques microstructurales des frittés.	89
Tableau III-2 : Analyses chimiques élémentaires des frittés (*obtenu par soustraction).	92
Tableau III-3 : Propriétés mécaniques des frittés.	93
Tableau IV-1 : Valeurs initiales des résistances de contact électriques et thermiques.	115
Tableau IV-2 : Valeurs optimisées des résistances de contact électriques et thermiques. .	120
Tableau V-1 : Études de la littérature portant sur la mesure de contraintes à la rupture sur des massifs de carbure de bore.	140
Tableau V-2 : Vitesses de déformation mesurées en régime stationnaire.....	148

Introduction générale

Afin de répondre à la demande mondiale croissante en énergie, le Forum International de Génération IV (GIF), lancé en 2001, vise à coordonner à l'échelle internationale des programmes de R&D portant sur la conception de réacteurs nucléaires de quatrième génération. En rupture technologique avec les générations précédentes, ces réacteurs doivent remplir des objectifs plus poussés en termes de sûreté des installations, de recyclage et de gestion des déchets, de compétitivité économique ainsi que de non-prolifération nucléaire. Forte de son expérience dans ce domaine, la France est en charge du développement de réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na).

Cette étude porte sur les matériaux absorbants utilisés dans les barres de contrôle de ces réacteurs, conçues pour piloter la puissance du réacteur ou stopper la réaction nucléaire en chaîne en cas d'incident. Le matériau choisi comme absorbant neutronique est le carbure de bore car il possède des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes ainsi qu'une section d'absorption de l'isotope 10 du bore relativement élevée pour les neutrons rapides. Les pastilles de carbure de bore utilisées dans les réacteurs RNR-Na expérimentaux français étaient élaborées par procédé Hot-Pressing à partir de poudres micrométriques. Celles-ci présentaient une densité relative de l'ordre de $95 \pm 2 \%$, ainsi que des tailles de grain largement micrométriques. En réacteur, ces pastilles de carbure de bore sont soumises à des conditions sévères de température et de pression. En effet, des bulles d'hélium fortement pressurisées se forment au sein du matériau à la suite des réactions de captures neutroniques. En parallèle, un gradient thermique élevé s'établit au sein de la pastille en raison du caractère fortement exothermique de la réaction neutronique et de la conductivité thermique dégradée du matériau sous irradiation. Il en résulte un endommagement important des pastilles sous la forme de micro- et macro-fissures dès les premiers cycles de fonctionnement.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif visé consiste à développer des céramiques de carbure de bore à microstructures optimisées permettant d'améliorer le comportement de l'absorbant en fonctionnement. La voie d'amélioration principale consiste à réduire la taille de grains afin de limiter les contraintes intragranulaires générées par la formation des bulles d'hélium qui génèrent à terme une fracturation importante des pastilles. En outre, il s'agit de favoriser la rétention de l'hélium dans la pastille par un accroissement de la densité relative, tout en augmentant la résistance mécanique et la ténacité du matériau. La conservation d'une résistance aux chocs thermiques comparable à celle du matériau de référence du CEA est également recherchée.

Pour répondre à ces objectifs, la démarche d'élaboration proposée repose sur deux voies complémentaires à savoir l'emploi de poudres nanométriques ou submicrométriques couplé à la mise en œuvre du procédé de frittage Spark Plasma Sintering (SPS). La maîtrise du procédé et son optimisation s'appuieront sur une approche de simulation numérique du procédé.

Le premier chapitre s'attache à définir le contexte industriel de cette étude, ainsi qu'à détailler les différents mécanismes d'endommagement des pastilles de carbure de bore en réacteur. Le frittage par SPS qui constitue une voie d'amélioration du matériau est présenté ainsi que les différents modèles numériques proposés dans la littérature pour ce procédé.

Le second chapitre est dédié à la caractérisation de différentes poudres de carbure de bore commerciales disponibles au début de cette étude. La détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques a conduit à la sélection de deux lots de poudres nanométriques et submicroniques. Une étape d'élaboration de pastilles par frittage SPS a alors été menée, avec la recherche des conditions de frittage optimales en matière de densité et de taille de grains.

Un premier volet de caractérisations des propriétés mécaniques (dureté, élasticité) et thermiques des matériaux SPS est présenté au troisième chapitre. L'influence de la composition chimique (stœchiométrie, phases secondaires) et de la microstructure (densité relative, taille de grains) sur ces propriétés a pu être établie. En outre, les matériaux issus du procédé SPS ont été comparés au matériau de référence utilisé historiquement par le CEA en RNR-Na.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation numérique du procédé de frittage SPS afin de faciliter le changement d'échelle nécessaire pour une possible industrialisation des pastilles d'absorbant par le procédé SPS. Des essais de frittage instrumentés ont été mis en place afin de collecter les données électriques et thermiques nécessaires à l'affinement du modèle numérique. Une loi de comportement viscoplastique permettant de décrire le processus de densification du matériau SPS retenu a été proposée, et les paramètres viscoplastiques associés (*i.e.* énergie d'activation apparente et exposant de contrainte) déterminés. Le modèle numérique ainsi développé sous le logiciel par éléments finis Comsol Multiphysics® est présenté et confronté aux données expérimentales.

La comparaison plus approfondie du matériau SPS sélectionné avec le matériau de référence CEA, en matière de tenue mécanique et de résistance aux chocs thermiques, fait l'objet du cinquième chapitre. Ces caractérisations ont permis d'approcher des conditions de température et de pression pouvant être rencontrées en RNR-Na. Enfin, le comportement

thermomécanique du matériau SPS en conditions de températures et de contraintes sévères a été évalué à travers une étude de fluage à haute température.

Chapitre I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

I.1. Les réacteurs nucléaires de génération IV

I.1.1. Le forum Génération IV

Le Forum International de Génération IV (GIF) a été lancé en 2001 dans le but d'élaborer et de coordonner les programmes de R&D sur les systèmes nucléaires innovants de quatrième génération. Cette organisation regroupe, à ce jour, quatorze partenaires : Afrique du Sud, Argentine, Australie, Brésil, Canada, Corée du Sud, Chine, États-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Russie, Suisse, Australie ainsi qu'Euratom qui représente la Communauté Européenne de l'énergie atomique.

La quatrième génération de réacteurs a pour objectif d'être en rupture technologique avec les générations précédentes qui sont présentées à la **Figure I-1**. Ces nouveaux réacteurs doivent répondre à un certain nombre de critères établis par le GIF tels qu'une meilleure utilisation des ressources en uranium naturel, une sûreté renforcée, une compétitivité économique par rapport aux autres sources d'énergie, une adaptation à la non-prolifération nucléaire¹ et une production de déchets réduite. Six concepts ont été retenus par le GIF et répartis entre les différents pays-membres selon leur expertise (**Tableau I-1**). Un nombre plus conséquent de ressources est dédié aux projets de réacteurs à neutrons rapides (RNR) et hautes températures, dont les technologies ont fait l'objet par le passé de nombreuses recherches [1].

Ces projets se déroulent en trois phases : i) une phase de viabilité, durant laquelle les verrous technologiques sont levés et les concepts testés dans des conditions de service, ii) une phase de performances au cours de laquelle les processus et les dispositifs de sécurité sont testés à échelle réelle, iii) une phase de démonstration d'au moins dix ans comprenant la construction et la mise en route d'un prototype en partenariat avec l'industrie.

¹ Prolifération nucléaire : détournement du plutonium ou d'autres matières fissibles à des fins militaires.

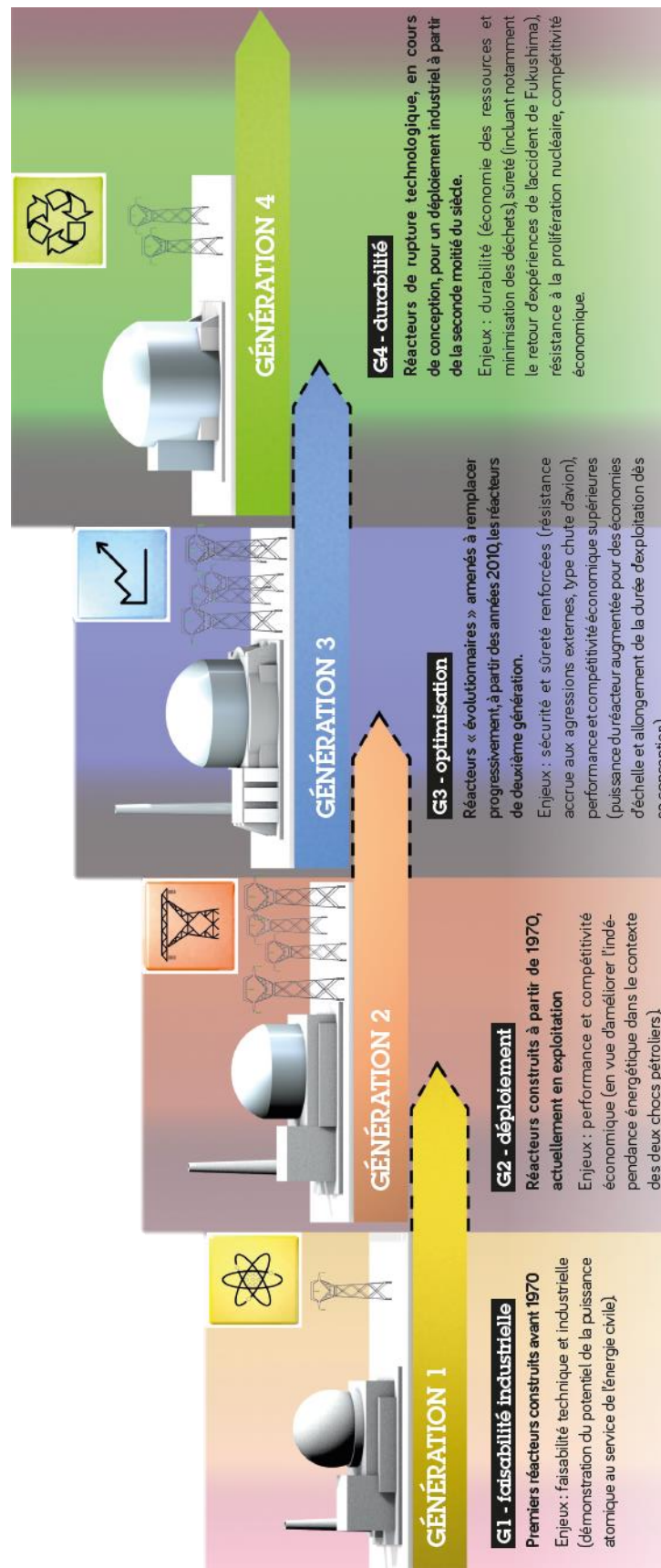


Figure I-1: Les différentes générations de réacteurs [2].

Tableau I-1 : Les différents systèmes retenus par le GIF [3]

Système	Spectre neutronique	Caloporteur	Puissance (Mégawatt électrique MWe)	Membres actifs participant aux projets de recherche ²
Réacteur à gaz très haute température	Thermique	Hélium	250-300	Euratom, France, Japon, Chine, Corée du Sud, Suisse, États-Unis, Canada
Réacteur rapide à caloporteur sodium	Rapide	Sodium	50-150 300-1500 600-1500	Euratom, France, Japon, Chine, Corée du Sud, Russie, États-Unis
Réacteur à eau supercritique	Thermique/ rapide	Eau	300-700 1000-1500	Canada, Euratom, Japon, Chine, Russie
Réacteur à sels fondus	Thermique/ rapide	Sels de fluorure	1000	Euratom, France, Russie, Suisse
Réacteur rapide à caloporteur plomb	Rapide	Plomb	20-180 300-1200 600-1000	Euratom, Japon, Corée du Sud, Russie
Réacteur rapide à caloporteur gaz	Rapide	Hélium	1200	Euratom, France, Japon, Suisse

I.1.2. Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium

La France s'est positionnée sur la conception des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) en raison de son expérience des réacteurs Phénix et Superphénix [1]. Un schéma type de réacteur de cette filière est présenté à la **Figure I-2**.

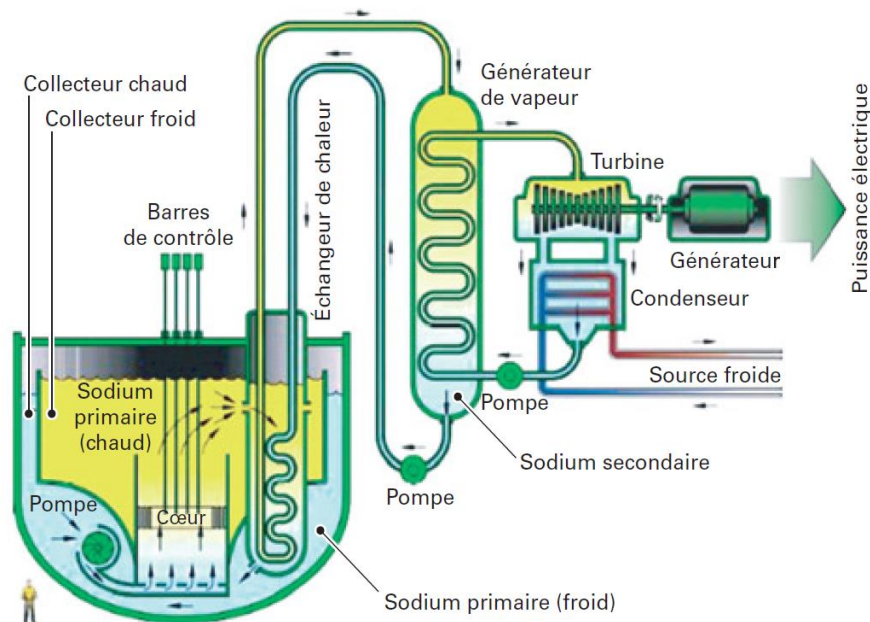


Figure I-2 : Schéma d'un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium [4].

² Le Royaume-Uni participe aux activités du GIF à travers Euratom.

Afin de produire de l'électricité, les réacteurs nucléaires entretiennent et contrôlent une réaction de fission en chaîne de l'uranium et du plutonium [5]. Les neutrons libérés lors de la fission sont qualifiés de rapides car ils possèdent une énergie de plusieurs MeV. Cependant, comme le montre la **Figure I-3**, les sections efficaces³, représentant la probabilité de fission des isotopes fissiles de l'uranium et du plutonium, sont beaucoup plus élevées aux faibles énergies qu'en spectre rapide. C'est pourquoi dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) du parc actuel, ces neutrons sont ralentis par collisions élastiques successives avec le milieu modérateur⁴. Leur énergie est alors considérablement réduite (eV), ils sont appelés neutrons thermiques ou thermalisés. Les ressources en matière fissiles étant limitées lors du développement de ces réacteurs, l'utilisation d'un modérateur a permis d'augmenter les probabilités de fission et ainsi de réduire les quantités de matières fissiles au cœur du réacteur.

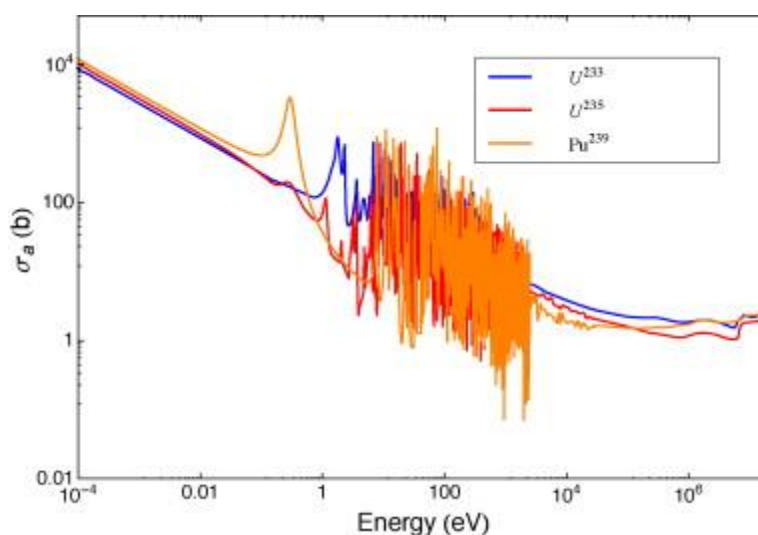


Figure I-3 : Évolution de la section efficace macroscopique d'absorption neutronique d'éléments fissiles typiques dans le combustible [6].

Contrairement aux REP, le fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides est incompatible avec la présence d'éléments modérateurs au cœur du réacteur. Le fluide caloporteur choisi pour le RNR étudié en France est le sodium liquide car, en plus de ne pas ralentir les neutrons, il respecte d'autres critères importants tels qu'une faible inertie thermique et une large plage de température d'utilisation (entre 97,8 et 881,5°C) [7]. Il est en outre peu coûteux et disponible en grandes quantités. Cependant, la forte réactivité du sodium avec l'eau ou l'oxygène présent dans l'air impose la conception de systèmes de conversion d'énergie

³ Section efficace : aire équivalente d'interaction qui caractérise la probabilité que se produise une interaction entre une particule incidente et une particule cible, généralement exprimée en barns (1 barn = 10^{-24} cm²).

⁴ Modérateur : élément formé de noyaux légers permettant de ralentir les neutrons libérés lors de la fission nucléaire.

adaptés afin d'éviter ce type d'interactions lors du fonctionnement du réacteur ou des opérations de maintenance et de démantèlement [8].

En outre, ce type de réacteur, couplé à un cycle fermé du combustible, permet une optimisation durable des ressources (Figure I-4) par l'utilisation en quasi-totalité de l'uranium [4] et de tous les isotopes du plutonium [9]. Ceci permet alors un recyclage multiple du combustible et l'utilisation du plutonium produit par les centrales actuelles suite aux captures neutroniques successives sur l'uranium. Un autre intérêt de ce type de réacteur est sa capacité à transmuter⁵ les éléments radioactifs à vie longue tels que les actinides mineurs⁶, ce qui présente l'avantage d'une forte réduction de la quantité, de la radiotoxicité et de la durée de vie des déchets de haute activité et à vie longue [9].

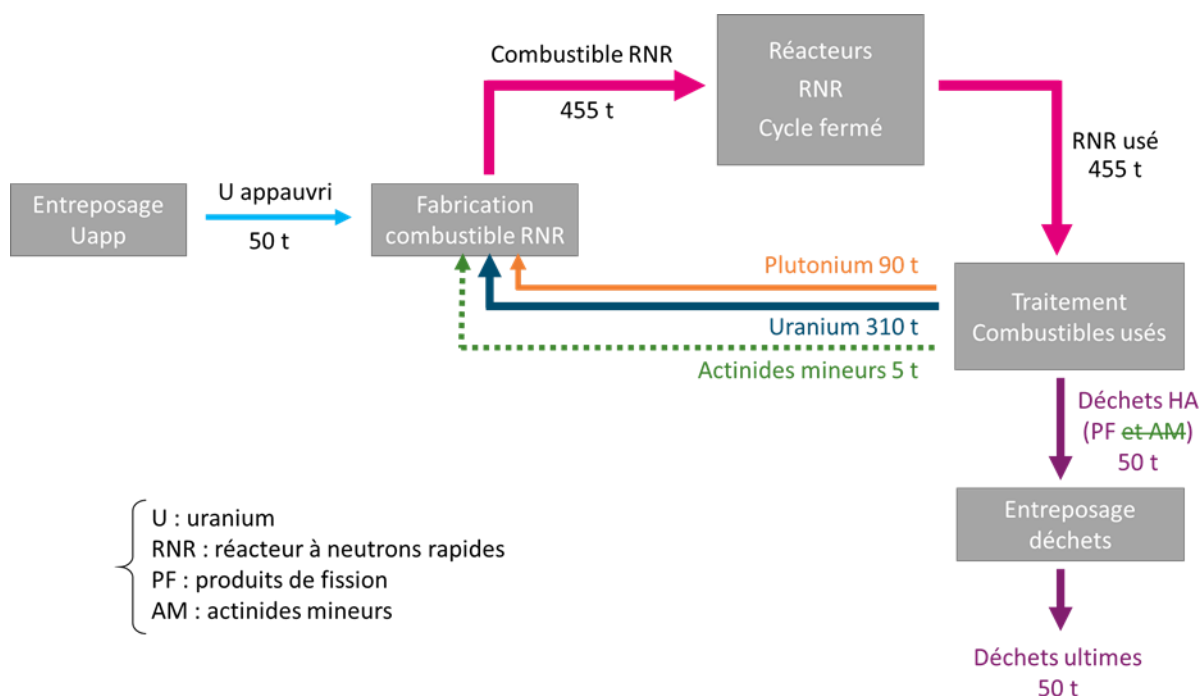


Figure I-4 : Le cycle des matières nucléaires dans un parc RNR en mode isogénérateur (égalité entre la production et la consommation de matière fissile) [7].

⁵ Transmutation : transformation d'un nucléide en un autre nucléide par une réaction nucléaire.

⁶ Noyaux lourds autres que le plutonium et l'uranium (neptunium, américium, curium) formés dans un réacteur par captures successives de neutrons par les noyaux d'uranium de métal lourd de tout type dans le combustible.

I.2. Le carbure de bore en tant qu'absorbant neutronique

I.2.1. Éléments de maîtrise de la réactivité

L'absence de modérateur au cœur du réacteur impose cependant la mise en œuvre d'un absorbant neutronique extrêmement performant. Celui-ci permet d'assurer le contrôle de la réaction de fission et d'assurer une bonne protection neutronique sur les faces latérales et supérieures du cœur. À titre d'exemple, les barres de contrôle qui le contiennent sont mobiles dans le cœur du réacteur et permettent de piloter sa puissance en s'abaissant ou en remontant. En cas d'incident, la chute de ces barres dans le cœur stoppe instantanément la réaction en chaîne.

Le choix des matériaux absorbants s'oriente selon les principaux critères de sélection suivants [10] :

- une section efficace d'absorption des neutrons d'au moins quelques barns pour les neutrons rapides ;
- la radiotoxicité des matériaux et celle des déchets générés suite à leur utilisation ;
- leurs propriétés mécaniques et thermiques ainsi que leur évolution sous irradiation ;
- leur compatibilité chimique avec l'ensemble des éléments environnants comme le matériau constitutif de la gaine ou du caloporteur.

Dans le domaine des neutrons rapides, seul le bore, le hafnium et certaines terres rares présentent une efficacité d'absorption neutronique significative (**Figure I-5**) [10].

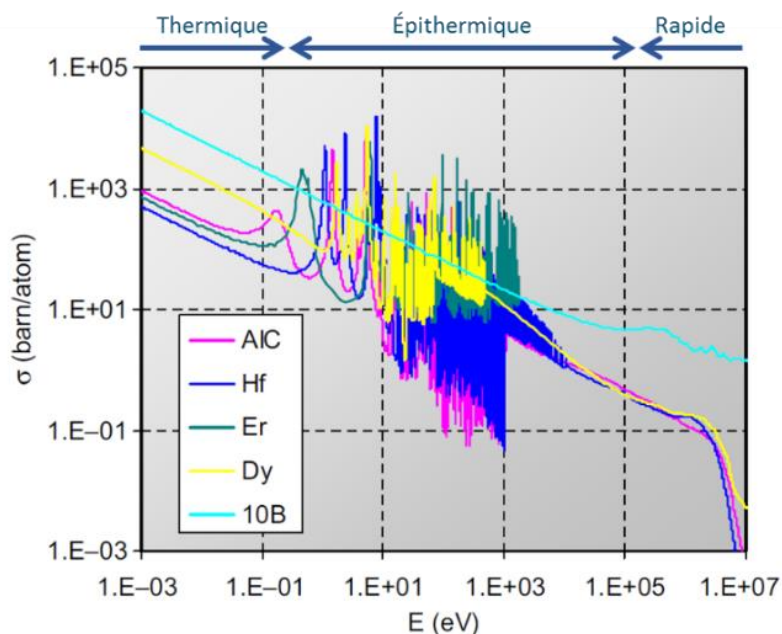


Figure I-5 : Évolution des sections efficaces macroscopiques d'absorption neutronique en fonction de l'énergie des neutrons incidents pour les matériaux les plus courants [10].

L'utilisation des terres rares est envisagée sous leur forme oxyde Er_2O_3 ou Dy_2O_3 souvent combinée à TiO_2 . Cependant, l'utilisation des oxydes d'euporium et de dysprosium est limitée par leurs coûts élevés. En outre, excepté pour le dysprosium, les terres rares génèrent des déchets nucléaires de forte activité [11]. Concernant les RNR-Na, c'est le bore qui est retenu et introduit dans les gaines absorbantes sous la forme de pastilles frittées de carbure de bore denses à $95 \pm 2 \%$, telles que celle présentée à la **Figure I-6**. Ces dernières sont élaborées par frittage sous charge à haute température ($2000 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]), appelé Hot Pressing, avec un diamètre de l'ordre de 20 mm et une hauteur d'environ 30 mm. Les microstructures ainsi obtenues étaient largement micrométriques [12]. C'est l'isotope ^{10}B présent dans le matériau qui possède la section d'absorption neutronique la plus intéressante, de 3850 barns pour 0,025 eV à quelques barns pour les neutrons rapides [13]. L'isotope ^{10}B est présent à 20 % dans le bore naturel, mais un enrichissement à 90 % peut être envisagé pour augmenter les performances de l'absorbant en utilisant une poudre d'oxyde de bore enrichie en ^{10}B lors de la fabrication du carbure de bore.

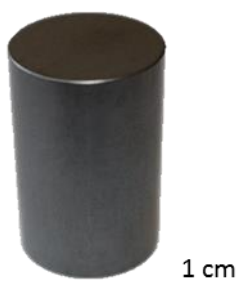


Figure I-6 : Pastille type en carbure de bore frittée pour les RNR-Na.

Le carbure de bore fait partie des matériaux céramiques présentant une des duretés les plus élevées à température ambiante ($\approx 35 \text{ GPa}$ [14]), après le diamant et le nitrure de bore cubique. Il présente un module de Young élevé ($\approx 450 \text{ GPa}$), un faible coefficient d'expansion thermique ($\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) et il est relativement léger [14]. En effet, sans enrichissement en ^{10}B , la masse volumique théorique du carbure de bore est de $2,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Selon sa stœchiométrie, elle augmente linéairement avec le taux de carbone suivant la relation [15] :

$$D = 2,422 + 0,0048 [C] \text{ \%at.} \quad (I.1)$$

En outre, il présente l'avantage de posséder un large domaine d'existence en fonction du rapport atomique B/C [10], ce qui favorise la stabilité de ses propriétés physico-chimiques sous des conditions variables de température et de pression. Sa stœchiométrie en carbone peut en effet varier d'environ 8,8 %at., la limite dite « riche en bore » $\text{B}_{10,4}\text{C}$, à environ 20 %at., la

limite dite « riche en carbone » B_4C [16–18]. Cependant, la difficulté à analyser plusieurs éléments légers au sein d'un même échantillon a conduit à des imprécisions sur la détermination du domaine d'existence de cette phase. Dans ce contexte, en 1991, Schwetz *et al.* [19] ont évalué la composition de la phase carbure de bore à 18,8 %at. en carbone, correspondant à la formule $B_{4,3}C$. Cette analyse de la composition a été menée par microsonde électronique dite « de Castaing » et par analyses chimiques globales. Saengdeejing *et al.* [20] ont proposé, sur la base d'une modélisation thermodynamique de type CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), un diagramme de phases bore-carbone calculé (**Figure I-7**) en accord avec la plupart des résultats expérimentaux de la littérature [16,17,19,21]. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement [21] et par modélisation thermodynamique [20] que le carbure de bore possède une fusion congruente à 2450 °C et forme un eutectique avec le graphite.

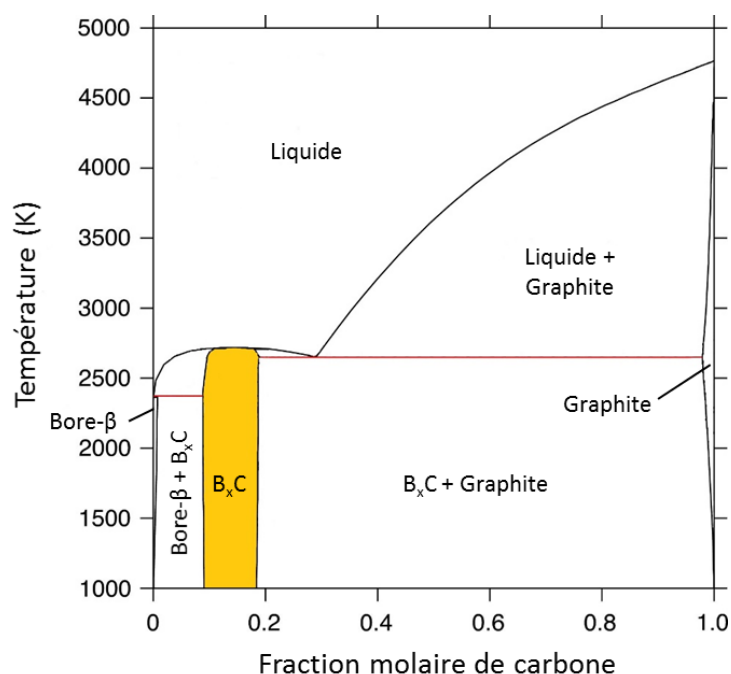


Figure I-7 : Diagramme de phases Bore-Carbone [20].

Le carbure de bore est isostructural du bore- α [22]. Il cristallise dans un groupe d'espace rhomboédrique R-3m n°166 [15] et possède une maille élémentaire composée d'icosaèdres B_{12} et/ou $B_{11}C$ reliés par des chaînes triatomiques C-B-C et/ou C-B-B selon l'axe (111) du rhomboèdre. Des arrangements bore-lacune-bore, notés « $B\Box B$ », ont également été évoqués dans la littérature [23]. L'importance de la plage de concentration en lacunes permet d'expliquer le large domaine de composition chimique de la phase carbure de bore [24]. Ainsi, la composition $B_{4,3}C$ peut être expliquée par une structure contenant majoritairement des octaèdres de $B_{11}C$, composés de chaînes C-B-C et d'éléments « $B\Box B$ » [23].

De par les relations de symétrie qu'il existe entre les deux systèmes cristallins, cette structure peut aussi être décrite selon une maille hexagonale, l'axe $[0001]$ du réseau correspondant à la direction $[111]$ du rhomboèdre, comme illustré à la **Figure I-8**.

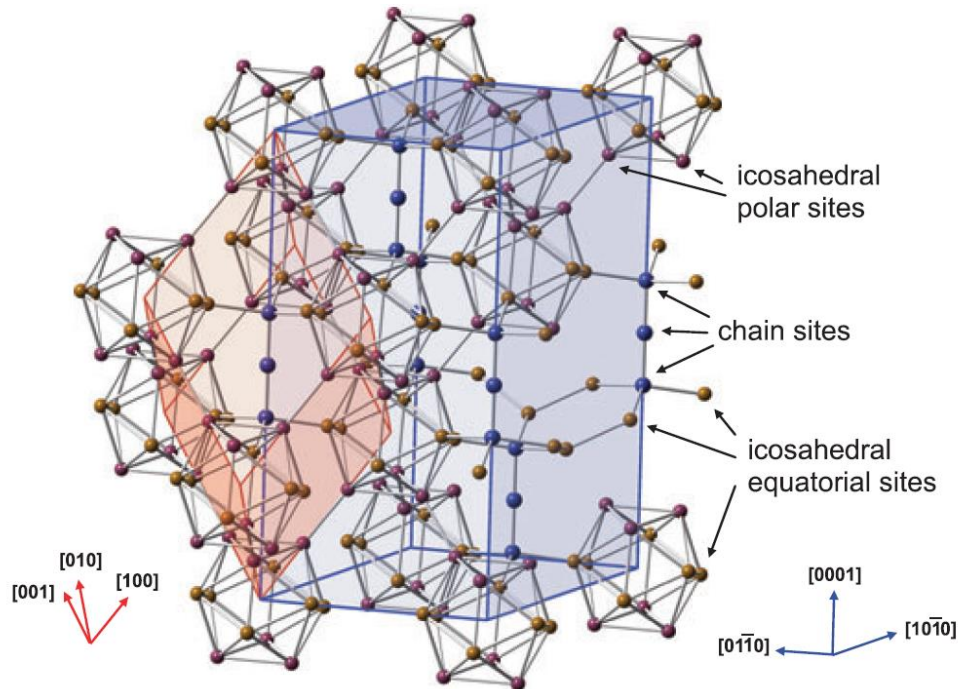


Figure I-8 : Réseau cristallin du carbure de bore
(en rouge la maille rhomboédrique et en bleu la maille hexagonale) [25].

De nombreuses études ont mis en évidence la corrélation représentée à la **Figure I-9**, entre la teneur en carbone du carbure de bore et les paramètres de maille [23]. Les paramètres de maille hexagonaux a et c décroissent linéairement avec l'augmentation de la teneur en carbone, à partir de 13,3 %at. pour le paramètre c . Ceci peut être expliqué d'une part, par la formation d'un composé intermédiaire $B_{6,5}C$ pour cette teneur en carbone et, d'autre part, par le changement de mécanismes d'incorporation des atomes de carbone dans le réseau [25]. Un des modèles issu de la littérature [26,27] propose les changements structuraux qui suivent, comme illustré à la **Figure I-10**. Quand le ratio en carbone décroît, le nombre d'icosaédres B_{12} augmente progressivement jusqu'à un taux de carbone de 13,3 %, ratio pour lequel se forme le composé $B_{6,5}C$ dont la composition structurale estimée est $(B_{12})C-B-C$. Pour des teneurs en carbone plus faibles, les atomes de carbone des chaînes C-B-C sont substitués par des atomes de bore dont les rayons atomiques sont supérieurs à ceux des atomes de carbone, respectivement 85 et 70 pm, conduisant à des chaînes C-B-B [25].

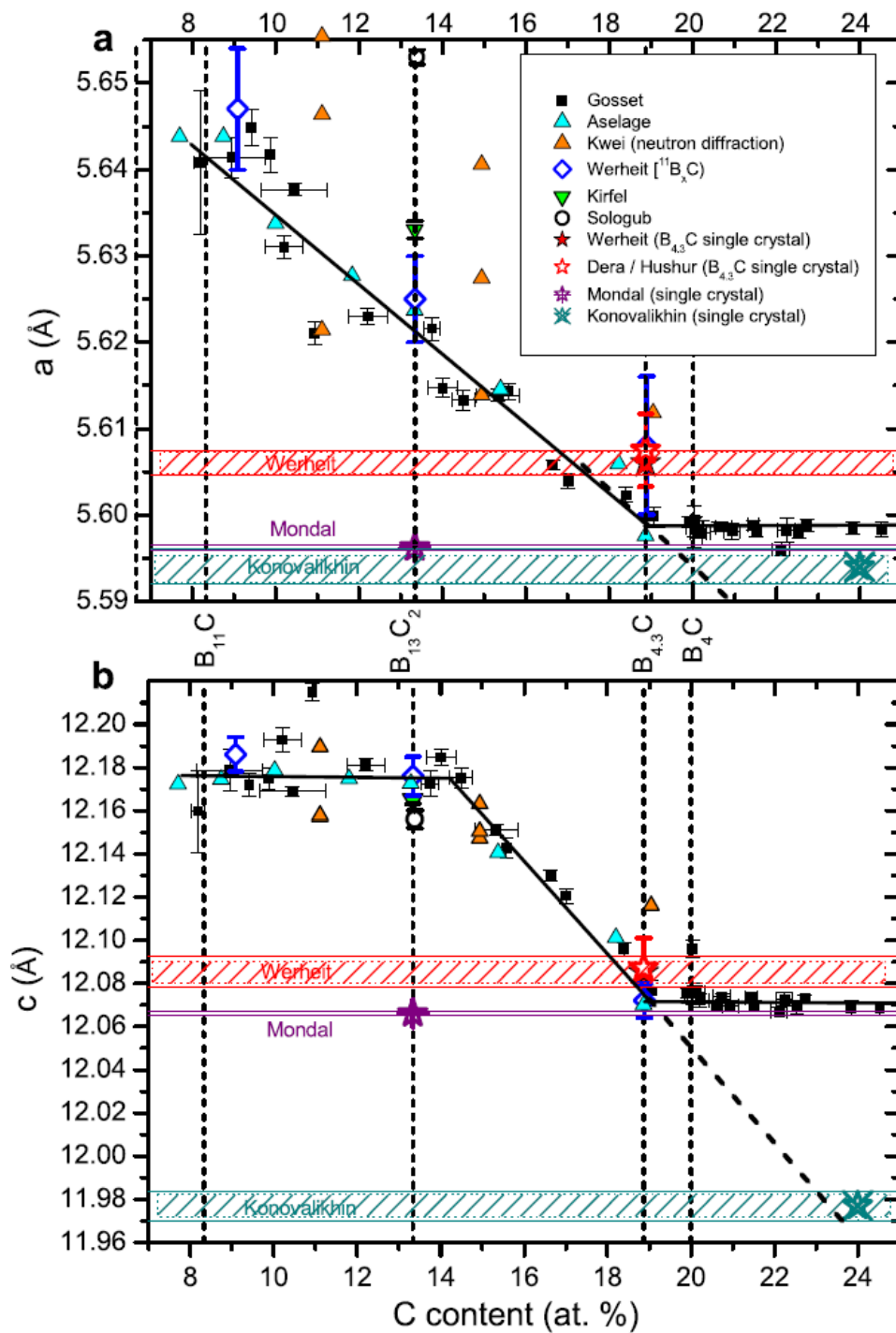


Figure I-9 : Évolution des paramètres de maille (a et c) avec le taux de carbone [23]

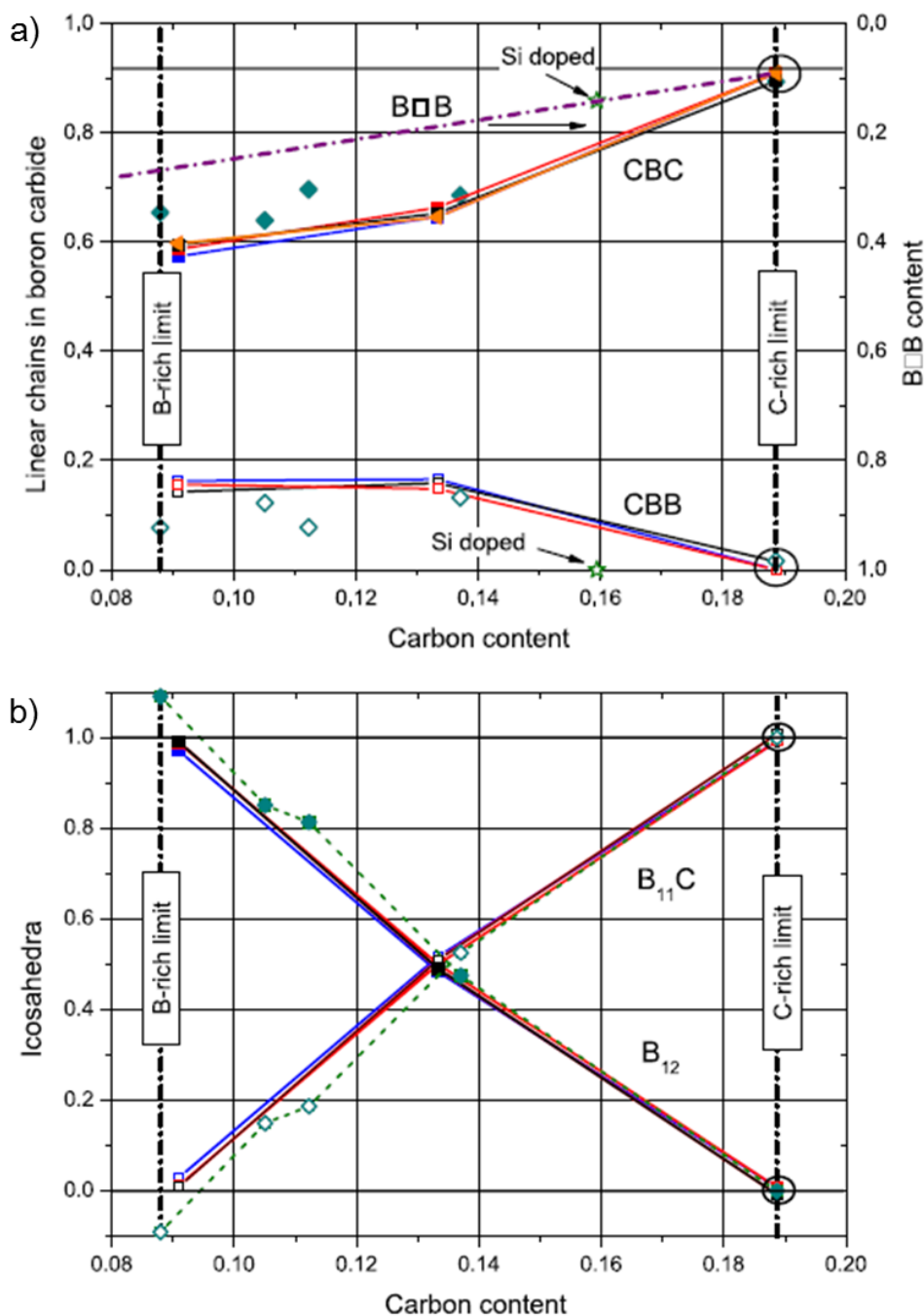


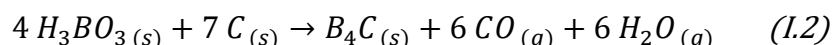
Figure I-10 : Évolution a) de la nature des chaînes et b) de la nature des icosaèdres au sein de la phase carbure de bore en fonction du taux de carbone [22].

I.2.2. Synthèse du carbure de bore sous forme pulvérulente

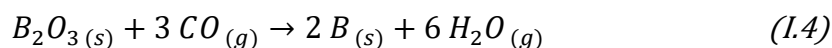
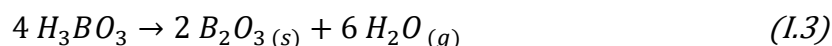
La poudre de carbure de bore est généralement préparée par réduction d'oxyde de bore obtenu à partir d'acide borique de formule chimique H_3BO_3 . Les synthèses se font le plus souvent par carbothermie ou magnésiothermie. Les procédés associés sont décrits plus en détails dans les paragraphes ci-dessous.

I.2.2.1. Voie carbothermique

La synthèse carbothermique peut être résumée par l'équation de réaction globale [28] :



Cette réaction globale traduit une succession de trois étapes :



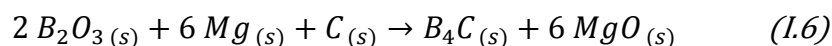
Le bore et le carbone peuvent être utilisés comme matières premières pour une synthèse directe [29], mais il est plus économique d'utiliser comme produits de l'oxyde de bore (B_2O_3), de l'acide borique (H_3BO_3), du borax ($Na_2B_4O_7$), du charbon actif ou du coke de pétrole [30–32]. Les réactifs, dont les ratios influent directement sur la qualité du produit obtenu, sont soumis à des températures supérieures à 2000 °C. Des étapes de purification sont alors réalisées sur le produit obtenu [30,32]. Le produit de réaction est concassé et broyé pour obtenir une poudre à la granulométrie désirée. Par cette méthode, des poudres micrométriques ou submicrométriques peuvent être obtenues, mais contiennent généralement des traces de carbone libre.

Le faible coût des matières premières et des équipements nécessaires font de cette voie de synthèse celle qui est actuellement privilégiée dans l'industrie. Cependant, cette réaction nécessite des températures de traitement très élevées. De plus, les étapes finales de concassage et broyage peuvent être coûteuses, imposer des délais de fabrication supplémentaires et entraîner de la contamination du carbure de bore par les corps broyant.

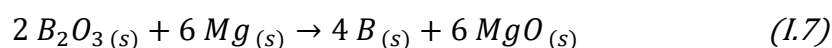
Certaines voies d'optimisation ont également été étudiées. Ainsi, afin d'abaisser la température de synthèse, l'utilisation de polyol parmi les réactifs permet la création d'un ester de borate qui va faciliter la dispersion du bore et des sources de carbone. L'emploi d'acide citrique [33,34], d'éthylène glycol [35], de mannitol [36] ou d'alcool polyvinylique [37] ont permis d'obtenir du carbure de bore pour des températures de fabrication plus faibles, de l'ordre de 1450 °C.

I.2.2.2. Voie magnésiothermique

Une alternative à la production de carbure de bore par carbothermie est la voie magnésiothermique, dont la réaction-bilan est la suivante [28] :



Cette réaction peut être décomposée en deux étapes successives :



Dans ce cas, le carbure de bore est généralement produit à partir de 930 °C dans un four tubulaire en graphite [15,38,39], en utilisant des réactifs similaires à la synthèse par carboréduction ainsi qu'une source de magnésium. C'est ce procédé qui a été employé en France pour l'approvisionnement des éléments absorbants des réacteurs à neutrons rapides Phénix et Superphénix. La réaction d'oxydation du magnésium étant très exothermique, celle-ci va s'auto-propager une fois la température d'initiation atteinte. Les produits obtenus sont lavés à l'eau chaude pour éliminer l'excès d'oxyde de bore, puis à l'acide sulfurique ou chlorhydrique pour retirer la magnésie formée ou les autres impuretés. Cette méthode permet d'obtenir des poudres très fines [40]. Cependant, la réaction magnésiothermique est difficilement contrôlable. Les tailles et formes des particules obtenues sont relativement hétérogènes. De plus, le rendement de la synthèse reste faible du fait de la formation d'oxyde et de borate de magnésium en tant que sous-produits de réaction.

Des travaux récents ont permis d'obtenir par cette voie des nanoparticules de carbure de bore. En effet, Sharifi *et al.* [41] ont obtenu des particules dont le diamètre moyen est compris entre 10 et 80 nm par combustion auto-propagée après 80 h de broyage planétaire d'un mélange de poudres d'oxyde de bore, de magnésium et de carbone. Les équipes de Asgarian [42] et Farzaneh [43] ont obtenu des tailles moyennes de particules de carbure de bore de l'ordre de 20 à 40 nm à 750 °C en utilisant du carbone mésoporeux comme source de carbone. Cependant, ce procédé est difficile à adapter à plus grande échelle tout en conservant des compositions chimiques et des tailles de particules homogènes. Il existe également un risque d'emballlement de la réaction de combustion auto-propagée pour la production de volumes de poudre plus importants.

I.2.2.3. Autres voies de synthèse

Plusieurs autres méthodes de synthèse du carbure de bore ont fait l'objet de travaux spécifiques dans la littérature. Par exemple, Chen *et al.* [44] ont synthétisé des nanoparticules de stœchiométrie B_4C avec une granulométrie de 80 nm par dépôt chimique en phase vapeur sur des nanotubes de carbone. Par ailleurs, Han *et al.* [45] ont obtenu des nano-filaments de carbure de bore ainsi que des nanotubes B_xC ($x > 0,10$) par réaction de vapeur d'oxyde de bore avec des nanotubes de carbone. Le carbure de bore peut également être obtenu à l'aide d'une torche à plasma. Ainsi, Mishra *et al.* [46] ont synthétisé une poudre de carbure de bore par traitement plasma de dix minutes d'un mélange de poudres d'acide borique et de carbone. Par ce procédé, il est également possible d'obtenir une poudre nanométrique par évaporation-condensation [47].

I.2.3. Frittage du carbure de bore

Afin de réaliser des pièces denses de carbure de bore, une étape de frittage à haute température est nécessaire. Après une rapide description du phénomène de frittage, la consolidation d'un compact granulaire de carbure de bore par frittage Hot Pressing sera détaillée puisqu'il s'agit de la voie de mise en forme et de densification de référence des matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires Phénix et Superphénix [1].

I.2.3.1. Définition et généralités sur le frittage

Le phénomène de frittage correspond à la consolidation d'un milieu pulvérulent par l'application d'une température inférieure à sa température de fusion afin de lui conférer une cohésion mécanique suffisante. Ce mécanisme tend à minimiser l'énergie de surface du milieu dispersé par une redistribution de la matière [48]. Le frittage peut s'effectuer sans charge appliquée (frittage naturel) ou sous l'application d'une pression extérieure (uniaxiale ou isostatique).

Dans le cas du frittage à l'état solide, la diffusion de la matière peut être surfacique (intergranulaire) ou volumique (intragranulaire). Les mécanismes de diffusion de surface sont activés à plus basse température et, plus particulièrement, pour des particules de petites tailles. Ce mécanisme s'accompagne de la croissance du pont formé entre deux grains initialement en contact. À plus haute température, les mécanismes de diffusion en volume se produisent par diffusion des atomes à travers le réseau cristallin. Si l'apport de matière au joint de grain provient de la surface des grains, c'est-à-dire de A vers B sur la **Figure I-11**, trois chemins de diffusion interviennent : par voie gazeuse (1), par diffusion surfacique (2) ou volumique (3).

Dans ce cas, il s'agit d'un processus de consolidation sans qu'il n'y ait densification. D'autre part, si l'apport de matière provient du point de contact entre les deux grains, de C vers B sur la **Figure I-11**, la diffusion s'effectue le long du joint de grain (4) ou en volume (5) ; ce sont des mécanismes densifiants.

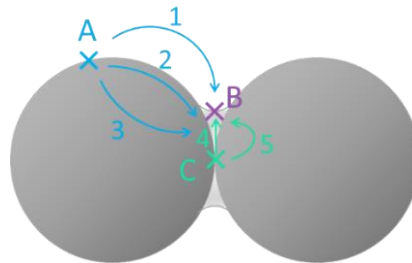


Figure I-11 : Les différentes voies de diffusion de la matière au cours du frittage à l'état solide [48].

Au final, le frittage d'un compact de poudre peut être décrit en trois grandes étapes (**Figure I-11**) :

- i. Formation et croissance des ponts entre les grains par diffusion de matière, les grains peuvent également grossir pendant cette période ;
- ii. Élimination de la porosité ouverte (*i.e.* porosité débouchant vers l'atmosphère de frittage), ce qui conduit à la densification du matériau ;
- iii. Élimination de la porosité fermée (qui n'est pas en contact avec l'atmosphère de frittage).

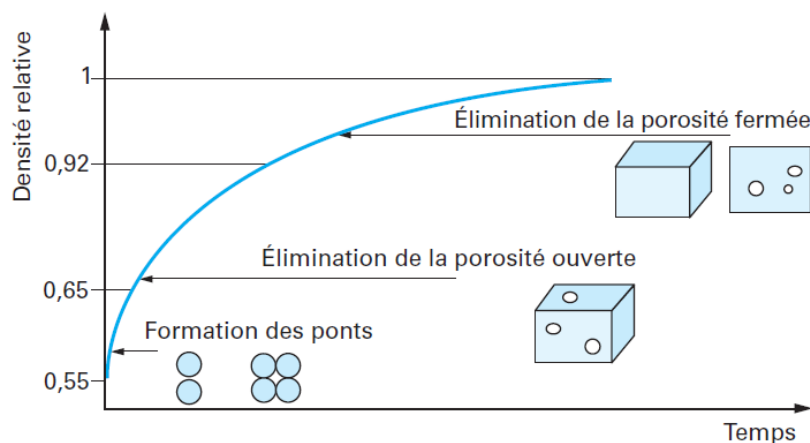


Figure I-12 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [49]

I.2.3.2. Frittage naturel ou sous charge du carbure de bore

Les liaisons atomiques du carbure de bore présentant un caractère fortement covalent, la diffusion des atomes dans son réseau cristallin est difficile à des températures modérées. Il est par conséquent difficile d'obtenir une céramique dense par frittage naturel [50–53]. Différentes approches ont donc été envisagées pour améliorer la cinétique de densification de

cette phase céramique : l'emploi de températures proches de son point de fusion, l'application d'une charge mécanique lors du traitement thermique ainsi que la mise en œuvre d'ajouts de frittage.

En outre, les poudres commerciales de carbure de bore contiennent des traces de silicium, de fer et de chlore avec des teneurs massiques variant entre 0,15 et 0,05 % [54–57]. Ces impuretés mineures peuvent provenir des matières premières, ou dans le cas du chlore, d'une étape de lavage à l'acide chlorhydrique destinée à éliminer le carbone résiduel. Le carbure de bore contient en effet des phases secondaires de carbone libre et d'oxyde de bore, qui proviennent du procédé de fabrication et de sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Le carbone libre est présent sous sa forme structurale de type graphite, avec une teneur pouvant atteindre jusqu'à 2,3 % mass. dans certaines poudres commerciales [58]. Le taux d'oxygène mesuré dans les poudres commerciales, principalement liés à la présence d'oxyde de bore, varie de 0,35 à 2,75 % mass. pour des poudres micrométriques et submicroniques [51,59].

Il est communément admis que les espèces de type oxyde de bore sont localisées à la surface des particules élémentaires de carbure de bore [51,53,60]. Récemment, Réjasse *et al.* [59] ont confirmé ce phénomène par des observations microstructurales, menées par Microscopie Électronique en Transmission (MET), présentées en **Figure I-13**. Sur celle-ci, on peut apercevoir une couche amorphe en périphérie du grain observé, repérée par des flèches noires. Cette couche superficielle a été associée à une hydroxylation de la surface des cristallites, par corrélation avec des analyses chimiques [59].

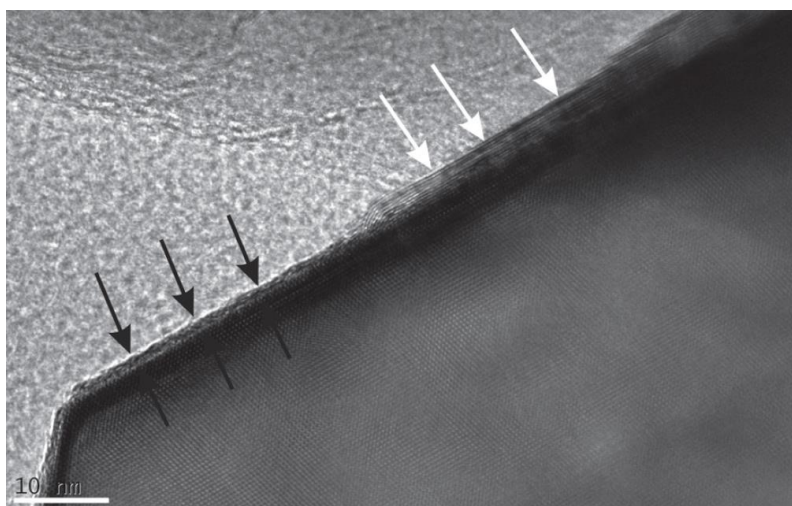
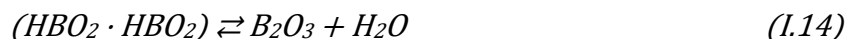


Figure I-13 : Micrographie MET d'une particule de poudre de carbure de bore fournie par Réjasse *et al.* [59]. Les flèches blanches indiquent du carbone libre sous forme graphite et les flèches noires une couche amorphe associée à une couche d'hydroxyle de bore (ou encore appelé acide borique, H_3BO_3).

Au cours du traitement thermique, la décomposition de l'acide borique fait appel à des mécanismes complexes. D'après Lee et Speyer [53], celui-ci se déshydrate pour former de l'oxyde de bore B_2O_3 , en passant par les composés intermédiaires HBO_2 à 170 °C et $H_4B_2O_5$ vers 236 °C, ce qui, selon ces auteurs, donnerait des réactions de type :



Par ailleurs, Slutskii *et al.* [61] proposent un mécanisme réactionnel différent, la décomposition de l'acide borique passant selon eux par la formation d'un complexe ($HBO_2 \cdot HBO_2$) :



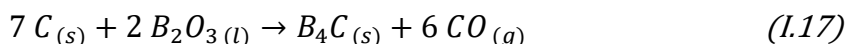
En parallèle à ce schéma réactionnel, le complexe ($HBO_2 \cdot HBO_2$) se transforme en un dimère comparativement stable :



Ensuite, la volatilisation de l'oxyde de bore se produit, à une température estimée à 900 °C sous pression atmosphérique [62] :



Cette couche d'oxyde présente à la surface des particules de carbure de bore constitue un obstacle au frittage en empêchant le contact direct entre les grains [53]. De plus, sa présence provoque le grossissement des grains car, à l'état liquide ou gazeux, l'oxyde fournit un chemin de diffusion rapide et non-densifiant à la surface des particules [63]. L'oxyde de bore peut être éliminé de la poudre de départ par lavage au méthanol [64,65] ou au cours du frittage, par réaction avec du carbone [60] selon la réaction :



Le carbone libre peut être ajouté à la poudre de départ mais les poudres commerciales en contiennent déjà en tant qu'impuretés. Selon le ratio C/ B_2O_3 présent, l'oxyde de bore et le carbone libre vont être consommés partiellement ou complètement. Cependant, la production

d'espèces gazeuses lors de cette réaction peut être un frein à la densification. Asadikiya *et al.* [60] ont estimé par modélisation thermodynamique, selon la démarche de type CALPHAD, le ratio idéal C/B₂O₃ à 3,5 pour lequel tout l'oxyde de bore et le carbone seraient consommés. Un déficit en carbone entraîne la formation de nouvelles espèces gazeuses comme (BO)_{2(g)} ou B₂O_{3(g)} au détriment de la densification du matériau. Un excès en carbone provoque la diminution des propriétés mécaniques du fritté telles que le module de Young [19]. Il est donc conseillé de se placer à un ratio très légèrement supérieur à 3,5 afin d'éviter le déficit en carbone tout en limitant l'altération des propriétés mécaniques [60].

Pour obtenir des matériaux denses à base de carbure de bore par frittage naturel, il faut généralement employer des températures proches de la température de fusion, selon la composition et la granulométrie des poudres initiales (**Tableau I-2**).

Tableau I-2 : Principales expériences et résultats sur le frittage naturel du carbure de bore.
Légende : (-) pas d'additifs, (n. r.) non renseigné.

Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Additif	Densité relative (%)	Taille de grains (µm)	Auteurs
2250	n. r.	30	-	92	2,8	Lee [53]
			carbone	99	2,3	
2250	30	30	-	65	1-5	Dole [51]
2300	30	30	-	73	5-10	
		300	-	83	5-20	
		30	carbone	97	3	
2275	60	n. r.	-	81	2-20	Roy [52]
2300				85		
2375				90		
2250	120	30	-	95,5	n. r.	Zorzi [66]
			4 % mass. carbone	98		
2200	120	15	5 % mass. TiC	95	18	Sigl [67]
			9 % mass. TiC	96,5	12	
			16 % mass. TiC	98,5	5	
2050	60	n. r.	-	73,5	n. r.	Saeedi Heydari [68]
			5 % vol. TiO ₂	84		
			15 % vol. TiO ₂	96		

Lee *et al.* [53] ont étudié la densification de compacts de poudre de carbure de bore par dilatométrie. Après un début de densification vers 1800 °C, la vitesse de densification augmente entre 1870 et 2010 °C. Au-delà de 2130 °C, la vitesse de densification est plus conséquente. En effet, même si la fusion du carbure de bore se situe vers 2450 °C, la présence d'impuretés dans les poudres initiales conduit à l'apparition d'une phase liquide à plus basse température favorisant la cinétique des mécanismes de transport de matière densifiants.

Dole *et al.* [51] ont densifié des massifs de carbure de bore par frittage naturel à 2250 °C présentant une densité relative de 65 %. L'augmentation de la température de frittage à 2300 °C, sous les mêmes conditions, a permis d'obtenir une meilleure densité (73 %), mais au détriment de la taille des grains qui a été multipliée par deux, de 5 à 10 µm. De même, Roy *et al.* [52] ont étudié le frittage naturel du carbure de bore en utilisant plusieurs granulométries de poudres (0,5 ; 0,8 et 2 µm). En-dessous de 2300 °C, quelle que soit la granulométrie de départ, les densités relatives des massifs sont inférieures à 85 %. Pour des températures plus élevées, les massifs densifiés à partir des poudres les plus fines présentent, sous les mêmes conditions de frittage, de meilleures densités. Des matériaux de densités relatives de l'ordre de 90 % ont été obtenus par frittage des poudres dont les particules sont inférieures au micromètre.

Par ailleurs, un résumé des différentes études de frittage sous charge uniaxiale (*i.e.* Hot Pressing) est présenté au **Tableau I-3**. Ainsi, Angers *et al.* [69] ont étudié le comportement en frittage sous charge (ou Hot Pressing) de plusieurs lots de poudres de carbure de bore provenant de différents fournisseurs. Dans chaque cas, une température de maintien isotherme supérieure ou égale à 2000 °C (pour une contrainte de 35 MPa) est requise pour obtenir des échantillons denses. Des échantillons frittés à 2200 °C par Angers *et al.* [69] sous une contrainte de 35 MPa présentent des densités relatives nettement supérieures à ceux qui ont été frittés à 1900 °C (respectivement 99 et 80 %). En outre, les microstructures ont relativement peu évolué, avec des tailles de grains moyennes respectives de 16 et 12 µm.

Enfin, plus la contrainte appliquée est importante, plus les densités relatives obtenues sont élevées pour une même température. Ainsi, Angers *et al.* [69] ont fritté des échantillons à 1900 °C sous différentes charges. Une contrainte appliquée trois fois plus importante, de 20,7 à 68,9 MPa, a permis d'augmenter la densité relative des frittés de 77 à 85 %.

Lors d'essais de frittage naturel (**Tableau I-2**) ou sous charge (**Tableau I-3**), l'augmentation de la température de frittage ou de la rampe de chauffage permet d'obtenir des échantillons plus denses. D'après Lee *et al.* [53], des rampes de chauffage rapides permettent

d'une part, une sublimation/vaporisation accélérée de B_2O_3 et, d'autre part, de minimiser la durée liée au grossissement des grains. En augmentant la vitesse de montée en température d'un facteur 10 dans un four de frittage naturel adapté, Dole *et al.* [51] ont obtenu des massifs plus denses : de 73 % pour une vitesse de 30 °C.min^{-1} contre 83 % pour 300 °C.min^{-1} .

L'emploi d'ajouts de frittage dans les poudres initiales constitue une autre approche pour abaisser la température de frittage, et peut également permettre de limiter la croissance des grains et obtenir des propriétés mécaniques majorées. Un des additifs les plus courants est le carbone. Le frittage s'initie à plus basse température (1350 °C), en raison du contact direct entre les particules suite à la formation de gaz $CO_{(g)}$, issu de la réaction entre le carbone et B_2O_3 [53]. De nombreux autres additifs ont fait l'objet d'études sur le frittage de carbure de bore, comme TiB_2 [66], SiC [66,70], Ni [71], Al_2O_3 [72], Al [73], Si [73], Fe [74], TiO_2 [68], TiC [67], ZrO_2 [75].

Tableau I-3 : Principales expériences et résultats sur le frittage Hot Pressing du carbure de bore.
 Légende : (-) pas d'additifs, (n. r.) non renseigné.

Température de frittage °C	Temps de palier min	Vitesse de chauffe °C/min	Contrainte appliquée MPa	Additif	Densité relative %	Taille de grains µm	Auteurs
2400	45	3,3 20	34,4	-	95 >99	n. r.	Angers [69]
1900 2050 2200	45	20	34,4	-	80 98,5 >99	12 14 16	Angers [69]
1900	45	20	20,7 34,4 68,9	-	77 80 85	n. r.	Angers [69]
2000	60	20	30	- 1 % vol. Al ₂ O ₃ 2,5 % vol. Al ₂ O ₃ 5 % vol. Al ₂ O ₃	88 95 98,5 99	n. r.	Kim [72]
2150 1850	65 50 40 30	n. r.	35	- 10 % mass. (W,Ti)C 30 % mass. (W,Ti)C 50 % mass. (W,Ti)C	95,0 98,5 99,2 99,5	6-10 1-2 0,5-1,5 <1	Deng [76]
1850 1900 1950	60	10	30	-	85 90 99	1,7 1,9 3,1	Du [77]
1950	60	10	20 25 30	-	92 97 99	2,0 2,4 3,1	Du [77]
1900	30 40 60	20	75	-	97,3 98,0 98,5	1,85 1,94 2,18	Zhang [78]
1900	30 40 60	20	100	-	99,7 99,8 99,8	1,96 2,07 2,29	Zhang [78]

I.2.4. Mécanismes de dégradation sous irradiation

La **Figure I-14** représente la coupe d'un échantillon de carbure après irradiation en réacteur Phénix pour 657 jours équivalents pleine puissance⁷ (JEPP), présentant une fracturation importante [79].

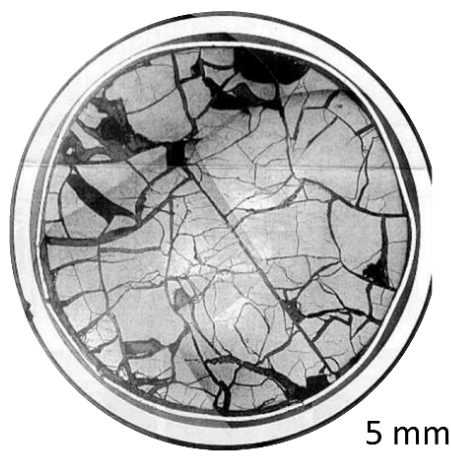
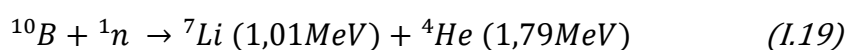
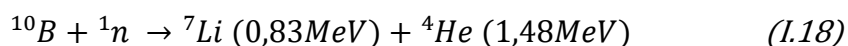


Figure I-14 : Coupe d'un crayon absorbant irradié dans le réacteur Phénix pour un burnup⁸ de 10 % des atomes de bore, soit 5.10^{22} captures/cm³ [80].

En effet, en condition de fonctionnement dans le réacteur, le carbure de bore subit des phénomènes de dégradation mécanique et thermomécaniques importants liés aux réactions de capture neutronique suivantes :



Ces réactions ont pour conséquence un fort dégagement volumique de chaleur (§ I.I.2.4.1) ainsi que la production d'hélium *in situ* (§ I.I.2.4.2). La formation de lithium et de tritium, en très faibles quantités, ne semble pas jouer un rôle dans la dégradation des pastilles de carbure de bore [13,81–85].

⁷ Jour équivalent pleine puissance (JEPP) : équivalence de l'énergie électrique effectivement produite sur la période d'essai par rapport à l'énergie qu'elle aurait produite si elle avait fonctionné à sa puissance nominale durant une journée.

⁸ Burnup : densités de captures neutroniques, correspond au nombre d'atomes ayant subi la fission pour un volume donné du matériau.

I.2.4.1. Évolution de la conductivité thermique et macrofissuration

La conductivité thermique de la phase carbure de bore est relativement faible, de l'ordre de $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Elle décroît légèrement avec la température, jusqu'à $15\text{-}20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1700 °C [14].

Différentes études font état de l'évolution de la conductivité thermique du carbure de bore avec la température et sous irradiation [86,12,87]. Sous irradiation, les différentes études mettent en évidence une chute de la conductivité thermique, qui atteint $2 \text{ à } 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En effet, comme le montrent la **Figure I-15** et la **Figure I-16**, la perte de conductivité thermique intervient très rapidement, pour un burnup d'environ 5.10^{20} captures/cm³. La formation de défauts d'irradiation au sein du matériau agit comme des centres de diffusion de phonons et limite la propagation du flux de chaleur. Ce phénomène est ultérieurement amplifié par les mécanismes de fissuration à l'échelle granulaire, qui seront décrits au paragraphe § I.2.4.2.

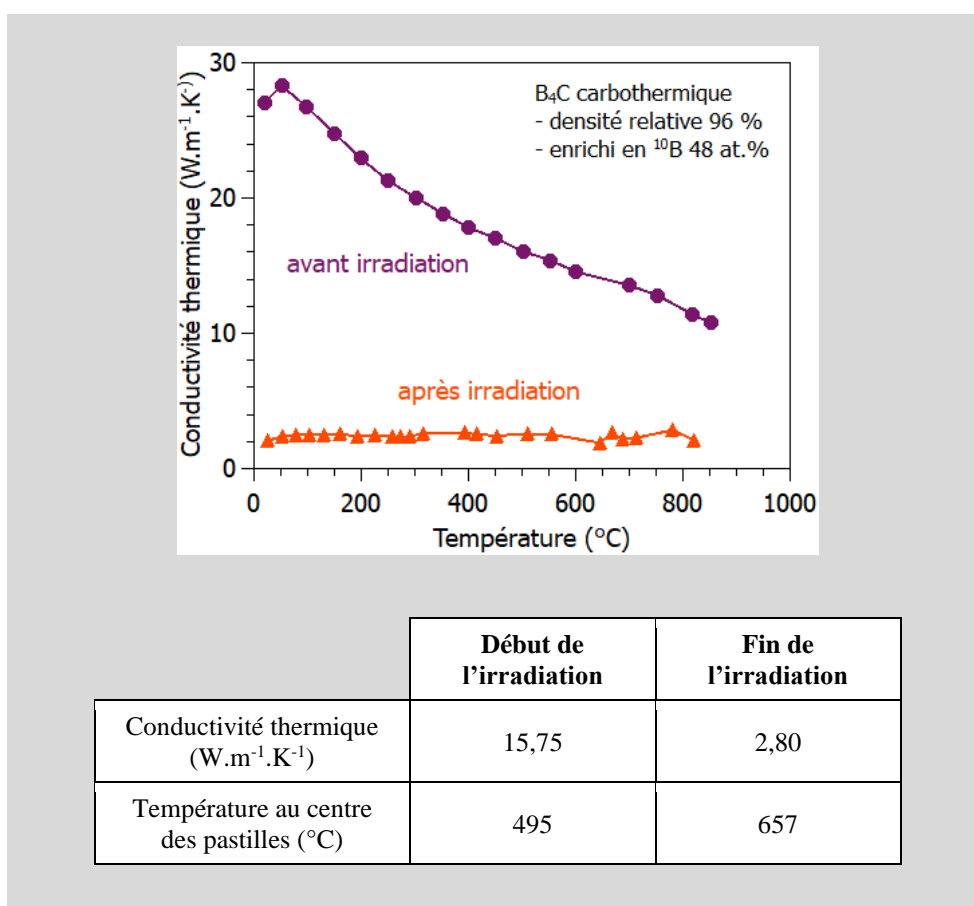


Figure I-15 : Évolution de la conductivité thermique avec la température d'une pastille de carbure de bore carbothermique de densité relative 96% et 48% de ¹⁰B, avant et après irradiation dans le RNR Phénix (¹⁰B burnup $\approx 24.10^{20}$ captures/cm³), figure adaptée de [12].

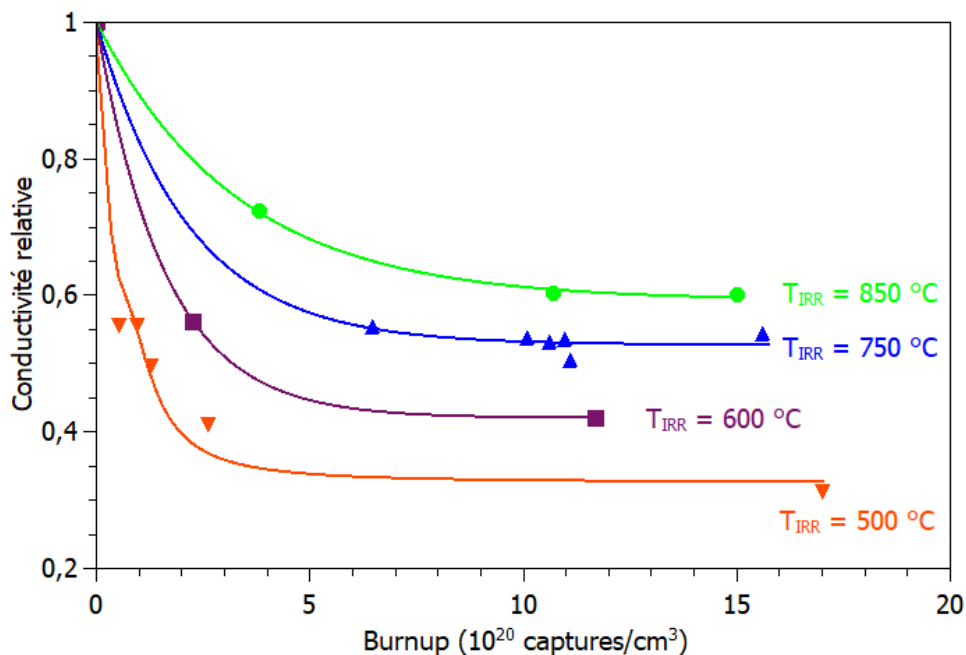


Figure I-16 : Influence de l'exposition à l'irradiation sur la conductivité relative (ratio entre conductivité irradiée sur non-irradiée) pour différentes températures d'irradiation, figure adaptée de [86].

La combinaison entre les réactions de capture neutronique et la conductivité thermique dégradée du matériau sous irradiation engendre au sein du matériau un fort gradient thermique pouvant aller jusqu'à 1000 °C.cm^{-1} [11]. Les contraintes engendrées par la différence de dilatation entre le cœur et la périphérie des pastilles peuvent excéder la résistance du matériau, et provoquer une macrofissuration de la pastille comme l'illustre la **Figure I-17**. Cette macrofissuration apparaît le plus souvent dès la première utilisation.

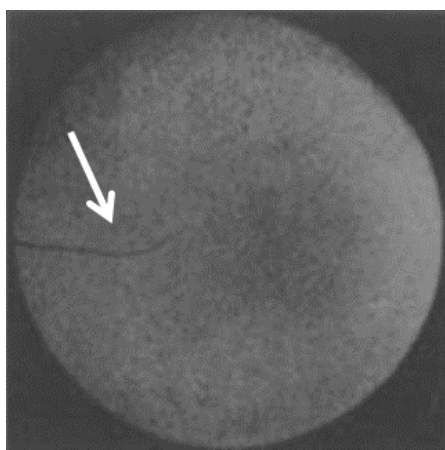


Figure I-17 : Fissuration radiale macroscopique d'une pastille de carbure de bore irradiée [88].

I.2.4.2. Formation d'hélium et conséquences engendrées

En outre, la formation d'hélium constitue une cause majeure d'endommagement progressif du matériau. De nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet [81,89–97]. Elles concernent des matériaux irradiés en réacteurs, ou des échantillons céramiques de carbure de bore avec de l'hélium implanté qui ont ensuite subi un traitement thermique, dit de recuit.

L'hélium formé à la suite des réactions de fission s'accumule dans le matériau sous forme de bulles lenticulaires fortement pressurisées. Dans chaque grain, les bulles d'hélium sont orientées principalement selon le plan (111) de la structure rhomboédrique du carbure de bore (**Figure I-18**).

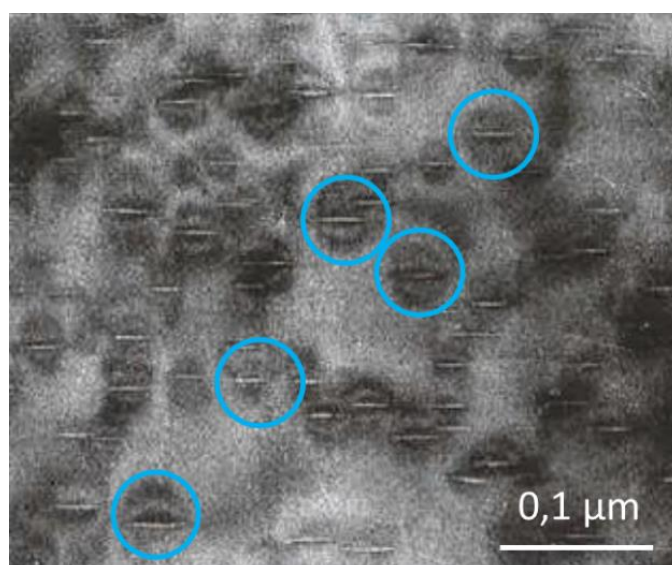


Figure I-18 : Micrographie obtenue par Microscopie Électronique en Transmission (MET) mettant en évidence des bulles d'hélium dans une pastille de carbure de bore irradiée en réacteur Phénix, bulles orientées selon le plan d'indexation (111) et générant un champ de contraintes [81].

La **Figure I-19** représente l'évolution de la taille des bulles, ainsi que celle de leur densité au sein du matériau, en fonction de la température d'irradiation (les barres d'erreur correspondant à la dispersion des valeurs). Pour des températures d'irradiation faibles, inférieures à 1000 °C, les bulles d'hélium sont relativement petites et dispersées de façon homogène, excepté sur des zones localisées autour des joints de grains, appelées zones dénudées [94]. Leur diamètre étant proche de la limite de résolution basse du microscope, il est possible que des bulles de diamètres plus petits soient présentes. Jusqu'à 1500 °C, le diamètre moyen des bulles augmente progressivement avec la formation par coalescence de bulles de plus grandes dimensions [94]. Leurs formes évoluent également, jusqu'à devenir facettées pour des températures supérieures à 1500 °C. Elles sont alors regroupées sous forme d'amas et leur distribution au sein du matériau est hétérogène [94].

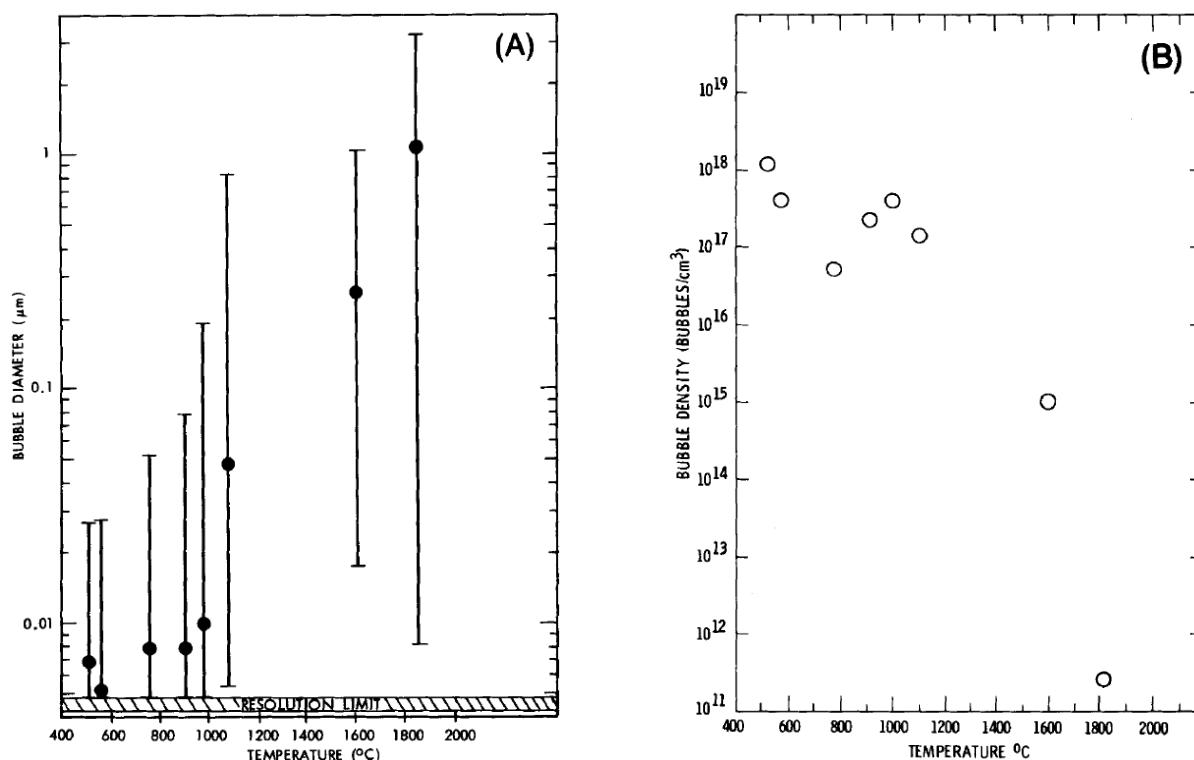


Figure I-19 : (A) Évolution de la taille des bulles d'hélium et (B) et de la densité de bulles dans les pastilles irradiées en réacteur EBR-II (Experimental Breeder Reactor-II, réacteur RNR d'étude américain) pour différentes températures d'irradiation [94].

Par ailleurs, l'hélium situé à proximité des joints de grains migre et s'y accumule sous forme de bulles également lenticulaires, parallèles à leur direction (**Figure I-20**). L'hélium y reste piégé jusqu'à des températures de l'ordre de 1200 $^{\circ}\text{C}$ [96]. Des zones exemptes de bulles d'hélium, appelées « zones dénudées », apparaissent alors en périphérie des grains, sur une épaisseur d'environ 25 nm [91]. Motte *et al.* [96] ont démontré que les joints de grains apparaissent comme des pièges à hélium stables jusqu'à haute température, dans lequel la coalescence des bulles d'hélium est favorisée. De grandes quantités d'hélium pouvant être accumulées à leur niveau, Motte *et al.* préconisent l'élaboration de matériaux absorbants de carbure de bore à grains fins et de densité élevée [96].

Sous forte pression, les bulles d'hélium induisent un champ de contraintes élevé à leur voisinage comme le montre la **Figure I-21**. Pour des matériaux irradiés de 600 à 1500 $^{\circ}\text{C}$ en réacteur Phénix, Stoto *et al.* [81] ont évalué la pression interne des bulles d'hélium à environ 5,6 GPa en utilisant le modèle de Zuppiroli *et al.* [91] et en considérant une bulle moyenne de 18 nm de diamètre et une densité de bulles de $2,5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

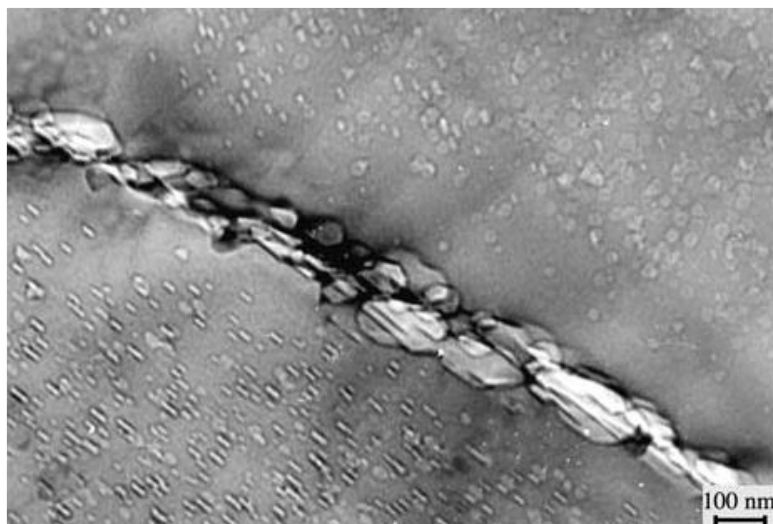


Figure I-20 : Micrographie MET d'une pastille de carbure de bore irradiée représentant des bulles d'hélium orientées dans les grains et au joint de grains [95].

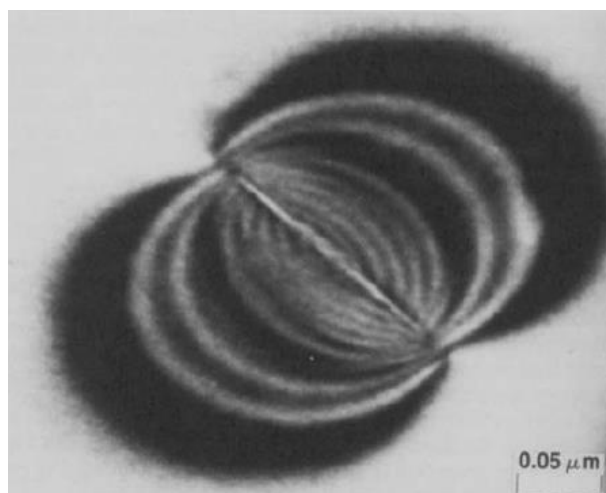


Figure I-21 : Micrographie MET montrant le champ de contraintes autour d'une bulle d'hélium dans une pastille irradiée en réacteur EBR-II à faible burnup (11.10^{20} captures/cm³) [94].

L'orientation spécifique des bulles lenticulaires d'hélium concentre les champs de contraintes dans une direction cristallographique spécifique [92]. Les grains vont alors subir un gonflement anisotrope générant de fortes contraintes de cisaillement entre les grains adjacents de différentes orientations [92]. Les premières fissures intergranulaires apparaissent alors rapidement au niveau des joints de grains, à partir de $2,4.10^{21}$ captures.cm⁻³, conduisant à un phénomène de décohésion des grains illustré en **Figure I-22**.

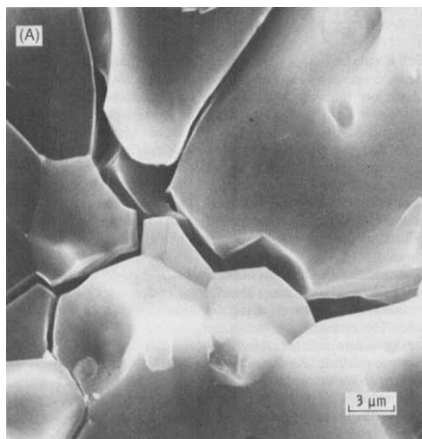


Figure I-22 : Micrographie par MET d'une pastille de carbure de bore irradiée présentant une décohésion intergranulaire suite au gonflement anisotrope des grains [92].

D'après Hollenberg et Cummings [92], l'initiation des fissures intergranulaires dépend de deux constantes, la tension de surface et le module élastique effectif du matériau. Par ailleurs, la microfissuration intragranulaire est affectée par la taille des grains, d'après les travaux de Kuszyk et Bradt [98] dans le système MgTi_2O_5 . Une taille de grains réduite et une réduction de la porosité au niveau des joints de grains permettraient de limiter le phénomène de fissuration intergranulaire [92]. Au-delà de $5 \cdot 10^{21}$ captures. cm^{-3} , le mécanisme de microfissuration devient intragranulaire par coalescence des bulles d'hélium dans les grains [97].

I.3. Voie d'amélioration du comportement du carbure de bore sous irradiation : fabrication des pastilles par Spark Plasma Sintering

La description des mécanismes de dégradation du carbure de bore en réacteur a mis en évidence la possibilité d'améliorer les performances des absorbants en optimisant la microstructure des matériaux céramiques impliqués. L'intérêt d'obtenir des matériaux denses à microstructure fine a été soulevé par Hollenberg et Cummings [92]. En effet, une augmentation de la densité permet d'optimiser la capacité de rétention d'hélium des pastilles d'absorbant. De plus, une zone dénudée de bulles d'hélium, d'épaisseur constante quelle que soit la taille de grain, est observée autour des joints de grains [91]. La réduction des tailles de grains permet donc de favoriser la diffusion de l'hélium vers les joints de grains et de réduire le gonflement anisotrope des grains induit par les bulles d'hélium intragranulaires.

Depuis la conception des premiers RNR utilisant le carbure de bore comme absorbant neutronique, de nouvelles matières premières et de nouveaux procédés de frittage sont apparus. Afin d'obtenir des microstructures plus fines et des matériaux plus denses, des poudres de granulométries submicroniques et nanométriques ont été approvisionnées et ont été

consolidées par frittage Spark Plasma Sintering, de façon à conserver des tailles de particules inférieures au micromètre. Ce procédé de frittage, détaillé dans la suite de ce chapitre, permet d'obtenir des matériaux denses tout en limitant, sous certaines conditions, le grossissement granulaire.

I.3.1. Principe du procédé SPS

Le procédé SPS est une méthode de mise en forme et de frittage de matériaux pulvérulents, utilisée pour la synthèse ou l'assemblage de polymères, métaux et céramiques. La poudre à mettre en forme est introduite dans une matrice conductrice, généralement en graphite. À l'aide de deux pistons, une contrainte uniaxiale est appliquée sur l'échantillon. Le chauffage par effet Joule est assuré par un courant électrique pulsé pouvant atteindre plusieurs milliers d'ampères. Celui-ci traverse le système entretoises-pistons-matrice et l'échantillon selon sa conductivité électrique (**Figure I-23**). Les lignes de courant se concentrent au niveau de la matrice, ce qui permet d'atteindre des vitesses de montée en température élevées allant jusqu'à $1000\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ [99].

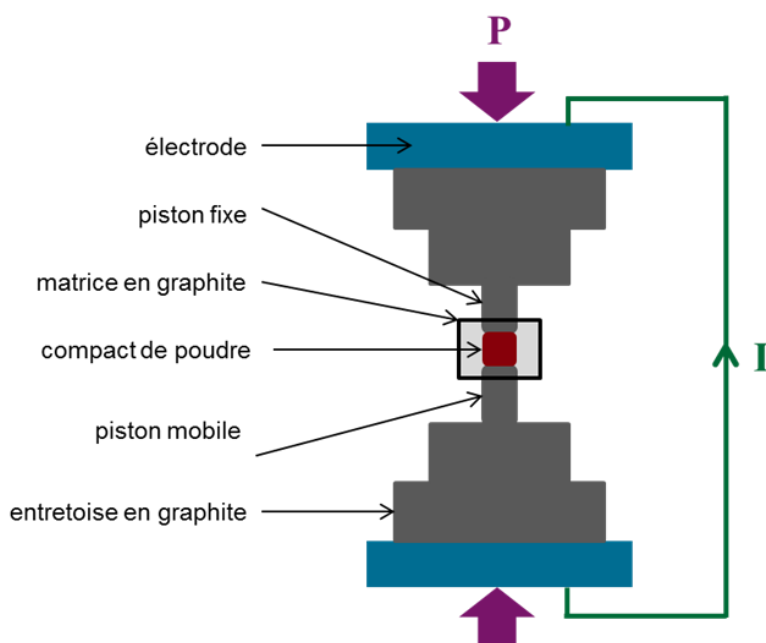


Figure I-23 : Schéma de l'enceinte SPS.

La matrice en graphite est généralement chemisée d'un feuillet de Papyex[®] (graphite souple). Celui-ci est placé entre l'échantillon et l'ensemble matrice/pistons pour permettre un démoulage plus facile de la pièce après frittage et éviter d'éventuelles réactions à haute température avec l'outillage. Les échantillons se présentent le plus souvent sous la forme de disques, comme le montre la **Figure I-24**, avec des diamètres pouvant atteindre plus de 300 mm

en fonction de la puissance des appareillages. La matrice peut également être entourée d'un feutre de carbone pour limiter les pertes radiatives à haute température. Le frittage peut être effectué sous vide mais également sous atmosphères gazeuses (le plus souvent Ar ou N₂).

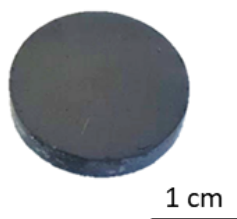


Figure I-24 : Pastille type frittée par SPS.

Les intérêts majeurs du procédé SPS résident dans sa vitesse de chauffe très élevée couplée à l'application d'une contrainte uniaxiale. Ceux-ci permettent des cinétiques de densification rapides. Ainsi, des niveaux de densité de l'ordre de 98 % sont obtenus en une douzaine de minutes pour du carbure de bore [100]. La rapidité des cycles thermiques optimisés du SPS permet de limiter le grossissement des grains et donc d'obtenir une microstructure fine, voire de conserver la nano- ou micro-structuration liées aux poudres initiales [101,102].

I.3.2. Application du frittage SPS au carbure de bore

Le frittage SPS du carbure de bore a fait l'objet de différentes études dans la littérature. Le **Tableau I-4** résume les principaux résultats obtenus en détaillant les paramètres de frittage ainsi que les caractéristiques microstructurales des frittés obtenus (*i.e.* densité relative, taille de grains).

Ainsi, l'obtention de matériaux denses à plus de 98 % a été possible à des températures apparemment plus faibles et pour des temps de palier plus courts qu'en frittage Hot Pressing ou naturel. Hayun *et al.* [57] ont notamment étudié l'influence de différents paramètres de frittage (température, pression, temps de palier et vitesse de chauffe) sur la densification de compacts en utilisant une poudre commerciale micrométrique de grade HS fournie par H. C. Starck, Allemagne. Comme le montre la **Figure I-25**, plus la température de frittage est élevée, le temps de palier long ou la pression appliquée importante, plus la densité relative des frittés est élevée.

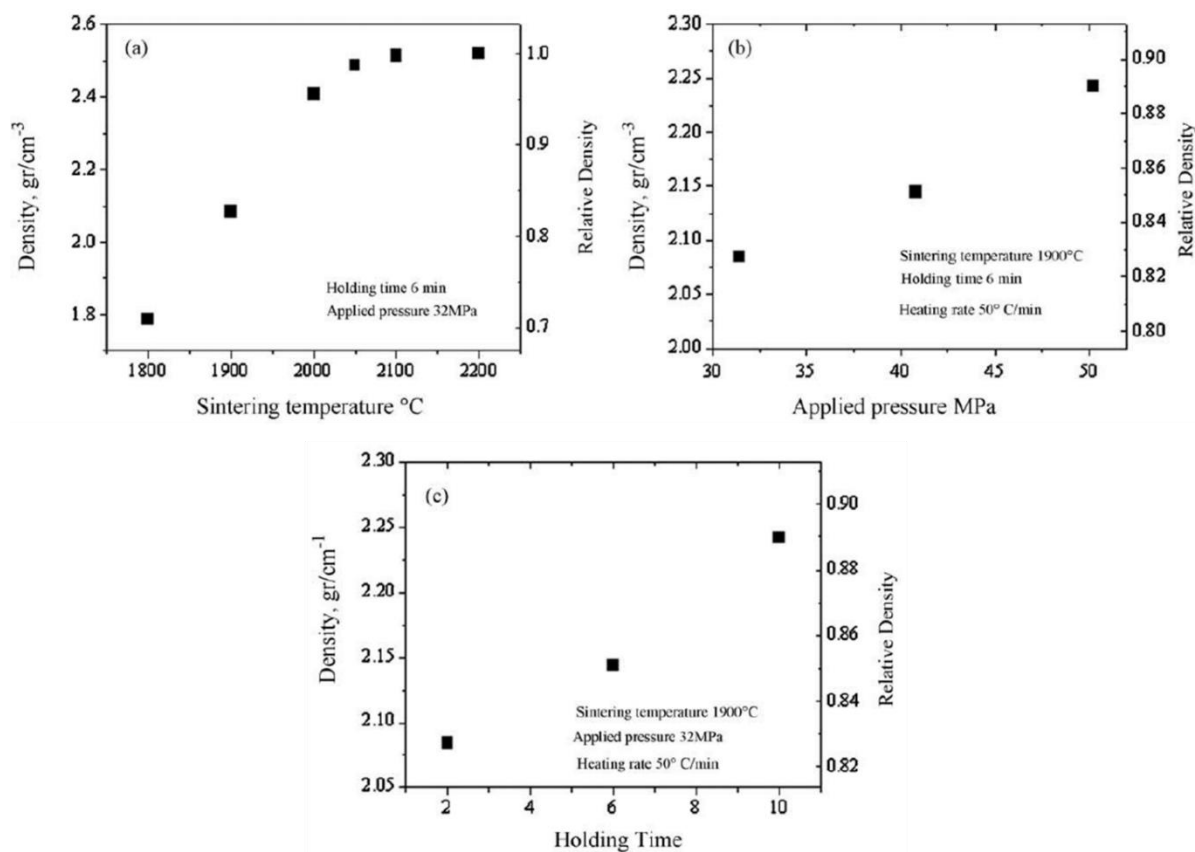


Figure I-25 : Influence de différents paramètres de frittage SPS sur la densité des frittés [57].

Afin d'obtenir des microstructures fines, Moshtaghioun *et al.* [103] ont réduit la granulométrie de la poudre de carbure de bore initiale ($\approx 0,5 \mu\text{m}$, grade HD20 provenant de H. C. Starck) au broyeur planétaire pendant trois heures avec des billes en carbure de tungstène [104]. La poudre ainsi réduite ($\approx 220 \text{ nm}$) est alors traitée thermiquement à $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ sous argon afin d'éliminer les impuretés de type oxyde présentes initialement dans la poudre. Les matériaux frittés à $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 min avec une rampe de $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont complètement denses mais présentent un grossissement de grains marqué avec un diamètre moyen de l'ordre de $17 \mu\text{m}$. Une température de palier de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ n'a pas conduit à une densification complète du matériau ($> 98,5 \%$) dans les conditions de l'étude. Une température de frittage intermédiaire de $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ a permis d'éviter le grossissement granulaire (grains $\approx 370 \text{ nm}$) tout en obtenant une densité relative élevée (proche de 99%).

À des températures de frittage relativement basses (*i.e.* entre 1500 et $1600 \text{ }^\circ\text{C}$), une augmentation de la rampe de chauffage conduit à des matériaux moins denses, même pour des temps de palier plus importants. En effet, une densité relative de $94,9 \%$ est obtenue par frittage à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe en température de $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un temps de palier de 3 min ; alors qu'une rampe de $150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pour une même température et un temps de palier pourtant plus

long, conduit à une densité plus faible de 84,2 % [105]. Le même effet est observé pour une température de frittage de 1550 °C. Cette observation semble liée au fait que, pour ces températures de frittage relativement basses, une montée en température plus lente permet une meilleure élimination des oxydes de surface et faciliterait le transport de matière [53].

Pour de plus hautes températures de frittage (au-delà de 1600 °C) conduisant à des matériaux plus denses, une réduction de la vitesse de chauffage favorise le grossissement granulaire. En effet, Li *et al.* [105] ont constaté une croissance « anormale » des grains après frittage à 1600 °C avec une rampe de 85°C.min⁻¹, qui n'apparaît plus à partir de 106 °C.min⁻¹. Moshtaghioun *et al.* [103] ont également étudié l'effet de la vitesse de montée en température, allant de 100 à 200 °C.min⁻¹ pour des températures de frittage de 1600 à 1700 °C confirmant les résultats précédents.

Enfin, la mise en œuvre d'additifs de frittage dans les poudres initiales a également été étudiée dans l'optique d'une diminution de la température de frittage associée à une amélioration de la densité relative et à un affinement des microstructures. Bien que cette méthode ait donné des résultats satisfaisants [106,107], elle ne peut être retenue dans l'immédiat dans ce contexte d'application nucléaire. En effet, la présence d'éléments chimiques autres que le bore et le carbone en grandes quantités imposerait une parfaite connaissance de leur comportement sous irradiation, notamment du point de vue de leur stabilité et de leur activation.

Tableau I-4 : Principales expériences et résultats sur le frittage SPS du carbure de bore. Légende : (n. r.) non renseigné.

Dispositif SPS	Diamètre Ø et hauteur H des échantillons mm	Température de frittage °C	Temps de palier min	Vitesse de chauffe °C/min	Contrainte appliquée MPa	D[50] des particules de la poudre µm	D[50] après frittage µm	Densité relative %	Auteurs
FCT HP D5/1	Ø20	2050	10	50	32	0,8	4	> 99	Hayun [57]
FCT HP D20	Ø10, H7	1600	20	50	300	0,5	n. r.	95,6	Badica [108]
		2100	10	50	50		97,8		
Dr Sinter 2040	Ø20	1500	3	100	n. r.	0,5	n. r.	94,9	Li [105]
			10	150				84,2	
		1550	3	103	97,3				
			5	130	96,4				
			3	106	98,3				
Dr Sinter 7.40MK-VII	Ø50, H5	1800	5	100	50	3	n. r.	97,9	Cengiz [109]
n. r.	Ø17	1800	15	100	50	2,4	2-6	> 99	Sairam [110]
Dr Sinter 515S	Ø15	1800	3	100	75	0,22	17,2	99,2	Moshtaghioun [103]
		1700					0,37	98,7	
		1600					0,30	93,6	
Dr Sinter 515S	Ø15	1700	9	100	75	0,22	0,46	98,7	Moshtaghioun [103]
			3	100			0,37	98,7	
			3	200			0,45	98,8	
			1	100			0,34	97,1	
			1	200			0,39	97,4	
Dr Sinter 515S	Ø15	1700	3	100	75	0,22	0,37	98,7	Moshtaghioun [111]
		1800					17	99,2	
Dr Sinter 515S	Ø15	1500	3	100	75	0,04	0,2	98	Moshtaghioun [64]
		1600					2,9	98	

Comme l'a montré cette synthèse, le procédé Spark Plasma Sintering permet d'obtenir des céramiques de carbure de bore denses à microstructures plus fines que par Hot-Pressing. Cependant, les microstructures des matériaux sont très dépendantes des paramètres de frittage SPS (température de frittage, temps de palier), qui influent à leur tour sur les propriétés et les performances des matériaux élaborés. Ces effets seront d'autant plus marqués pour les pastilles d'absorbants, dont la hauteur est environ une fois et demie plus grande que leur diamètre. Ce changement d'échelle des pièces par rapport aux dimensions habituellement utilisées en laboratoire pourrait entraîner des hétérogénéités microstructurales plus marquées du fait des gradients de contrainte et de température au sein de l'échantillon en cours de frittage. L'application du procédé de frittage SPS à la fabrication de pastilles d'absorbants de carbure de bore impose donc la maîtrise la plus complète possible des champs de température et de contrainte au cours du frittage, dans le but d'obtenir des matériaux à microstructure fine et homogène. La partie suivante synthétise les travaux antérieurs conduits afin de simuler numériquement le traitement de frittage SPS.

I.4. Modélisation numérique du procédé SPS

I.4.1. Couplage électro-thermique

Les rampes de chauffage rapides, les propriétés thermo-électriques du matériau pulvérulent ou encore la température de frittage visée sont des paramètres qui influencent la distribution de la température au sein de l'échantillon.

En 2002, Yucheng et Zhengyi [112] ont mis en évidence l'existence d'un gradient de température radial en corrélant un calcul numérique 2D par la méthode des différences finies simulant la température au sein du système échantillon-matrice et des mesures expérimentales de température. Un thermocouple a été placé au centre du compact de poudre composite TiB_2 - BN, moins conducteur que le graphite, ainsi qu'un second à l'interface échantillon-matrice. Pour une température de 1700 °C au centre de l'échantillon de 40 mm de diamètre, un écart de 450 °C a été observé par rapport à la valeur de température à l'interface, plus froide. La différence de température calculée numériquement est moins importante (345 °C). Cette différence est expliquée par le fait que l'équilibre thermique n'est pas établi au cours de l'essai expérimental alors que c'est une des hypothèses du modèle numérique. Ces travaux ont mené à la conclusion suivante : plus le matériau est conducteur de chaleur, plus la

différence de température sera atténuée au sein de l'échantillon. En outre, l'augmentation de la température de palier conduit à un gradient de température plus important au sein de l'échantillon du fait de pertes radiatives accrues.

Zavaliangos *et al.* [113] ont poursuivi ces investigations sur des poudres de silicium et de silicate de lithium, en développant un modèle numérique par éléments finis (logiciel ABAQUS) modélisant l'ensemble de la colonne SPS et prenant en compte les résistances de contact électriques et thermiques. Pour évaluer expérimentalement la température au sein de l'échantillon et s'affranchir des difficultés liées à l'effet de la compaction de la poudre sur la mesure de température par le thermocouple, ce dernier a été remplacé par un cylindre de graphite percé. Des rampes de température de 15 °C/min et une contrainte de 15 MPa ont été appliquées lors de cette étude. Ces travaux ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte les résistances de contact électriques et thermiques au sein la colonne SPS, comme illustré en **Figure I-26**. Vanmeensel *et al.* [114] ont alors étudié l'influence de ces résistances de contact sur les distributions de température au sein des matériaux. Différentes configurations faisant intervenir ou non des couches de feuillets aux interfaces entretoises-pistons et échantillon-matrice (**Figure I-27**) ont été mises en place.

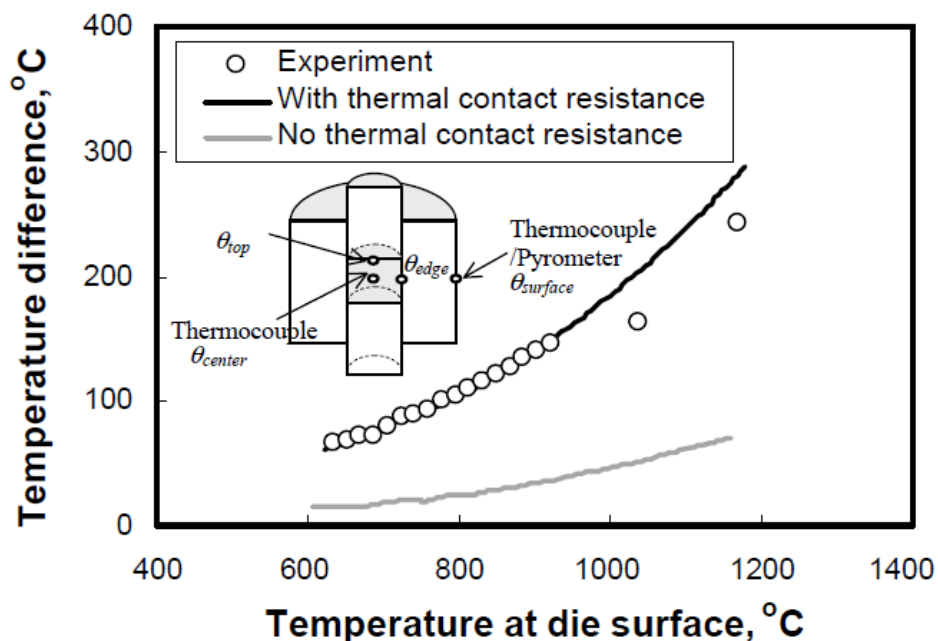


Figure I-26 : Évolution du gradient de température entre le centre de l'échantillon et la surface externe de la matrice, mesurée expérimentalement et simulée numériquement [113].

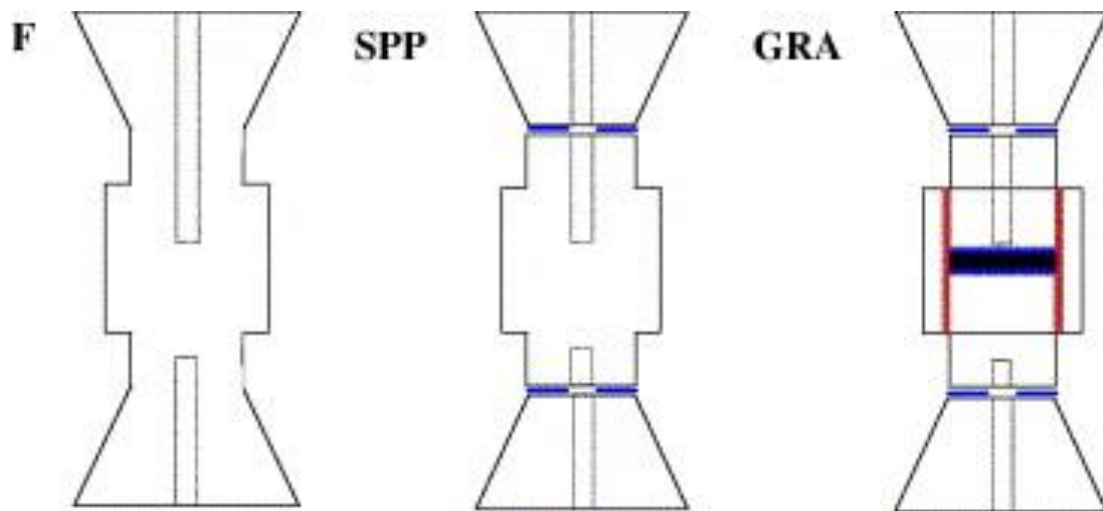


Figure I-27 : Différentes configurations expérimentales faisant intervenir ou non des feuillets de graphite aux différentes interfaces [114]. *F (full dummy)* : sans feuillets, *SPP (separate protection plates)* : feuillets au contact entretoises/pistons, *GRA (graphite sample)* : échantillon de graphite + feuillets aux contacts entretoises/pistons, matrice/pistons et autour de l'échantillon.

Par ailleurs, les distributions de température au sein de l'outillage et de l'échantillon sont très dépendantes des propriétés électriques et thermiques du matériau. En effet, Anselmi-Tamburini *et al.* [115] ont comparé les champs de température et de densité de courant simulés lors du frittage SPS d'un matériau conducteur, le cuivre, avec celui d'un matériau électriquement isolant à basse température, l'alumine. Ce dernier présente des différences de température plus marquées (**Figure I-28**). Ceci semble lié à la fois à la faible conductivité thermique de l'alumine et à des pertes radiatives plus marquées lors du frittage de l'alumine à plus haute température comparativement au cas du cuivre. De même, pour des températures de frittage de 1500 °C, des gradients plus importants ont été observés au sein d'un échantillon de TiN, électriquement conducteur, par rapport à un matériau plus isolant de ZrO₂ [114]. Pour ce dernier, le courant passe uniquement *via* les pistons et la matrice conductrice. Ainsi, il est chauffé par conduction thermique depuis les pistons et la matrice en graphite.

Outre les propriétés thermo-électriques et les résistances de contact aux interfaces, Diatta *et al.* [116] ont récemment mis en évidence l'effet du caractère pulsé du courant sur la vitesse de chauffage. Sur la base d'une instrumentation électro-thermique spécifique et de simulations numériques, ils ont montré que le ratio entre les valeurs efficace et moyenne de l'intensité du courant délivré suit une évolution logarithmique typique pour les machines commerciales de type Dr Sinter fournies par Fuji Electronics Industrial Co. Ltd. (Japon). Cette évolution est corrélée à la séquence impulsions-temps morts choisie et aux caractéristiques

identifiées du courant pulsé (*i.e.* forme d'onde, amplitude maximale de la composante pulsée, durées des pulses et des temps morts...). Ainsi, d'après leurs travaux, il est possible d'estimer l'intensité efficace délivrée par les machines SPS en considérant l'intensité moyenne mesurée par le galvanomètre des machines commerciales et en la corrigeant *via* cette évolution caractéristique du rapport $I_{\text{eff}}/I_{\text{moyen}}$. En outre, comme montré par l'étude numérique menée, cette condition aux limites électriques est un paramètre clé qui contrôle le processus de chauffage induit par effet Joule.

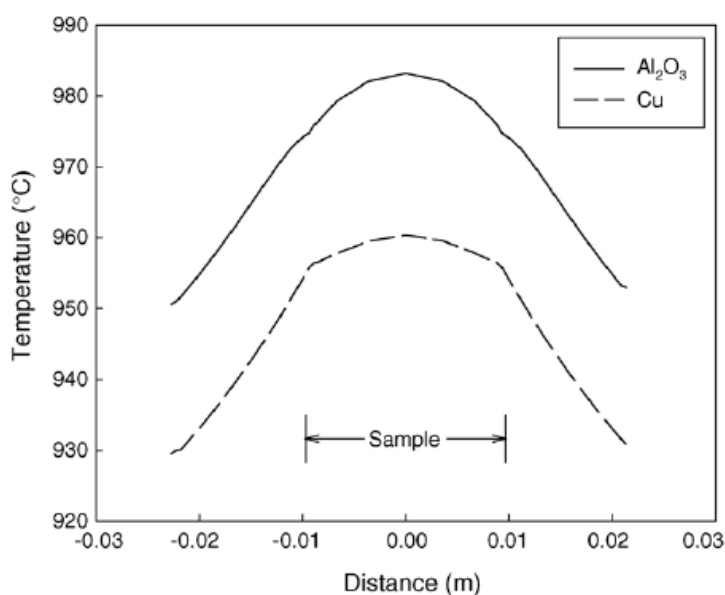


Figure I-28 : Distributions de température radiales calculées numériquement pour un échantillon d'alumine et un échantillon de cuivre, pour un courant appliqué de 1000 A [115].

I.4.2. Couplage électro-thermo-mécanique

Les simulations numériques plus récentes prennent également en compte la composante mécanique et permettent de décrire le processus de densification de la poudre *via* un modèle micromécanique.

Dans un premier temps, Maizza *et al.* [117] ont proposé d'intégrer à leur modèle électro-thermique le déplacement des pistons lié à la variation de hauteur de l'échantillon afin de prendre en compte l'évolution de la résistance de contact. Puis, Wang *et al.* [118] ont développé en 2010 un modèle couplant les parties électrique, thermique et mécanique, cette dernière se limitant à un comportement thermoélastique. Le déplacement lié à la densification de la poudre a toutefois été intégré en utilisant la technique de maillage mobile proposée par le logiciel Comsol Multiphysics. Les résultats de cette simulation montrent que la distribution de température est relativement homogène au sein des deux matériaux testés, *i.e.* le cuivre et

l'alumine. Du fait de son coefficient de dilatation thermique nettement supérieur à celui du graphite, la poudre de cuivre est le siège de contraintes thermiques de compression se superposant à la contrainte axiale appliquée. Les évolutions de tailles de grains entre le centre de l'échantillon et sa périphérie, prédites par le modèle et pour différents diamètres de pastilles d'alumine, sont représentées à la **Figure I-29**. Les évolutions mesurées de tailles de grains entre le bord et le centre des pastilles d'alumine suivent les gradients de température établis numériquement [118]. Cette étude a mis en évidence l'intérêt d'une étude numérique afin d'optimiser la géométrie des matrices SPS pour limiter les hétérogénéités microstructurales.

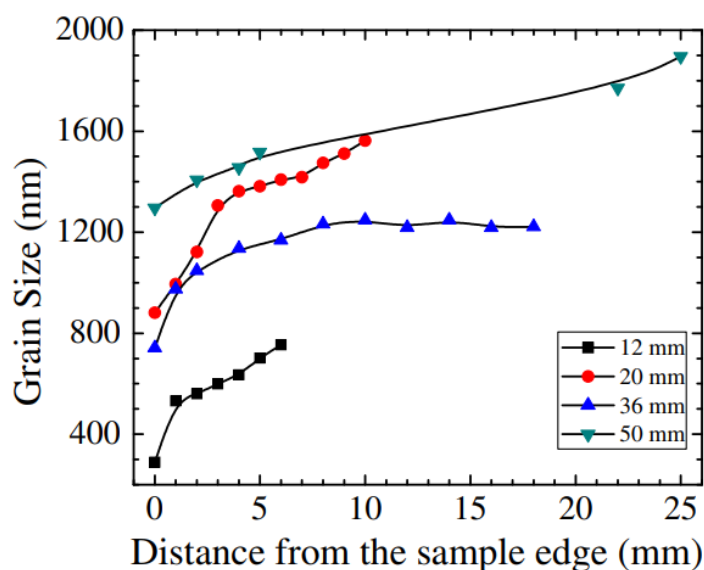


Figure I-29 : Évolution des tailles de grains au sein de pastilles d'alumine présentant différentes géométries, selon l'axe radial [118].

En 2009, Antou *et al.* [119] ont transposé cette approche de modélisation au frittage SPS à plus haute température (*i.e.* à environ 2000 °C) d'une poudre de carbure de zirconium. Dans cette première étude, ils ont également considéré un comportement thermoélastique, mais en rajoutant un phénomène de glissement à l'interface échantillon-matrice afin de prendre en compte la présence des feuillettes de graphite. À ces hautes températures, on constate un fort gradient thermique radial de l'ordre de 370 °C entre le cœur de la pastille et la surface externe de la matrice. Le carbure de zirconium présentant un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui du graphite, la poudre de carbure est le siège de contraintes thermiques de compression du fait de l'interaction poudre – matrice.

Plus récemment, des modèles plus avancés, intégrant le processus de densification de la poudre, ont été établis. Olevsky *et al.* [120,121] ont ainsi décrit ce phénomène dans leurs simulations à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics en utilisant une loi de comportement

viscoplastique applicable aux matériaux poreux [122]. La dépendance de la vitesse de déformation viscoplastique à la température et à la contrainte a ainsi été prise en compte. En appliquant cette approche à des pastilles d'alumine de diamètre réduit, ils obtiennent une bonne corrélation entre l'évolution du taux de porosité simulée numériquement et les mesures expérimentales (**Figure I-30**).

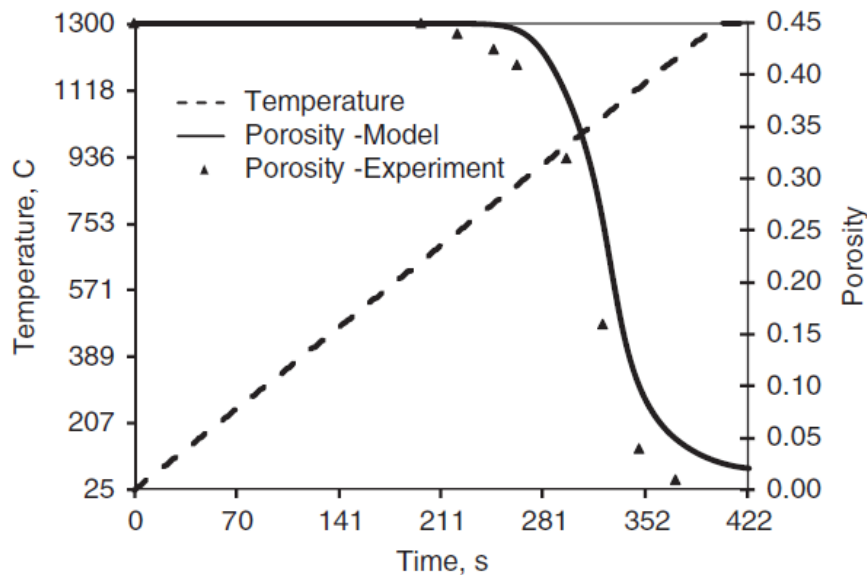


Figure I-30 : Évolutions expérimentale et numérique du taux de porosité au cours du frittage SPS d'un échantillon d'alumine [121].

De manière semblable, Wolff *et al.* [123,124] ont décrit la densification de la poudre à l'aide du modèle micromécanique proposé par Abouaf *et al.* [125]. En utilisant le logiciel ABAQUS, Wolff *et al.* [126] ont ainsi modélisé la densification par frittage SPS de pastilles à base de nickel. Les gradients microstructuraux observés ont été corrélés aux résultats de simulation numérique. Ces travaux ont mis en évidence les hétérogénéités du champ de température vu par l'échantillon au cours du frittage SPS du fait des vitesses élevées des rampes de chauffe, qui conduit au final à des hétérogénéités de porosité au sein du fritté (**Figure I-31**).

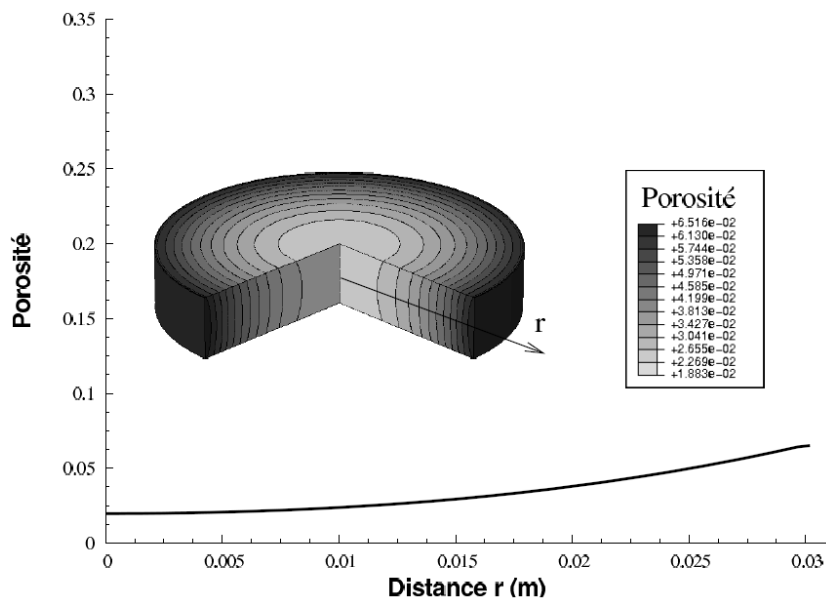


Figure I-31 : Distribution du taux de porosité au sein d'une pastille de nickel à la fin du cycle de frittage SPS [123].

Antou *et al.* [116,127] ont récemment proposé une méthodologie expérimentale permettant de déterminer de manière robuste les paramètres viscoplastiques de la loi de comportement du matériau poreux en réalisant une série d'essais de frittage en régimes isotherme et isobare. Les vitesses de retrait mesurées sont comparées à iso-densité afin d'en déduire les paramètres de la loi de comportement viscoplastique, à savoir l'énergie d'activation apparente, décrivant la dépendance de la vitesse de densification à la température, et l'exposant de contrainte, décrivant la dépendance de la vitesse de densification à la contrainte. Cette approche a été appliquée dans le cas du frittage SPS d'une poudre d'alumine. Ils ont montré que, pour des pièces de grande dimension (*i.e.* d'un diamètre supérieur à 50 mm), les hétérogénéités microstructurales, les gradient de densité en particulier, sont principalement liées à des gradients de température, le champ de contraintes généré thermiquement au sein de la poudre semblant être homogénéisé par un phénomène de relaxation (*i.e.* fluage) [116]. En effet, comme illustré en **Figure I-32**, le gradient de température est marqué alors que le champ de contraintes est relativement homogène.

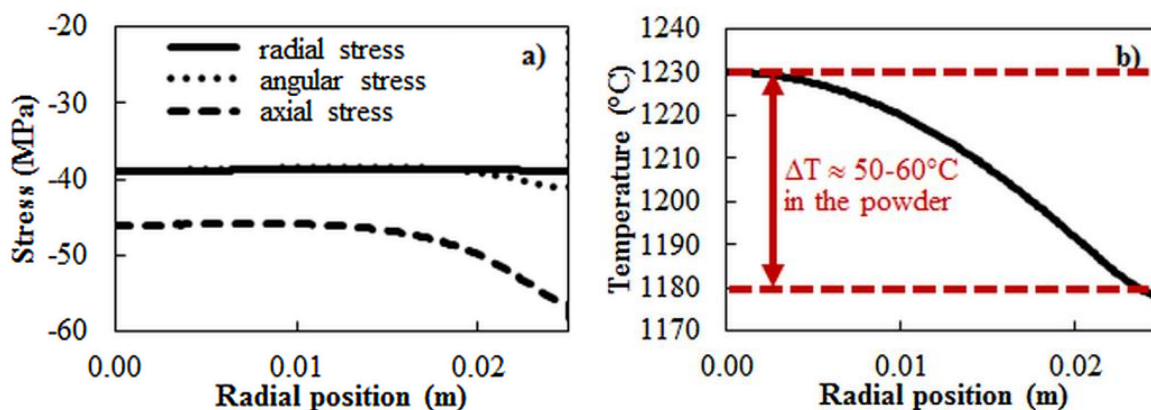


Figure I-32 : Distributions radiales de la contrainte (a) et de la température (b) au sein du compact de poudre d'alumine en fin de palier [116].

I.5. Conclusion et démarche scientifique de l'étude

Cette synthèse bibliographique s'est d'abord intéressée aux céramiques de carbure de bore, matériau choisi comme absorbant neutronique pour les réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération. Après une présentation de la phase carbure de bore, une synthèse portant sur les différentes contraintes thermomécaniques subies par le matériau en service a été établie. Il en ressort que la formation de bulles d'hélium au sein du matériau suite à la réaction de capture neutronique est la principale source de dégradation du matériau, du fait des contraintes importantes générées au niveau des joints de grains. Les deux voies d'amélioration possibles et combinables passent par la réduction de la taille de grains et un accroissement de la densité relative des pastilles. Dans cette optique, l'élaboration des pastilles par frittage SPS constitue une voie privilégiée car elle permet d'obtenir des massifs denses tout en limitant la croissance granulaire. Cependant, une meilleure maîtrise du procédé SPS et des microstructures qu'il peut produire passent par la compréhension des mécanismes de densification et le développement de modèles numériques. En particulier, la simulation numérique du procédé SPS permet la prédiction de la distribution de température au sein de la poudre en cours de frittage, celle-ci contrôlant directement la microstructure finale du fritté et son homogénéité.

Dans l'optique de produire des céramiques à microstructure contrôlée conduisant à une amélioration des performances de l'absorbant, différentes poudres commerciales de granulométries fines ont été sélectionnées. L'étude de leurs caractéristiques morphologiques et chimiques sont présentées dans la première partie du **Chapitre II**. La suite de ce chapitre détaille l'élaboration des frittés par le procédé SPS ainsi que les microstructures obtenues. Une première étape de caractérisation des frittés SPS et le matériau de référence CEA historiquement utilisé en RNR est présentée au **Chapitre III**. L'influence de la taille de grains

et de la composition chimique sur les propriétés mécaniques (*i.e.* dureté et élasticité) et sur les propriétés thermiques (diffusivité et conductivité) est également discutée. En outre, par comparaison avec les propriétés du matériau de référence CEA, ces caractérisations ont permis d'établir une première validation des conditions de frittage SPS pour une application en tant qu'absorbant neutronique. Cependant, une étape de mise à l'échelle reste nécessaire afin de passer à des géométries de plus grandes dimensions en raison de gradients de température et de champs de contrainte plus importants. Le **Chapitre IV** est alors consacré à l'établissement d'un modèle numérique développé sous le logiciel Comsol Multiphysics, afin de prédire leur évolution. Enfin, les matériaux sélectionnés dans le cadre de cette étude ont été comparés au matériau de référence CEA, tant du point de vue mécanique que thermomécanique. Les résultats sont présentés dans le **Chapitre V**.

Chapitre II. Sélection des matières premières et élaboration des matériaux

Ce chapitre a tout d'abord pour objectif de présenter les caractérisations (micro-)structurales, chimiques et morphologiques des poudres de carbure de bore qui ont été présélectionnées en amont de ces travaux de thèse [128]. Les équipements de caractérisation les plus standards et leurs protocoles expérimentaux sont décrits en **Annexe 1**. La deuxième partie de ce chapitre concerne le dispositif de frittage SPS utilisé pour la densification des compacts granulaires. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'analyse du comportement au frittage des différentes poudres et à rechercher les paramètres SPS optimaux, afin d'obtenir des matériaux avec une densité relative élevée tout en conservant une microstructure la plus fine possible. Les méthodes expérimentales utilisées sont détaillées en **Annexe 2**.

II.1. Sélection des matières premières


Historiquement, les éléments absorbants des réacteurs Phénix et Superphénix [12,13,80,129–131] étaient préparés à partir de poudres issues du procédé dit magnésiothermique. Les fabrications industrielles actuelles sont essentiellement réalisées par réduction carbothermique de l'anhydride borique à haute température en présence de graphite.

II.1.1. Poudres commerciales


Quatre poudres commerciales ont été approvisionnées en raison de leur granulométrie inférieure à celle du micromètre. Le **Tableau II-1** donne une comparaison de leurs caractéristiques issues des données fournisseurs.

Tableau II-1: Caractéristiques des poudres disponibles commercialement.

Abréviation	HD	PL	IO	TK
Fournisseur	H.C. Starck	Plasmachem	Iolitec	Tekna
Référence	Grade HD 20	PL-HK-BC	NC-0015-HP	13-513100
Taille des particules (données fournisseur)	D[90] : 0,9 μm vol. D[50] : 0,4 μm vol. D[10] : 0,2 μm vol.	30-60 nm [132]	< 50 nm	D[50] : 34 nm
Surface spécifique (données fournisseur)	24,4 m^2/g	70 m^2/g [132]	75 m^2/g	69 m^2/g



Référence actuelle de la littérature



Trois poudres nanométriques

Un premier lot de poudre de grade HD 20 a été fourni par l'entreprise H. C. Starck (Allemagne). Cette poudre submicrométrique est largement utilisée dans la littérature [106,108,109,111,133–135], ce qui va permettre une meilleure comparaison des résultats obtenus. En outre, trois lots de poudres nanométriques qui étaient disponibles au début des travaux de thèse ont été caractérisés. Ils proviennent de trois fournisseurs différents : Iolitec (Allemagne), Plasmachem (Allemagne), Tekna (Canada).

Très peu d'informations sont disponibles quant aux voies de synthèses utilisées par les différents fournisseurs. On sait cependant que la société Tekna synthétise le carbure de bore nanométrique à partir de poudre de carbure de bore micrométrique par un procédé utilisant une torche à plasma. De manière générale, selon ce procédé, les matières premières sont chauffées puis vaporisées au sein du plasma généré. La phase gazeuse ainsi obtenue est alors condensée sous atmosphère contrôlée afin d'obtenir des particules nanométriques de carbure de bore [136].

II.1.2. Caractérisations structurales

Les diffractogrammes obtenus sur les différents lots de poudres sont reportés en **Figure II-1**. Les poudres H. C. Starck et Tekna présentent des pics distincts caractéristiques du carbure de bore et contiennent ceux de l'acide borique. En effet, les pics de diffraction de l'acide borique et de l'oxyde de bore sont positionnés aux mêmes angles de diffraction, mais l'oxyde de bore étant fortement hygroscopique à température ambiante (§ **I.2.3.2**), il est présent sous forme acide dans des conditions de stockage classiques.

Du carbone libre sous forme cristalline (graphite) est détecté dans la poudre H. C. Starck, mais il est difficile de statuer sur sa présence dans la poudre Tekna au vu du signal très bruité. L'analyse des poudres Plasmachem et Iolitec ne révèle pas ou très peu de carbure de bore cristallisé avec toutefois la présence de carbone libre, d'acide borique ainsi que des phases secondaires résultant probablement d'une contamination de ces poudres lors des étapes de fabrication.

Les spectres Raman bruts obtenus pour les différents lots de poudres sont présentés en **Figure II-2.a**, et **Figure II-2.b**. De manière à pouvoir indexer correctement ces différents spectres, le **Tableau II-2** liste les différents modes de vibrations observés pour le carbure de bore.

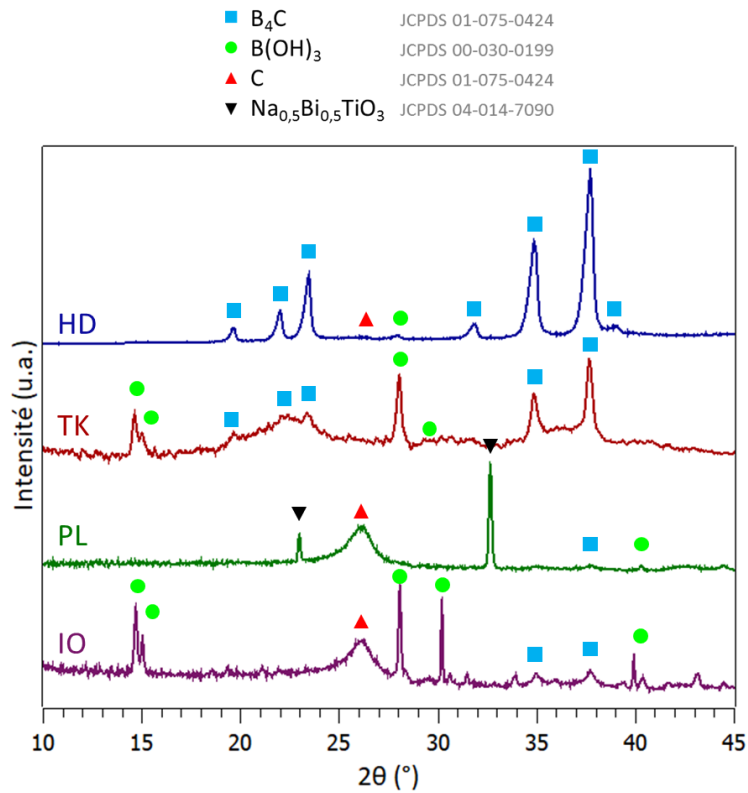


Figure II-1 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des échantillons provenant des différents lots de poudres, notés HD, TK, PL et IO pour le grade HD20 de H.C. Starck et les poudres fournies par Tekna, Plasmachem et Iolitec respectivement.

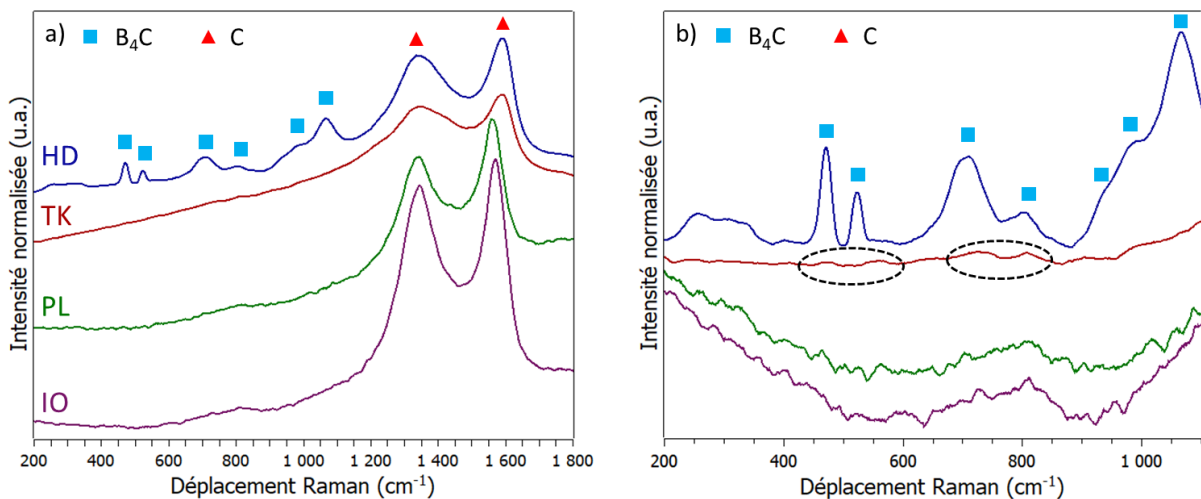


Figure II-2 : Spectres Raman d'échantillons provenant des différents lots de poudre a) bruts et b) après soustraction de la ligne de base et normalisation, notés HD, TK, PL et IO pour le grade HD20 de H.C. Starck et les poudres fournies par Tekna, Plasmachem et Iolitec respectivement.

Tableau II-2 : Description des modes de vibration du carbure de bore observés en spectrométrie Raman.

Nom	Fréquence théorique (cm ⁻¹)	Déplacement des atomes [137,138]
Ico7	479-488	Translation selon X et Y des liaisons inter-icosaèdres (pseudo-rotation de la chaîne)
Ico5	536-549	Libration X et Y de l'icosaèdre
Ico9	719	Translation selon Z des triangles équatoriaux en antiphase
Ico20	808-815	Étirement en phase des liaisons intra-icosaèdres
Ico23	1052-1056	Élongation antisymétrique inter-icosaèdres polaire-polaire
Ch5	1095	Allongement symétrique de la chaîne selon l'axe Z

Les spectres Raman indiquent la présence de carbone libre dans les quatre poudres. Ces analyses sont conformes aux résultats des caractérisations menées par DRX pour les poudres HD20, Plasmachem et Iolitec. Par ailleurs, ces analyses Raman confirment que la poudre Tekna en contient également. De plus, les bandes correspondant au carbure de bore se distinguent nettement sur le spectre correspondant à la poudre H.C. Starck. Un signal très atténué apparaît au niveau des mêmes raies sur le spectre de la poudre Tekna. Cependant, les spectres résultant de l'analyse des poudres Iolitec et Plasmachem sont très diffus. Ceci est probablement dû à une cristallinité partielle ainsi qu'à une quantité plus importante de carbone libre dont le signal est prépondérant sur l'ensemble du spectre.

Au regard des analyses réalisées sur l'ensemble des lots de poudre, il a été décidé de ne pas retenir les références Iolitec et Plasmachem en raison d'une présence insuffisante de la phase carbure de bore et d'impuretés en quantités significatives. Les poudres H. C. Starck et Tekna, notées HD et TK respectivement dans la suite de ce manuscrit, feront l'objet de caractérisations morphologiques et chimiques plus approfondies.

II.1.3. Caractérisations morphologiques et chimiques

L'analyse par granulométrie laser de la poudre HD présente une distribution granulométrique en nombre centrée sur 280 nm, avec un léger épaulement vers 150 nm et la présence de particules plus larges de 700 à 1300 nm (**Figure II-3**). Les observations effectuées par microscopie électronique en balayage et en transmission permettent d'interpréter ce résultat (**Figure II-4-a et c**). La poudre contient des petites particules élémentaires de l'ordre de

quelques dizaines de nanomètres, ainsi que des particules élémentaires plus larges de 600 nm avec des agrégats micrométriques.

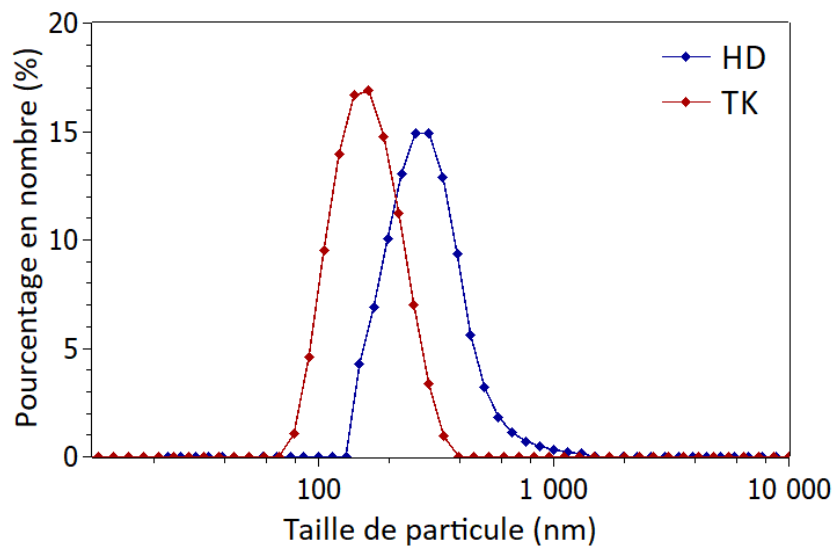


Figure II-3 : Distributions granulométriques des poudres H. C. Starck (HD) et Tekna (TK).

La poudre TK présente une distribution monodisperse centrée sur 150 nm (**Figure II-3**). L'observation de cette poudre au microscope électronique révèle des particules élémentaires sphériques, principalement de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres (**Figure II-4-b et d**). Cette taille de particules a été confirmée par l'analyse des pics de DRX en appliquant la formule de Scherrer [139], qui donne une taille de cristallite de 25 nm. De plus, l'observation par microscopie électronique en transmission a permis de distinguer deux populations de particules de même taille (**Figure II-4.f**) : l'une, qui est majoritaire, de particules sphériques amorphes (type A sur la figure) ; la seconde, composée de particules cristallisées sous une forme hexagonale (type B). En effet, la particule de type A présente un aspect « peau d'orange » et une géométrie sphérique. À l'inverse, les franges du réseau cristallin peuvent être observées sur la particule de type B, dont la géométrie hexagonale peut être induite par sa symétrie cristalline.

Par ailleurs, les pourcentages massiques d'oxygène, de carbone et d'hydrogène mesurés par analyses chimiques sont reportés dans le **Tableau II-3**, ainsi que le pourcentage de bore obtenu par soustraction de ceux-ci.

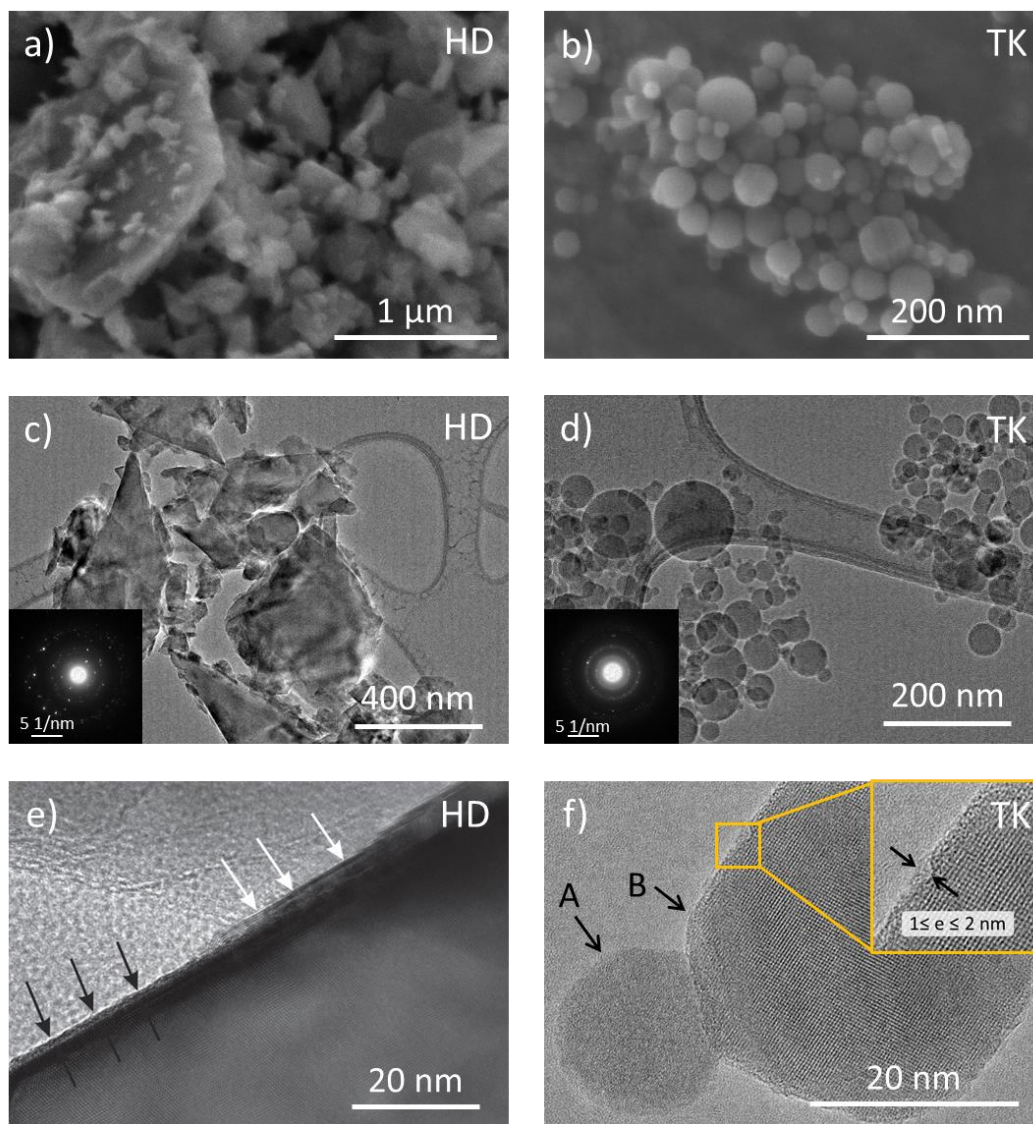


Figure II-4 : Observations MEB (a, b) et MET (c, d, e, f) des poudres H. C. Starck et Tekna. Le cliché e) est issu de travaux précédents réalisés par Réjasse et al. [59]. Les flèches noires repèrent une couche amorphe et les flèches blanches du carbone sous forme graphite.

Tableau II-3 : Analyses IGA des poudres HD et TK..

Poudre	m% O	m% H	m% C	m% B *
HD	2,51 ± 0,07	0,19 ± 0,01	22,8 ± 0,41	≈ 74
TK	6,02 ± 0,16	0,35 ± 0,01	17,6 ± 1,00	≈ 76

* Obtenu par soustraction

Une plus forte concentration en oxygène est détectée dans la poudre TK. Ceci peut être attribué à l'acide borique détecté à l'aide des analyses menées par DRX, et lié à sa plus grande surface spécifique. En effet, celle-ci a été mesurée à $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre 26 pour la poudre de référence H. C. Starck (analyseur ASAP 2020 V4.00, Micromeritics Instrument Corp., USA). La présence d'une plus grande surface spécifique pourrait générer une plus grande quantité d'oxydes en surface des poudres TK lors du stockage. L'observation microscopique d'une fine couche amorphe en surface des particules de carbure de bore cristallisées, en **Figure II-4.e** pour HD et en **Figure II-4.f** pour TK, permet de confirmer cette hypothèse. Au vu des analyses chimiques et structurales précédentes, celle-ci correspond probablement à des phases oxydes et/ou des hydroxydes.

II.2. Protocole de frittage SPS

À partir des poudres HD et TK sélectionnées, une phase d'élaboration a été entreprise avec la recherche des conditions de frittage optimales en matière de densité et de taille de grains. Cette étude a été réalisée sur un dispositif SPS de type Dr. Sinter 825 de Fuji Electronics Industrial Co. Ltd. (Japon). Ce modèle peut délivrer une intensité moyenne maximale de 8000 A pour une charge maximale applicable de 250 kN (**Figure II-5**).

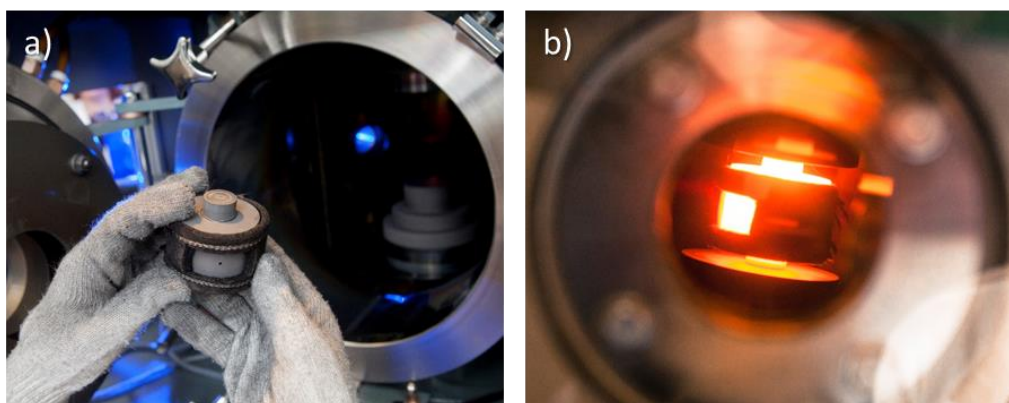


Figure II-5 : Photographies de l'installation de frittage SPS : a) Matrice en graphite et chambre de frittage ; b) Matrice à haute température.

Les poudres sont introduites au sein d'une matrice en graphite dont le diamètre intérieur est de 20,4 mm (**Figure II-6**). Un feuillet de Papyex[®] de 0,2 mm est disposé au préalable afin de limiter la réactivité entre l'échantillon et l'outillage, de réduire les frottements à ces interfaces et de faciliter le démoulage de la pièce. La matrice est chemisée d'un feutre en carbone afin de limiter les pertes de chaleur radiatives lors du frittage à très haute température. Une contrainte uniaxiale de 30 MPa est appliquée à l'aide d'une presse uniaxiale afin de pré-

compacter la poudre. La densité à cru résultante est de l'ordre de $43 \pm 2 \%$ et $45 \pm 1 \%$ respectivement pour les poudres HD et TK.

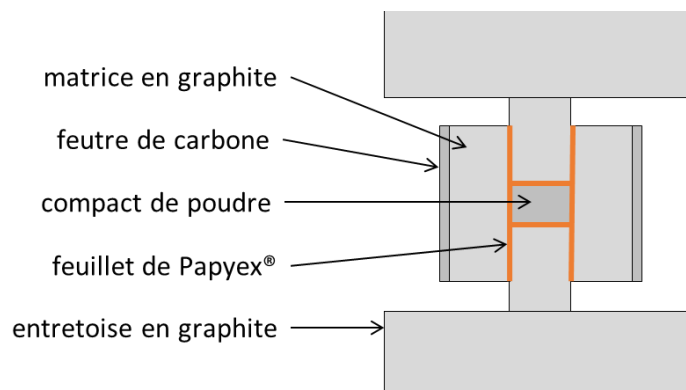


Figure II-6 : Représentation schématique de l'enceinte de frittage SPS pour des pastilles d'épaisseur 5 mm et de diamètre 20 mm.

La matrice est alors introduite dans la machine de frittage SPS et l'échantillon subit alors un cycle thermomécanique. Les paramètres principaux ajustables en frittage SPS sont : la contrainte uniaxiale appliquée, les rampes de température, la température et le temps de palier, l'atmosphère de l'enceinte, le moment d'application de la charge, le nombre et la durée des pulse de courant ou encore le régulateur de puissance PID (proportionnel, intégral, dérivé). En se basant sur des travaux précédents [55], une pression de 75 MPa est appliquée dès la température ambiante et maintenue tout au long du cycle. La température de frittage, comprise entre 1300 et 1700 °C, est atteinte avec une rampe de $200 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ et appliquée pour un palier en température de 5 minutes [55]. La puissance est limitée à l'approche du palier, de façon à limiter le dépassement de la température de consigne au début du palier, lié à l'inertie thermique de l'outillage. Le refroidissement s'effectue à $100 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Le cycle thermique est régulé par une mesure de température en surface externe de la matrice à l'aide un pyromètre optique. Les cycles typiques de température et de contrainte utilisés sont représentés en **Figure II-7**. De plus, les essais ont été réalisés sous vide et les caractéristiques du courant pulsé, *i.e.* 12 impulsions pour 2 temps morts, sont invariants pour l'ensemble des essais.

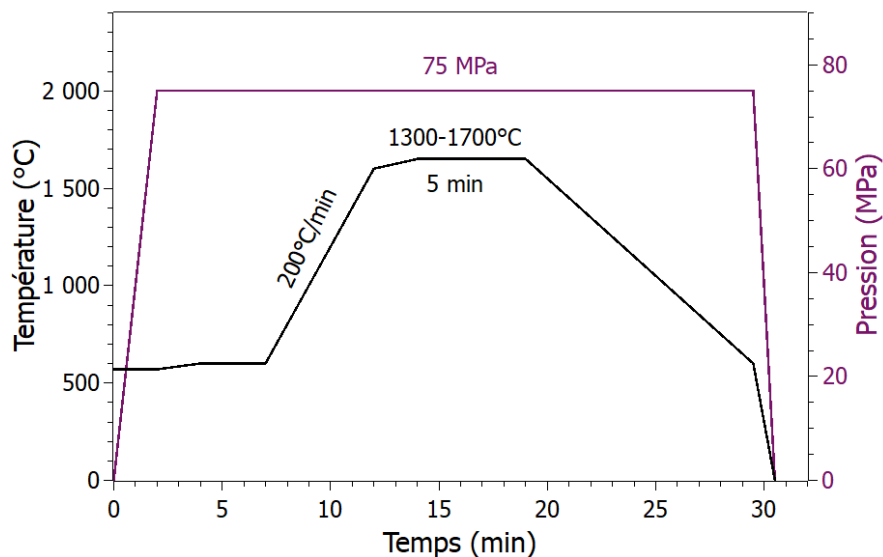


Figure II-7 : Cycles de température et de pression typiques utilisés pour l'élaboration par SPS des matériaux.

II.3. Comportement au frittage

II.3.1. Évolution de la composition après frittage

Une campagne de frittage a été réalisée de façon à identifier la température de frittage SPS adéquate pour l'obtention de céramiques denses et à taille moyenne de grains contrôlée. À l'inverse, il est important de rappeler que les valeurs de la contrainte appliquée et du temps de palier ont fait l'objet d'optimisations lors de travaux précédents menés à l'IRCER [55]. Les épaisseurs des échantillons sont celles classiquement rencontrées en laboratoire et varient de 2,5 à 5 mm.

La **Figure II-8** présente les évolutions des retraits des compacts de poudres au cours du cycle de frittage. La première phase du retrait est observée durant les deux premières minutes du cycle. Celle-ci résulte de l'application de la contrainte uniaxiale sur le compact granulaire. Jusqu'à environ 500 secondes, les déplacements observés sont attribués au réarrangement des grains au sein du compact de poudre. Ensuite, le retrait plus marqué est associé à des phénomènes de densification des compacts assistés par des processus de diffusion. Ce retrait commence à plus basse température pour la poudre TK, par rapport à la poudre HD. Dans ce contexte, la **Figure II-9** présente la vitesse de retrait au cours du traitement thermique. Ce tracé a permis de déterminer plus précisément la température optimale de frittage, en considérant celle qui correspondrait au maximum de la vitesse de retrait.

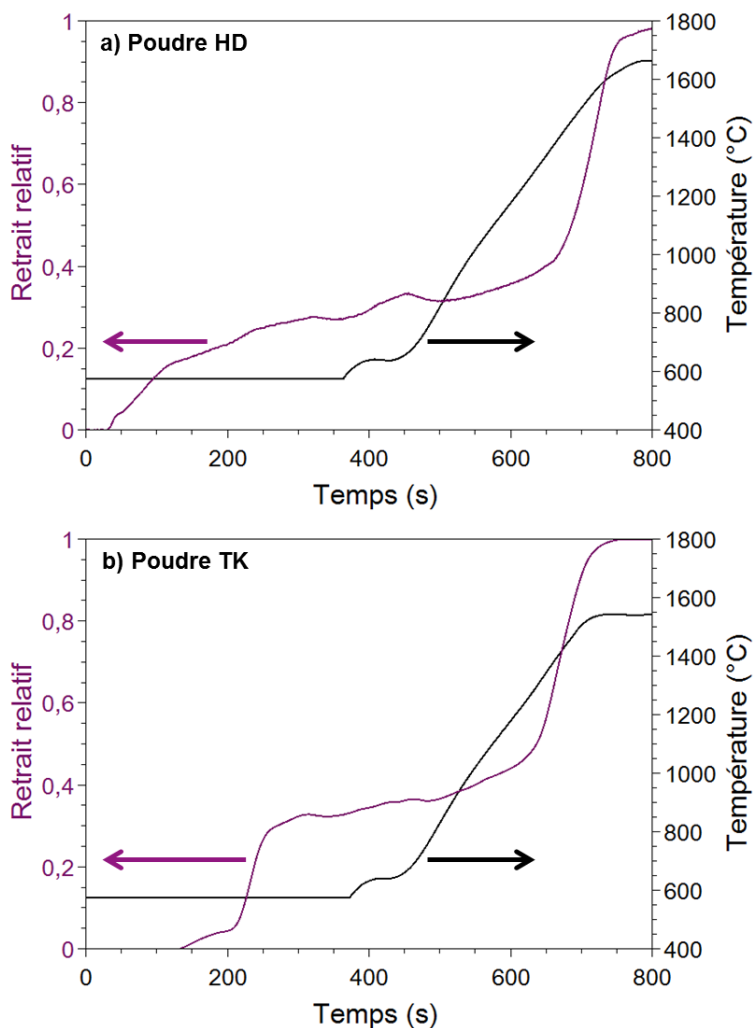


Figure II-8 : Suivi du retrait au cours du frittage SPS a) d'un échantillon de poudre HD à 1650 °C et b) d'un échantillon de poudre TK à 1550 °C.

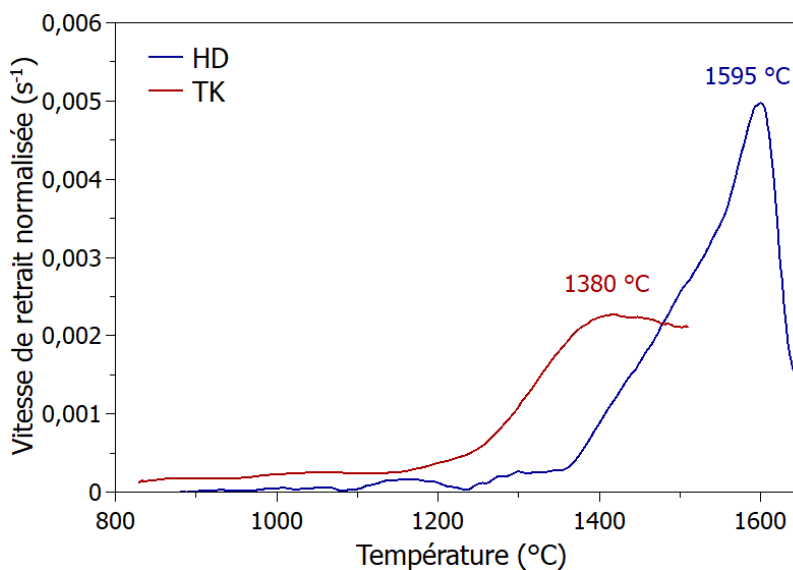
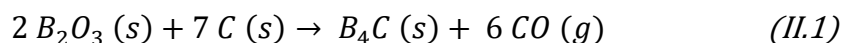


Figure II-9 : Vitesses de retrait normalisées par rapport à l'épaisseur de la pastille finale, mesurées au cours du frittage SPS des poudres de carbure de bore HD à 1650 °C et TK à 1550 °C.

Le phénomène de frittage du matériau HD s'initie vers 1350 °C, alors qu'il commence à plus basse température pour le matériau TK, vers 1200 °C (**Figure II-9**). Le comportement au frittage des deux poudres est donc différent. La poudre TK débute son frittage plus tôt, comme l'on pouvait s'y attendre au vu de sa granulométrie très fine. Par contre, le phénomène de retrait associé est plus lent que la poudre HD. Les températures de frittage optimales dans ces conditions, déterminées au niveau des vitesses de retrait maximales sur la **Figure II-9**, sont de l'ordre de 1380 °C pour TK et de 1595 °C pour HD.

Tous les essais se déroulant sous vide dynamique, il est possible de contrôler la pression dans la chambre. Plusieurs dégagements gazeux sont observés au cours du cycle de frittage. Deux dégagements gazeux sont enregistrés lors de la montée en température entre 600 et 900 °C, notés A et B sur la **Figure II-10**. Georges [55] a montré que ceux-ci correspondent à la décomposition de l'acide borique, dont les équations sont présentées au **Chapitre I**. Ces réactions sont décalées à plus haute température (et donc les dégagements gazeux associés sont retardés) lors d'un traitement SPS du fait de vitesses de chauffage beaucoup plus élevées. Un troisième pic de pression, noté C en **Figure II-10**, est également observé en début de palier pour le matériau HD, ainsi que sur toute sa durée concernant TK. Il peut être attribué à la réaction de carboréduction entre l'oxyde de bore résiduel et le carbone libre [55] :



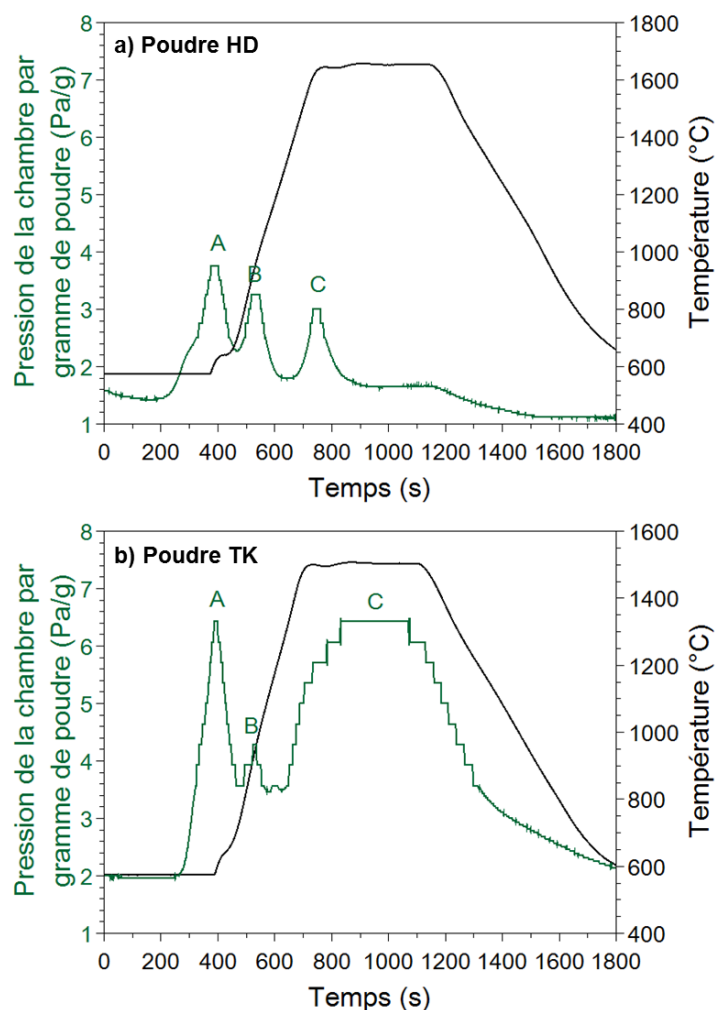


Figure II-10 : Évolution de la pression au sein de la chambre de frittage lors de l'élaboration a) du massif HD fritté à 1650 °C et b) du massif TK fritté à 1500 °C, rapportée à la quantité de poudre introduite dans la matrice de frittage.

Comme le montrent les diffractogrammes de la **Figure II-11.a**, la poudre TK contient de l'acide borique en plus grande quantité en comparaison avec la poudre HD. Ceci explique que le premier dégagement gazeux semble plus important pour la poudre TK. Comme mentionné au paragraphe § **I.2.3.2**, l'espèce présente à température ambiante, et donc au sein des poudres, est de l'acide borique. Cependant, l'espèce détectée par DRX au sein des frittés correspond certainement à des traces résiduelles d'oxyde de bore, issues de la déshydratation de l'acide borique lors du premier dégagement gazeux. Les pics de diffraction de l'acide borique et de l'oxyde de bore étant positionnés aux mêmes angles, ils seront indexés comme de l'acide borique pour les poudres et comme de l'oxyde de bore pour les massifs. Comme l'attestent les diffractogrammes en **Figure II-11.a**, l'oxyde de bore n'est pas détecté par analyse DRX dans le matériau HD et n'est présent qu'à l'état de trace dans le matériau TK. Ainsi, la volatilisation de l'acide borique puis de l'oxyde de bore est observée au cours du frittage.

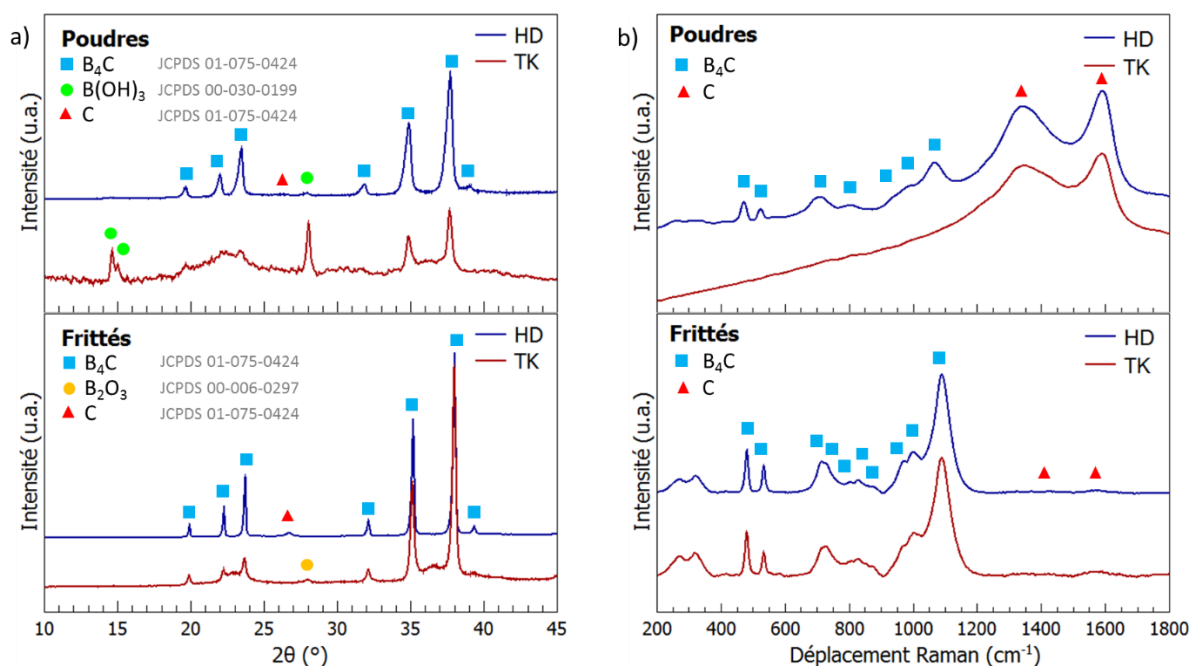


Figure II-11 : Diffractogrammes (a) et spectres Raman (b) des poudres et des frittés correspondants.

Cette analyse est confortée par la présence de pics plus fins sur les diffractogrammes mais aussi par les bandes Raman plus étroites des matériaux frittés (**Figure II-11**), en particulier pour la poudre TK. Un plus grand nombre de bandes Raman caractéristiques du carbure de bore a aussi été détecté pour les frittés TK. Cet affinement des pics et l'apparition de nouvelles bandes Raman montrent une poursuite du processus de cristallisation du carbure de bore lors du traitement SPS de la poudre TK. En outre, il n'y a pas de décalage net de la position des pics entre les poudres et les frittés correspondants, ce qui permet de supposer l'absence d'évolution de la composition chimique de la phase carbure au cours du traitement par SPS.

Les analyses chimiques élémentaires par IGA présentées en **Annexe 1.4** ont confirmé la disparition de l'acide borique. En effet, les taux d'hydrogène mesurés dans les matériaux frittés sont proches de la limite basse de détection (**Tableau II-4**) et sont donc négligeables.

Tableau II-4 : Analyses chimiques élémentaires des poudres et des frittés (*obtenue par soustraction).

Poudre	Échantillon	%masse O	%masse H	%masse C	%masse B *
HD	Poudre	2,51 ± 0,07	0,19 ± 0,01	22,8 ± 0,4	≈ 74
	Fritté	1,31 ± 0,18	0,01 ± 0,01	22,2 ± 0,3	≈ 76
TK	Poudre	6,02 ± 0,16	0,35 ± 0,01	17,6 ± 1,0	≈ 76
	Fritté	4,50 ± 0,15	0,03 ± 0,01	18,6 ± 0,2	≈ 77

Cependant, les deux frittés contiennent toujours des teneurs en oxygène non négligeables (**Tableau II-4**). Cet oxygène est considéré comme structural en raison de sa persistance après frittage. Ce point met clairement en exergue la présence d'une phase oxycarbure de bore lors du frittage SPS. Toutefois, la position de l'atome d'oxygène au sein de la structure du carbure de bore n'a pas encore été étudiée dans la littérature. Celui-ci pourrait être localisé au niveau des lacunes ou, comme pour les systèmes Ti-C-O ou Zr-C-O, se substituer aux atomes de carbone [59,140].

En résumé, les deux poudres de granulométrie différentes ont des comportements au frittage assez distincts. Par ailleurs, la présence d'une grande quantité d'acide borique à la surface des particules de la poudre TK peut modifier la valeur de la tension de surface et, par voie de conséquence, rendre moins favorable énergétiquement la création des joints de grains ou la diffusion intergranulaire. Au final, les phénomènes de croissance granulaire pourraient être favorisés aux dépens des processus de densification dans le cas de la poudre TK [53,64,65].

II.3.2. Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des frittés

II.3.2.1. Évolution de la densité relative

Les microstructures des frittés à différents stades du processus de densification sont présentées à la **Figure II-12**, après un polissage miroir et un traitement thermique pour révéler les joints de grains. Un phénomène d'arrachement granulaire peut être observé, résultant de la dureté élevée de ce matériau. Les évolutions de la densité relative et la porosité ouverte en fonction de la température de frittage sont représentées en **Figure II-13** pour la poudre HD et en **Figure II-14** pour la poudre TK.

La masse volumique théorique utilisée pour les calculs de densité relative est la valeur radiocristallographique de $2,495 \text{ g.cm}^{-3}$ (fiche JCPDS 01-075-0424). Celle-ci est obtenue à partir de l'analyse des pics des diffractogrammes obtenus par analyses DRX. En effet, la phase carbure de bore est présente sur une large plage stœchiométrique. Cette valeur a donc été utilisée préférentiellement à la masse volumique communément utilisée pour la phase carbure de bore, de $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$, qui ne correspond pas forcément à la composition chimique réelle de la phase carbure de bore obtenue dans cette étude.

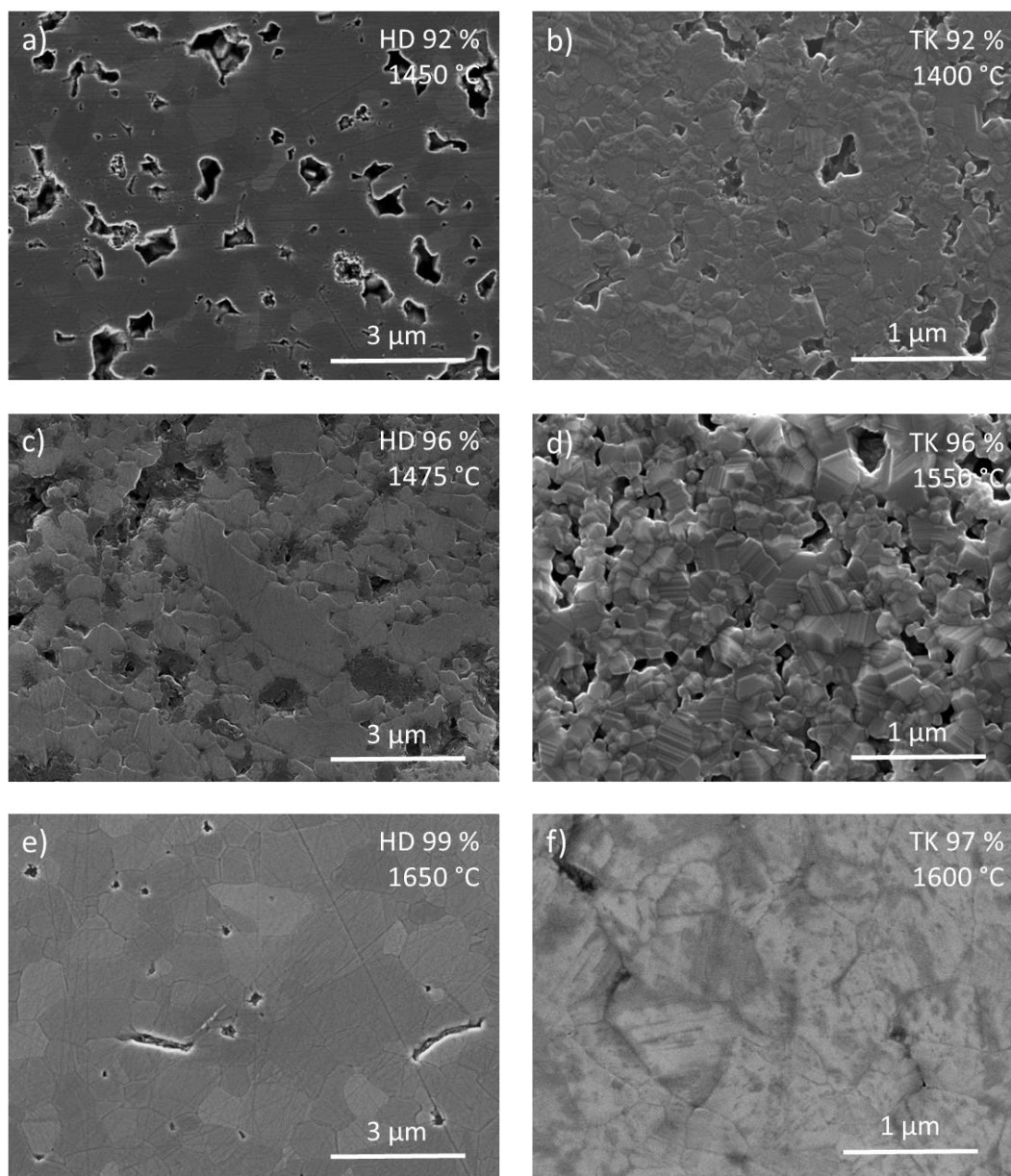


Figure II-12 : Microstructures observées au MEB (après révélation thermique) pour des matériaux frittés à différentes températures. Note : les échelles sont volontairement différentes entre les deux lots de poudre du fait de l'écart de taille important entre les grains

Les compacts de poudre HD ont été frittés sur une plage de température allant de 1400 à 1700 °C (**Figure II-13**). Sur cette plage de température, la densité relative augmente rapidement avec l'accroissement de la température de palier. En effet, un gain de densité absolu de 20,5 % est observé pour un écart de température de 75 °C, de 1400 °C à 1525 °C, dont 13,6 % obtenus dès les 25 premiers degrés. Le maximum de densité est atteint pour une température de 1650 °C. De même, le taux de porosité ouverte suit une évolution inverse à celle de la densité relative, en diminuant exponentiellement avec l'augmentation de température. Cependant, l'observation microscopique de l'échantillon fritté à 1650 °C révèle la présence de quelques pores résiduels intra- et inter-granulaires (**Figure II-12.e**). Ces pores sont

caractéristiques d'un faible taux de porosité fermée. En outre, le carbure de bore étant une phase céramique de haute dureté, certaines zones ont malheureusement subi un phénomène d'arrachement de grains lors de la phase de polissage.

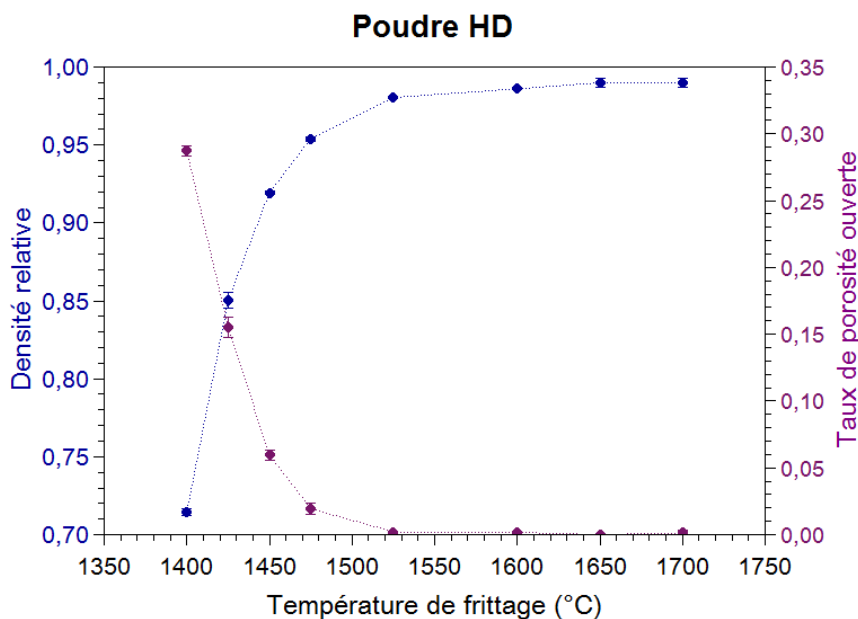


Figure II-13 : Évolutions de la densité relative et du taux de porosité ouverte en fonction de la température de palier pour la poudre HD.

Pour la poudre TK, comme le montre la **Figure II-14**, on peut observer une évolution plus progressive de la densité avec la température de frittage en comparaison de la poudre HD. De même, le taux de porosité ouverte décroît plus lentement. Ces observations sont en accord avec les cinétiques de densification plus faibles observées pour cette poudre (voir **Figure II-9**).

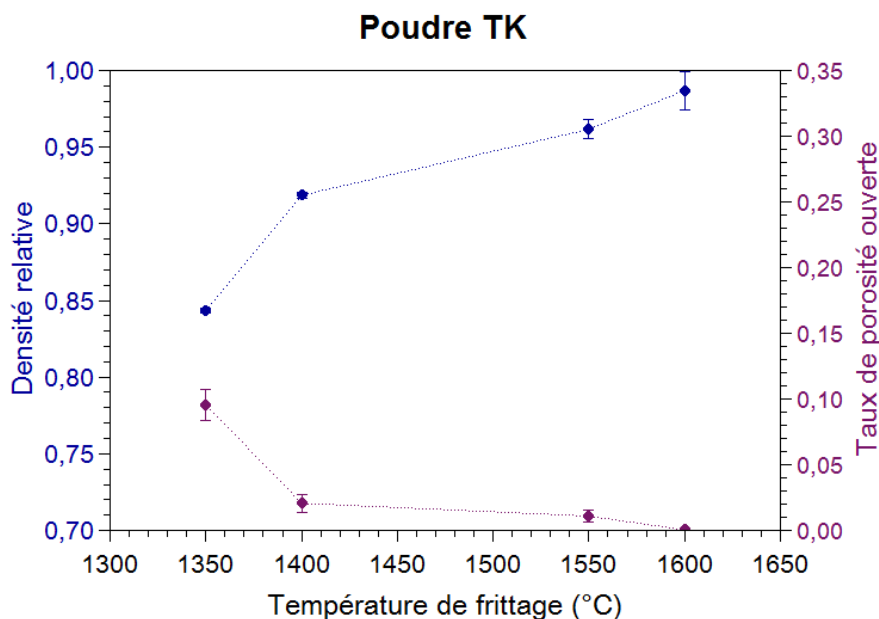


Figure II-14 : Évolution de la densité relative et du taux de porosité ouverte en fonction de la température de palier pour la poudre TK.

II.3.2.2. Évolution des tailles de grains

L'évolution du diamètre médian $D[50]$ des grains des matériaux frittés en fonction de la densité relative, appelée carte de frittage, est représentée en **Figure II-15** pour les poudres HD et TK.

Pour le matériau HD, les valeurs de tailles de grains restent relativement stables sur une plage de densité relative allant jusqu'à 96 %. De plus, il est à noter que les plages de tailles de grains de la poudre initiale sont quasiment conservées après frittage. Néanmoins, une légère augmentation de la taille moyenne des grains les plus grossiers peut être observée pour le matériau dense à 98 % en **Figure II-15**. À l'inverse, pour ce même échantillon, les valeurs des $D[50]$ n'ont pas évolué. Au-delà de 98 %, les tailles de grains augmentent rapidement pour atteindre un $D[50]$ de 607 nm à 1650 °C et de 656 nm à 1700 °C. Cependant, si les tailles de grains ont légèrement augmenté, la densification totale est atteinte dès 1650 °C car les deux frittés sont denses 99 %. Le matériau HD fritté à 1650 °C est donc représentatif des conditions de frittage optimisées pour cette poudre, avec une densification complète du matériau pour les tailles de grains les plus fines possibles.

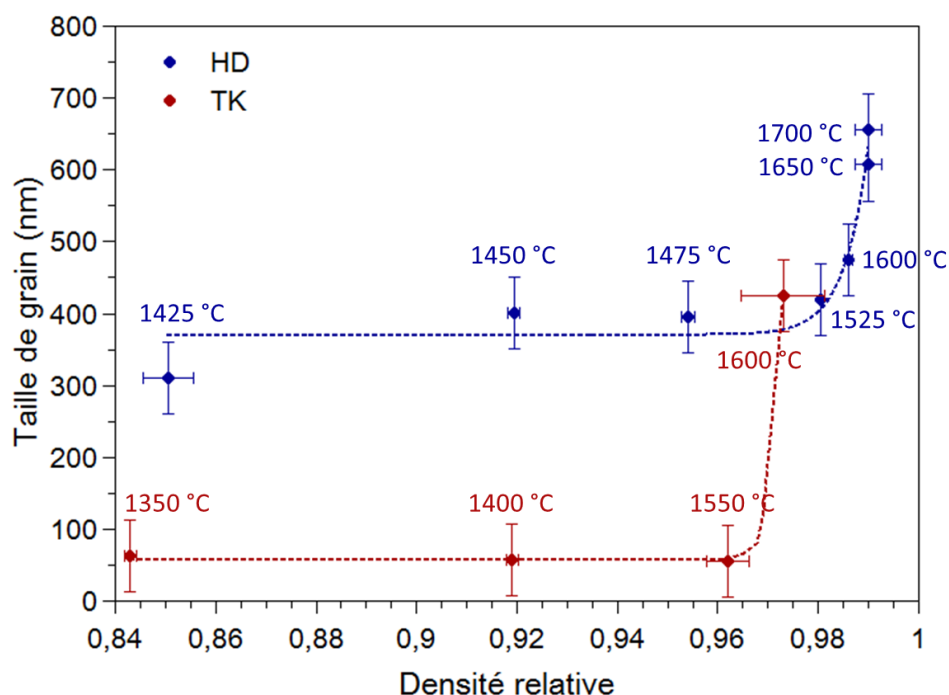


Figure II-15 : Cartes de frittage des poudres HD et TK.

De même, comme observé en **Figure II-15**, les frittés TK conservent des tailles de grains nanométriques jusqu'à une densité relative de 96 %. Dans ce cas, les diamètres médians sont de l'ordre de 60 nm ce qui est du même ordre de grandeur que les particules de poudre initiales. Cependant, au-delà de cette valeur critique, un grossissement granulaire exacerbé

s'opère ce qui amène à un diamètre médian sept fois plus élevé lorsque la densité relative des frittés dépasse 96 %. Cette observation est particulièrement visible sur les différentes micrographies des matériaux TK reproduites en **Figure II-12**. Ce grossissement granulaire plus rapide au niveau de la poudre TK conduit à une diminution de la vitesse de densification, ce qui explique la densification incomplète constatée même à hautes températures. En effet, il a été clairement établi dans la littérature que la vitesse de densification est inversement proportionnelle à la taille des grains [48,141], toutes les conditions étant maintenues constantes par ailleurs (*i.e.* charge appliquée, température). Ce grossissement granulaire exacerbé semble lié à la quantité d'oxydes de surface plus importante dans la poudre TK, à l'état liquide ou gazeux. En effet, la présence de ces oxydes de surface fournirait un chemin de diffusion rapide et non-densifiant à la surface des particules [63].

Dans la littérature, des études ont été menées par Moshtaghion *et al.* [64,142] afin d'améliorer la densification de la poudre TK en modifiant l'état physicochimique de surface des poudres avant frittage SPS. Les conditions expérimentales ont été reportées dans le **Tableau II-5** (les paramètres des cycles de frittage SPS correspondant à une contrainte de 75 MPa et un temps de palier de 3 minutes). Trois pré-traitements distincts ont été testés : i) un traitement thermique *ex-situ* avant le cycle SPS, ii) un traitement thermique *in-situ* avec un palier de température intermédiaire avant le palier de densification à haute température en SPS, iii) une étape préliminaire de méthylation de la poudre à température ambiante. Concernant les cycles de frittage SPS conventionnels, des résultats similaires ont été obtenus, avec un grossissement exacerbé des grains apparaissant pour des valeurs de densités très rapprochées. Par ailleurs, si le traitement thermique *ex-situ* a permis d'éliminer la plupart des impuretés de type oxyde [142], le grossissement des grains au cours de cette étape n'a pas permis d'atteindre des matériaux nanostructurés pour de hautes densités. Cependant, l'un des matériaux issus de ce procédé présente des paramètres microstructuraux intéressants, avec une densité de 98,5 % et un diamètre médian de 250 nm. De plus, un traitement a été réalisé *in-situ* au cours de l'essai SPS grâce à un palier de température intermédiaire avant le palier de densification à haute température [142]. Des tailles de grains légèrement plus fines ont été obtenues pour des densités relatives légèrement plus élevées. Enfin, le traitement par méthylation de la poudre a permis de conserver des échelles de tailles de particules nanométriques jusqu'à 98 % de densité relative, mais les tailles de grains ont fortement augmenté pour atteindre des dimensions micrométriques.

Tableau II-5 : Conditions expérimentales des études de la littérature portant sur la poudre TK.

Traitement de pré-frittage	Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	D[50] (nm)	Auteurs
Aucun	1600	94,6	100	
Aucun	1700	97,1	215	
Aucun	1800	98,0	2500	
Au four : 1150 °C, 8h, sous argon	1600	97,5	180	
Au four : 1150 °C, 8h, sous argon	1700	98,5	250	Moshtaghioun <i>et al.</i> [142]
Au four : 1300 °C, 8h, sous argon	1700	99,1	450	
Au SPS : 75 MPa, 1200 °C, 10 min	1600	97,0	130	
Au SPS : 75 MPa, 1200 °C, 10 min	1700	98,7	200	
Méthylation	1500	98,0	200	Moshtaghioun
Méthylation	1600	98,0	2900	<i>et al.</i> [64]

L'étape de traitement thermique *in-situ* au cours du traitement SPS semble donc être la voie la plus prometteuse pour améliorer la densité relative des frittés SPS à base de poudre TK. En se basant sur la température pour laquelle intervient l'élimination de l'acide borique (**Figure II-10**), un essai de frittage incluant une étape de 10 minutes à 1050 °C a été mené sur la poudre TK. Cependant, comme le suggère l'évolution de la pression dans l'enceinte de frittage à la **Figure II-16**, cette étape n'a pas contribué à une élimination plus importante des oxydes présents notamment à la surface des grains. Dans le cas présent, cette étape additionnelle n'a pas permis d'améliorer la densité finale du fritté (**Tableau II-6**).

Tableau II-6 : Conditions expérimentales du frittage avec ou sans traitement thermique *in-situ* de la poudre TK.

Traitement de pré-frittage	Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	Porosité ouverte (%)
Aucun	1550	96,2	1,09
Au SPS : 75 MPa, 1050 °C, 10 min	1550	96,3	0,94

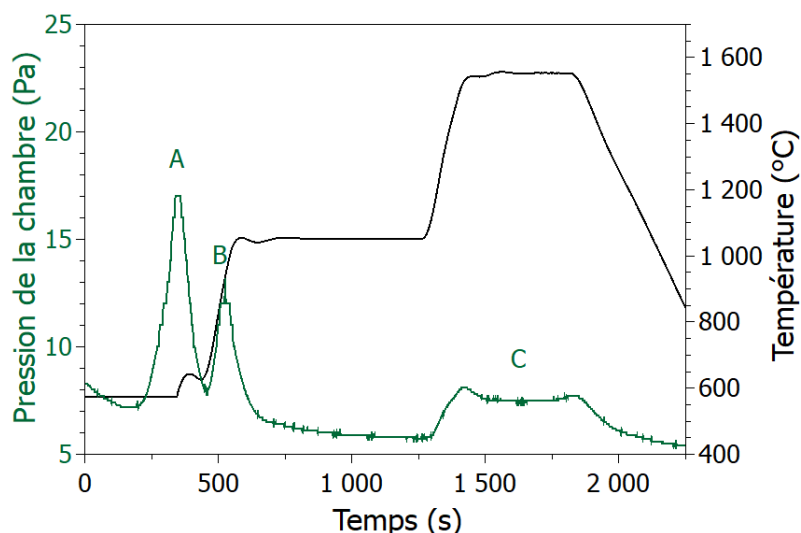


Figure II-16 : Évolution de la pression au sein de la chambre de frittage lors de l'élaboration du massif TK fritté à 1500 °C incluant une étape de purification de la poudre à 1050 °C.

Conclusions du Chapitre II

L'étude bibliographique présentée au **Chapitre I** a soulevé l'intérêt d'élaborer des matériaux denses à microstructures fines pour l'application industrielle visée. Pour cela, quatre poudres de granulométries nanométriques et submicroniques ont été approvisionnées. Après une première étape de caractérisations, deux poudres ont été sélectionnées, l'une submicronique et l'autre nanométrique. La première, notée HD, est le grade HD20 fourni par la société H. C. Starck, composée de grains angulaires dont les tailles s'étendent de 150 à 1300 nm. La seconde est la poudre produite par Tekna, notée TK, qui est une poudre monodisperse composée de particules sphériques d'environ 50 nm de diamètre. Ces deux poudres contiennent du carbone libre, ainsi que de l'acide borique, en plus grande quantité pour la poudre TK. Par la suite, une phase d'élaboration par SPS de matériaux denses a été menée à partir de ces poudres. Un comportement au frittage très différent a été mis en évidence pour les deux nuances. En effet, de plus faibles cinétiques de densification sont observées pour la poudre TK, accompagnées par un grossissement granulaire exacerbé à partir d'une densité relative de l'ordre de 96 %. Il a également été montré que la phase de grossissement granulaire intervenait dans les derniers stades du processus de densification quelle que soit la poudre.

Chapitre III. Caractérisations des matériaux frittés par SPS

Les matériaux HD et TK, élaborés par frittage SPS, présentent une microstructure plus fine que le matériau de référence CEA. Une taille de grains réduite est un avantage pour le comportement du carbure de bore sous irradiation, car elle permet de favoriser la diffusion de l'hélium vers les joints de grains. En effet, une zone dénudée de bulles d'hélium est observée autour des joints de grains [91]. Dans les conditions RNR, celle-ci a une épaisseur de 25 nm [91]. Plus les grains sont petits, plus la proportion de zones dénudées sera grande. Les phénomènes de microfissuration associés à la déformation anisotrope des grains, liée à la présence d'hélium à l'intérieur des grains, sera donc moins importante. Le risque de décohésion du matériau en sera ainsi diminué.

La déformation anisotrope des grains ne constitue pas la seule source d'endommagement du carbure de bore en réacteur. En effet, les pastilles d'absorbant sont insérées dans le cœur du réacteur dont la température est comprise entre 395 et 550 °C [4]. La réaction de capture neutronique génère une puissance volumique élevée, qui aboutit à la formation d'un gradient thermique allant du cœur vers la périphérie de la pastille et pouvant atteindre 1000 °C.cm⁻¹ [80].

Dans la suite de l'étude, les matériaux HD et TK ont été comparés au matériau de référence « CEA ». Cette comparaison a constitué une première étape de sélection du matériau final et a porté sur la microstructure, la composition chimique, la dureté, l'élasticité et les propriétés thermiques.

III.1. Microstructure et composition chimique

III.1.1. Comparaisons microstructurales

Les matériaux frittés par SPS et sélectionnés après l'étape d'optimisation du **Chapitre II** sont représentés en **Figure III-1.b** et **c**. Pour la nuance HD, le matériau retenu est celui qui a été élaboré pour une température de frittage de 1650 °C et présentant une densité relative supérieure à 99 % tout en conservant des tailles de grains inférieures ou égales à celle du micromètre. Concernant la nuance TK, le matériau sélectionné est celui qui présente la plus haute densité avant le phénomène de grossissement granulaire exacerbé, soit le matériau fritté à 1550 °C dense à 96 %.

Comme mentionné au paragraphe § **I.2.3**, les pastilles de carbure de bore utilisées pour Phénix et Superphénix ont été élaborées par Hot-Pressing. Elles étaient obtenues à partir de poudre micrométrique, pour des températures de frittage de l'ordre de 2000 °C et une contrainte

de 30 MPa. À ce jour, il n'existe plus de production à l'échelle industrielle de ces pastilles. Le carbure de bore de référence CEA, noté REF, sera considéré comme un matériau modèle et servira de base de comparaison pour les nouveaux matériaux élaborés par SPS.

Après polissage et révélation thermique, dont les protocoles sont détaillés en **Annexe 2**, la microstructure de l'une de ces pastilles d'absorbant est présentée en **Figure III-1.a**. Des pores de l'ordre du micromètre sont observés. La masse volumique de cette pastille a été mesurée à $2,30 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui correspond à une densité relative de l'ordre de 93 % en considérant une masse volumique de $2,47 \text{ g.cm}^{-3}$ (*i.e.* associée à celle d'une poudre de carbure de bore enrichie en isotope 10 du bore). Le taux de porosité ouverte mesuré par pesée hydrostatique est de 3,4 %. En outre, une différence nette de contraste peut être observée au niveau des joints de grains sur la micrographie du matériau de référence présentée en **Figure III-1.a**. Ce contraste observé en électrons secondaires est attribué à un contraste topographique lié au creusement des joints de grains et à la formation d'une surépaisseur sur la surface libre des grains lors du traitement thermique de révélation des joints de grains.

Comme le montre la **Figure III-1**, les tailles de grains des matériaux HD et TK ont pu être considérablement réduites par rapport au matériau de référence. Un récapitulatif des caractéristiques microstructurales mesurées sur le matériau de référence CEA, en parallèle avec celles des matériaux HD et TK retenus, est présenté au **Tableau III-1**. Les tailles de grains du matériau de référence CEA sont en moyenne micrométriques avec un D[50] de $2,4 \mu\text{m}$. Une grande dispersion des tailles des grains est cependant observée autour de cette valeur, avec des petits grains de l'ordre de 300 nm et des très gros grains de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Pour le matériau HD, la plage granulométrique est comprise entre 60 et 2000 nm avec un D[50] de 607 nm. Le matériau TK présente quant à lui des tailles de grains plus réduites, de 10 à 400 nm, avec un D[50] de 53 nm.

Tableau III-1: Caractéristiques microstructurales des frittés.

Matériau		REF	HD	TK
Densité relative (%)		93,1	99,0	96,2
Diamètre des particules de poudre (nm)		n. r.	60 – 1000	50
Tailles de grains (nm)	Plage	300 – 8800	60 – 2000	10 – 400
	Écart-type	1384	250	53
	D[50]	2428	607	56

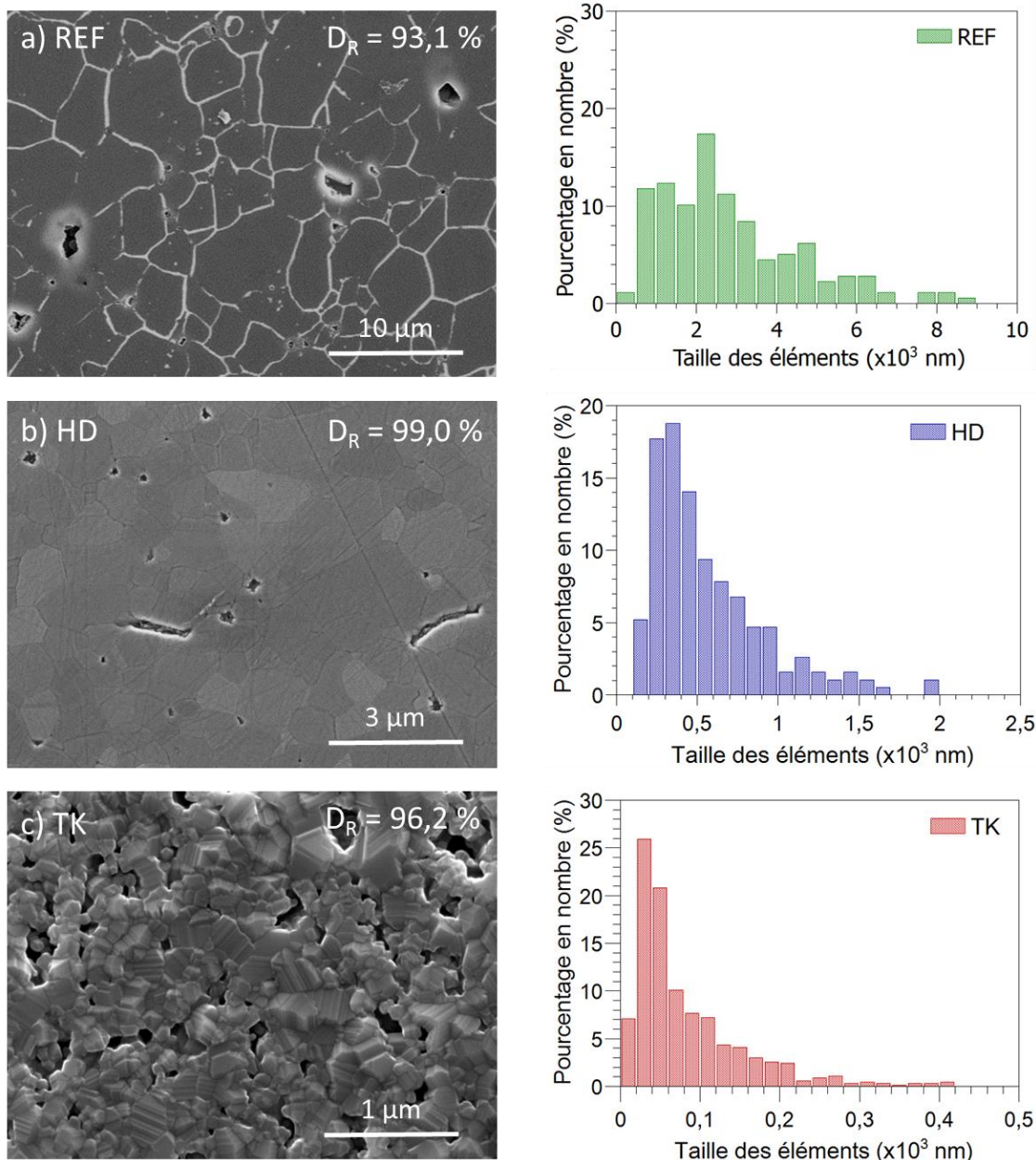


Figure III-1 : Micrographies MEB des matériaux REF, HD et TK, ainsi que les répartitions en tailles de grain des matériaux correspondants mesurées sur au moins 170 grains.

Les matériaux obtenus par SPS présentent donc des microstructures plus fines, avec des tailles de grains inférieures d'un facteur 4 pour HD à un facteur 40 pour TK par rapport au matériau de référence, tout en présentant un gain de densité relative.

III.1.2. Comparaisons chimiques et structurales

Le matériau de référence CEA a été caractérisé par DRX et spectrométrie Raman. Les données obtenues pour les trois types de matériaux sont reproduites à la **Figure III-2** afin de comparer les matériaux SPS optimisés HD et TK au matériau de référence. Les pics de diffraction relatifs à la phase carbure de bore sont bien définis pour les trois nuances et du

carbone libre sous forme graphite est détecté dans les matériaux HD et REF (**Figure III-2.a**). Les bandes Raman correspondant au carbure de bore ainsi que les bandes D et G du graphite peuvent également être observées à la **Figure III-2.b** dans les trois matériaux. Cependant, l'intensité de ces dernières est très faible pour les matériaux HD et TK par rapport au matériau de référence.

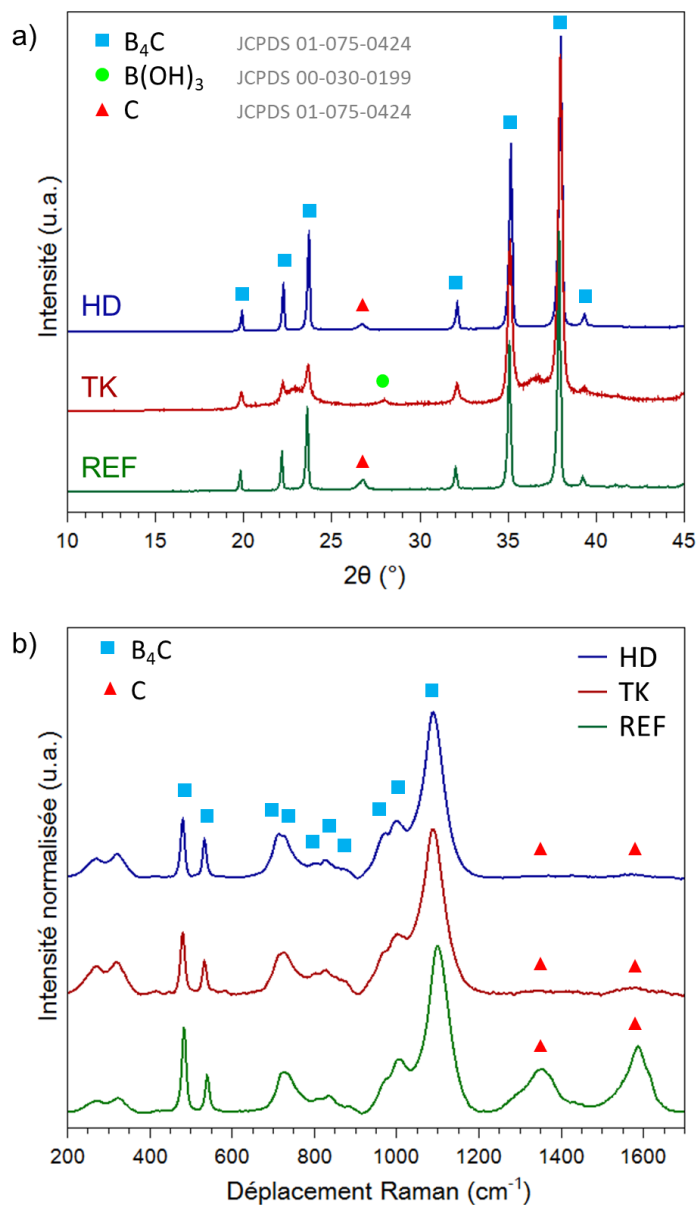


Figure III-2 : Caractérisations par DRX (a) et par spectrométrie Raman (b) du matériau de référence CEA (REF) et des matériaux frittés par SPS, HD et TK.

Les analyses chimiques par IGA ont également été menées sur ces trois matériaux. Les teneurs mesurées en oxygène, hydrogène et carbone sont reportées dans le **Tableau II-4**. La teneur en bore est déduite par soustraction à partir des teneurs mesurées pour les autres éléments. Les trois matériaux présentent des teneurs en hydrogène négligeables, proches de la

limite de détection de l'appareil. Le matériau REF contient très peu d'oxygène par rapport au frittés HD et TK. Sa teneur en carbone est proche de celle du matériau HD.

Tableau III-2 : Analyses chimiques élémentaires des frittés (*obtenu par soustraction).

Elément	O		H		C		B *	
	%m.	%at.	%m.	%at.	%m.	%at.	%m.	%at.
REF	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,16 ± 0,07	21,6 ± 0,7	19,8 ± 0,7	≈ 78	≈ 80
HD	1,31 ± 0,39	0,91 ± 0,27	0,01 ± 0,01	0,11 ± 0,01	22,2 ± 0,3	20,5 ± 0,3	≈ 76	≈ 78
TK	4,47 ± 0,15	3,11 ± 0,10	0,03 ± 0,01	0,33 ± 0,07	18,6 ± 0,2	17,3 ± 0,2	≈ 77	≈ 79

Comme mentionné au **Chapitre II**, l'acide borique n'étant présent qu'à l'état de traces, l'oxygène résiduel est considéré comme structural. A partir de ces résultats, il est alors possible de déterminer les stœchiométries de ces trois matériaux en normalisant par rapport au carbone. Leurs stœchiométries suivantes ont pu être ainsi déduites : $B_{4.03}C$ pour REF, $B_{3.83}CO_{0.04}$ pour HD et $B_{4.59}CO_{0.18}$ pour TK. Le matériau REF est donc celui qui se rapproche le plus de la composition B_4C communément admise pour le carbure de bore [23]. Les matériaux HD et TK présentent quant à eux un plus fort taux d'oxygène en solution solide. Le matériau TK possède en outre une teneur en oxygène trois fois plus élevée que pour le matériau HD.

III.2. Propriétés mécaniques

III.2.1. Propriétés d'élasticité et de dureté

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'investiguer les effets de la taille des grains, de la porosité et de leur composition chimique sur les propriétés mécaniques du carbure de bore. Pour cela, les propriétés d'élasticité et de dureté des trois matériaux ont été mesurées à deux échelles, *i.e.* macroscopique et microscopique (*i.e.* granulaire). En particulier, l'effet de la teneur en oxygène sera analysé et discuté.

À l'échelle macroscopique, des essais de microdureté ont été menés à l'aide d'indenteurs Knoop et Vickers. Des mesures Vickers ont été réalisées afin de comparer les propriétés de dureté des matériaux optimisés avec la littérature, car c'est la méthode qui est couramment utilisée. Cependant, afin de limiter les erreurs expérimentales, la méthode par indentations Knoop a été privilégiée dans cette étude suite à un endommagement trop important du matériau par indentations Vickers lié à la forme de l'indent. De plus, les constantes élastiques apparentes (module de Young et module de cisaillement) ont été déterminées sur les massifs par échographie ultrasonore. À l'échelle granulaire, les essais de nano-indentation ont permis

de mesurer les propriétés mécaniques intrinsèques, avec un effet limité des joints de grains. En effet, la réponse mécanique du matériau est caractérisée pour une profondeur de 200 à 300 nm, ce qui est inférieur à la taille des grains des frittés REF ou HD et du même ordre de grandeur que celle des grains du matériau TK. Les protocoles expérimentaux sont détaillés en **Annexe 3**.

Les différentes valeurs obtenues sont reportées dans le **Tableau III-3** et les évolutions des propriétés de dureté et d'élasticité à l'échelle macroscopique en fonction de la densité des matériaux sont représentées en **Figure III-3**. Afin d'établir des comparaisons, des caractérisations identiques ont également été faites sur des frittés HD et TK présentant la même densité relative que le matériau de référence CEA (*i.e.* 92 %). De même, un fritté HD de densité similaire au matériau TK optimisé a également été caractérisé.

Tableau III-3 : Propriétés mécaniques des frittés.

		REF	HD			TK	
Densité relative (%)		93,1± 0,2	99,0 ± 0,3	95,4 ± 0,8	91,9 0 ± 0,1	96,2 ± 0,4	91,9 ± 0,4
D[50] (nm)		2428	607	419	396	53	47
A l'échelle microscopique	Nano-dureté (GPa)	47 ± 3	45 ± 4			35 ± 5	
	Module de Young intrinsèque (GPa)	477 ± 17	465 ± 23			380 ± 26	
A l'échelle macroscopique	Dureté Knoop (GPa)	25,5 ± 1	22,8 ± 2	18,6 ± 1	16,9 ± 1	15,0 ± 1	13,9 ± 1
	Module de Young apparent (GPa)	341 ± 9	449 ± 13	395 ± 12	343 ± 10	368 ± 11	317 ± 10
	Module de cisaillement apparent (GPa)	145 ± 4	189 ± 6	167 ± 5	144 ± 4	152 ± 5	132 ± 4
	Module de Poisson (-)	0,174 ± 0,020	0,187 ± 0,003	0,186 ± 0,005	0,191 ± 0,011	0,212 ± 0,003	0,205 ± 0,005

Le matériau HD à densité optimisée, de 99 %, présente une dureté Knoop de 22,8 GPa. Des mesures de dureté Vickers ont également été réalisées sur ce matériau afin de comparer cette propriété avec les études publiées dans la littérature, qui utilisent plus communément cette échelle de dureté. La dureté Vickers mesurée de 31,8 ± 1,4 GPa est en accord avec les valeurs observées pour les carbures de bore denses élaborés par SPS [56,133]. De plus, son module de Young apparent est similaire aux propriétés d'élasticité mesurées par la méthode ultrasonore sur ces matériaux [110,133].

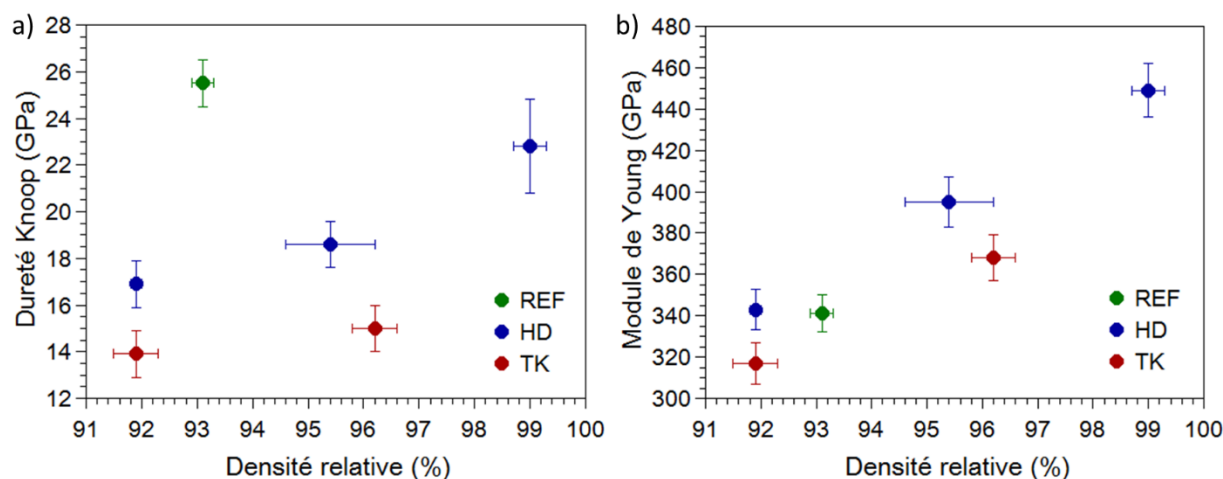


Figure III-3 : Évolution des propriétés d'élasticité (a) et de dureté (b) à l'échelle macroscopique des différentes nuances de matériaux en fonction de leur densité relative.

À l'échelle macroscopique, pour une densité relative d'environ 96 %, le matériau TK présente une dureté Knoop et un module de Young inférieurs à ceux du fritté HD. Pour ce dernier, des valeurs similaires à celles du **Tableau III-3** ont été obtenus par Sairam *et al.* [110] et Hayun *et al.* [133] pour une même densité relative. La même tendance est observée pour les matériaux de densité relative plus faible (92 %). Par ailleurs, à iso-densité, le matériau HD présente des propriétés d'élasticité légèrement supérieures à celles du matériau de référence. Cependant, ce dernier possède une dureté Knoop supérieure à celle du matériau HD. Cette dureté apparente supérieure du matériau de référence semble corrélée à l'architecture poreuse et à la distribution des pores au sein des matériaux. L'observation microscopique de ces matériaux, présentée en **Figure III-4**, permet d'observer différences de tailles et de distribution des pores entre les matériaux HD et REF. La distribution des pores au sein du matériau de référence est hétérogène et conduit à des agglomérats macroscopiques quasi-denses, dont la taille est supérieure à celle de l'indenteur, d'environ 200 μm , comme schématisé en **Figure III-4**. Ainsi, la valeur de dureté mesurée pour le matériau de référence ne correspond pas parfaitement à une propriété apparente, la taille de l'indent ne permettant pas d'accéder à un volume élémentaire représentatif de la réponse du matériau REF. La dureté du matériau REF est donc certainement légèrement surévaluée ici.

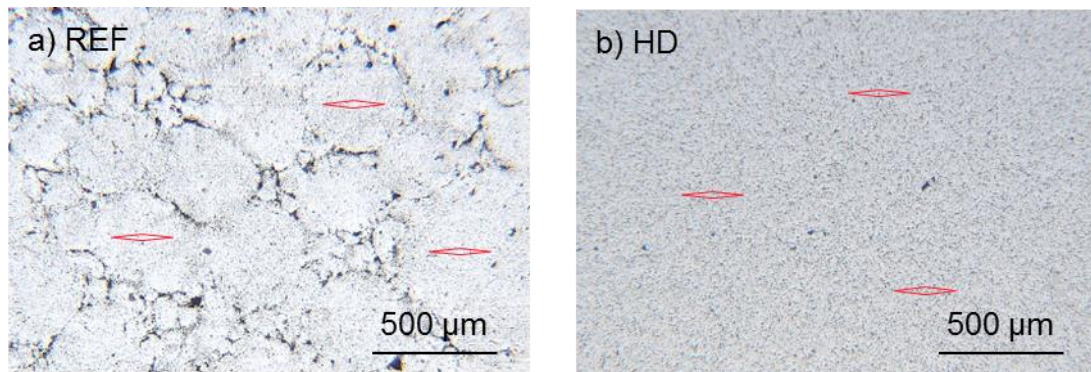


Figure III-4 : Observations microscopiques a) du matériau de référence CEA et b) du matériau HD dense à 99 %. En rouge : ordre de grandeur de l'empreinte Knoop.

L'influence de la taille des grains sur la dureté a été étudiée par Moshtaghion *et al.* [111] sur des pastilles frittées par SPS présentant des microstructures différentes (tailles de grains allant de 120 nm à 17 μm). Les valeurs expérimentales de dureté Vickers augmentent quand la taille de grains passe de 10 μm à 625 nm ($D^{-1/2} = 0,01$ à 0,04 à la **Figure III-5**, symboles ●). Cette évolution correspond à l'effet Hall-Petch, généralement observé pour les matériaux métalliques et céramiques [143], et qui est décrite par la relation suivante :

$$H = H_0 + kD^{-1/2} \quad (III.1)$$

Pour des grains plus fins (taille inférieure à 625 nm), les valeurs expérimentales de dureté décroissent. Cependant, les matériaux de cette étude présentent un taux de porosité qui influe sur les propriétés mécaniques. En effet, les valeurs de dureté augmentent avec la densité relative, la présence de pores réduisant la cohésion du matériau. Classiquement, la dépendance de la dureté au taux de porosité suit une loi exponentielle [144] :

$$H = H_0 \exp(-bP) \quad (III.2)$$

En rectifiant les valeurs de dureté expérimentales à l'aide de cette équation, en considérant une valeur de 7 pour la constante b , les valeurs corrigées suivent alors une évolution Hall-Petch classique (**Figure III-5** symboles ♦). Dans ce cas, H_0 est égal à 30,2 GPa et le coefficient k vaut $105 \text{ GPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$.

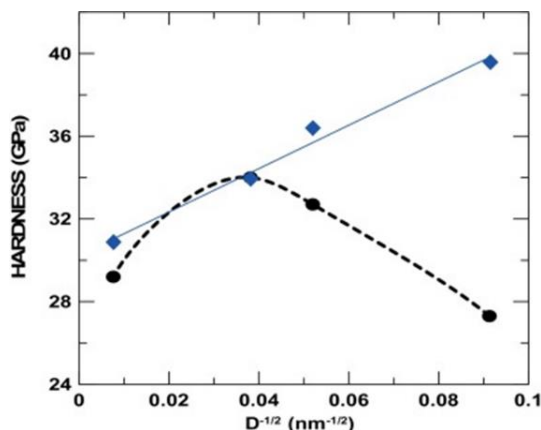


Figure III-5 : Mesures expérimentales de dureté Vickers (●) et valeurs de dureté corrigées (◆) en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains [111].

Cette méthodologie a donc été appliquée aux nuances HD et TK, dont les valeurs de dureté corrigées par rapport à la porosité des matériaux sont reportées à la **Figure III-6**. L'effet Hall-Petch est ainsi vérifié pour chaque nuance, la valeur de dureté corrigée augmentant avec la diminution de la taille de grain. Cependant, bien que les matériaux HD possèdent des microstructures moins fines que les matériaux TK, ils présentent néanmoins des duretés supérieures. L'effet microstructural ne suffit donc pas à expliquer ces différences de propriétés. Ce résultat sera discuté par la suite au regard des caractérisations menées à l'échelle granulaire.

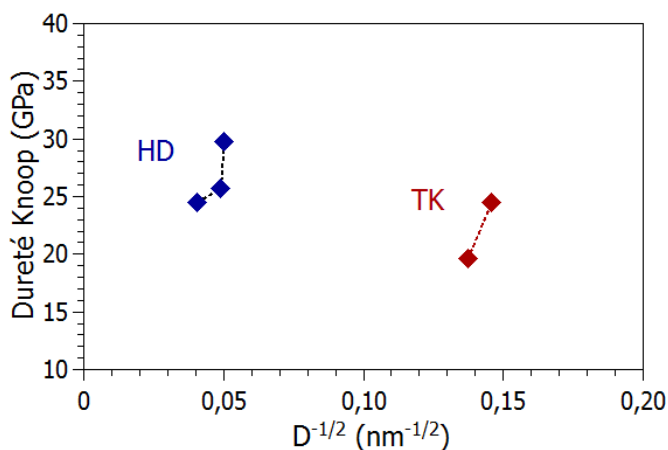


Figure III-6 : Mesures expérimentales de dureté Vickers (●) et valeurs de dureté corrigée (◆) en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains des matériaux HD et TK.

Comme attendu, pour chaque nuance, les propriétés intrinsèques sont supérieures aux propriétés macroscopiques. En outre, l'élasticité et la dureté des matériaux HD et REF sont similaires à l'échelle granulaire. Cependant, le matériau TK présente une dureté et une élasticité réduites d'environ 20 % par rapport au matériau HD. Les propriétés intrinsèques affectant les propriétés apparentes des matériaux, celles-ci expliquent la dureté et l'élasticité apparentes réduites observées à iso-densité pour le matériau TK par rapport au matériau HD.

On constate donc que le matériau TK, qui possède une taille de grains plus réduite, présente des propriétés mécaniques inférieures à celles du matériau HD. Ce résultat est en contradiction avec la loi Hall-Petch, communément observée pour les matériaux céramiques. En dehors de cet aspect microstructural, seules les variations de composition chimique sont susceptibles d'expliquer ces différences de comportement mécanique.

III.2.2. Corrélation avec la composition chimique

Des travaux de la littérature ont mis en évidence que la dureté [145,146] et des constantes élastiques [25] du carbure de bore sont directement influencées par la stœchiométrie. Niihara *et al.* [145] ont étudié l'effet de la stœchiométrie de dépôts céramiques de carbure de bore obtenus par le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) sur leurs ténacité et dureté. Ces propriétés atteignent leurs valeurs maximales pour un ratio B/C proche de 4 (stœchiométrie idéale B₄C). La diminution de ces propriétés est attribuée à la présence de carbone libre dans le matériau pour un ratio inférieur (sur-stœchiométrie en C), et à la diminution de l'énergie de liaison pour un ratio supérieur (sur-stœchiométrie en B) [9,10]. L'abaque établi représentant l'évolution de la dureté intrinsèque en fonction de leur ratio B/C est reporté sur la **Figure III-7**, ainsi que les valeurs mesurées ici pour les matériaux REF, HD et TK. Les valeurs de dureté des matériaux REF et HD, pauvres en oxygène, sont en accord avec les données de Niihara *et al.* [145], malgré les différents procédés d'élaboration de céramiques de carbure de bore. Le matériau REF présente une dureté intrinsèque légèrement supérieure au matériau HD, les ratios B/C de ces deux matériaux étant respectivement de 4,03 et 3,83.

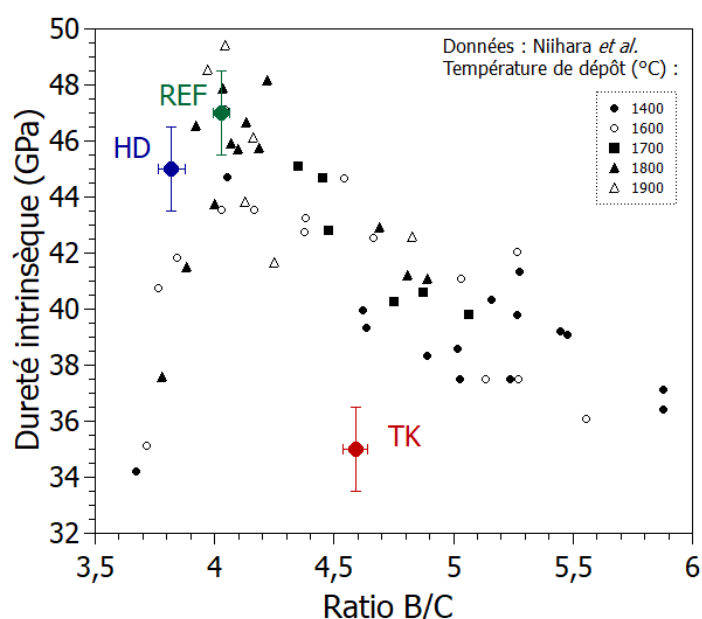


Figure III-7 : Évolution de la dureté avec le ratio B/C [22].

A contrario, le matériau TK, plus riche en oxygène, s'écarte de la courbe établie par Niihara *et al.* Ce résultat met en évidence que le caractère oxycarbure fortement marqué des matériaux TK affecte directement leur réponse mécanique, avec des valeurs de dureté nettement réduites. Ainsi, les valeurs de dureté intrinsèque mesurées ici pour les matériaux HD, TK et REF ont été reportées sur un diagramme ternaire bore-carbone-oxygène en **Figure III-8** en fonction de leur stœchiométrie B_xCO_y , afin de prendre en compte cette dimension.

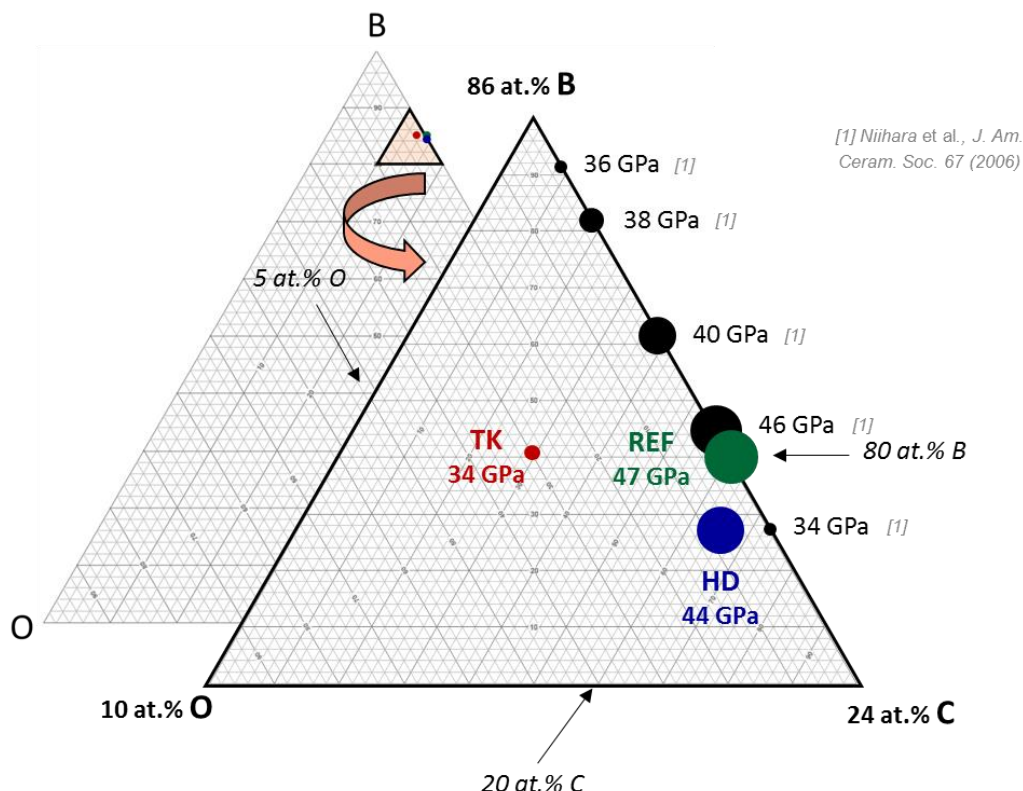


Figure III-8 : Évolution de la dureté avec les taux de bore, carbone et oxygène. Les tailles de points sont proportionnelles aux valeurs de dureté.

De manière semblable, la rigidité (*i.e.* le module de Young) diminue avec l'augmentation de la teneur en oxygène lorsque l'on compare les matériaux REF, HD et TK (**Tableau III-3**). Une observation similaire a été reportée dans la littérature par Réjasse *et al.* [147], qui a enregistré une diminution du module d'élasticité intrinsèque de 5 % en passant d'un matériau ayant une teneur en oxygène quasi nulle à un matériau contenant 0,72 at.% d'oxygène.

Cet écart à la loi de Hall-Petch met en évidence l'importance de contrôler la composition chimique, *i.e.* le ratio B/C et en particulier la teneur en oxygène, lors du développement de céramiques de carbure de bore à granulométrie très fine en vue de l'optimisation des propriétés mécaniques. En effet, au même titre que le ratio B/C, paramètre très souvent pris en compte pour interpréter l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques de carbure de

bore [25,146,148], la teneur en oxygène, souvent ignorée et trop peu documentée, est un paramètre chimique clé à prendre en considération. Même si des travaux sont en cours actuellement dans plusieurs laboratoires, le diagramme de phases B-C-O n'est pas connu et aucune information sur les limites d'existence de la phase $B_xC_yO_z$ n'est référencée.

III.3. Comportement en température

Le comportement en température des matériaux optimisés élaborés par SPS a été analysé et comparé à celui du matériau historiquement utilisé par le CEA. Pour cela, la diffusivité thermique de ces deux matériaux a été mesurée par méthode flash laser, et la conductivité thermique a été calculée à partir de ces données.

III.3.1. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique des matériaux optimisés, *i.e.* le matériau HD dense à 99 % et le matériau TK dense à 96 %, ainsi que celle du matériau de référence CEA, ont été mesurées par la méthode flash laser et sont reportées en **Figure III-9**. Le protocole expérimental est présenté en **Annexe 4**. Peu d'études de la littérature portent sur l'évolution de la diffusivité thermique du carbure de bore avec la température. Les résultats d'Arita *et al.* [149] sur des céramiques de carbure de bore denses élaborées par SPS ont été reportés sur ce graphe à titre de comparaison. Ces auteurs ont élaboré différents matériaux afin d'étudier l'influence des isotopes du carbone (non représenté ici) et du bore, en utilisant de la poudre de carbone et de la poudre de bore ne contenant qu'un seul type d'isotope, *i.e.* ^{11}B ou ^{10}B . Les travaux d'Arita *et al.* sont d'autant plus intéressants que le matériau de référence a été enrichi avec l'isotope 10 du bore, à la différence du matériau HD.

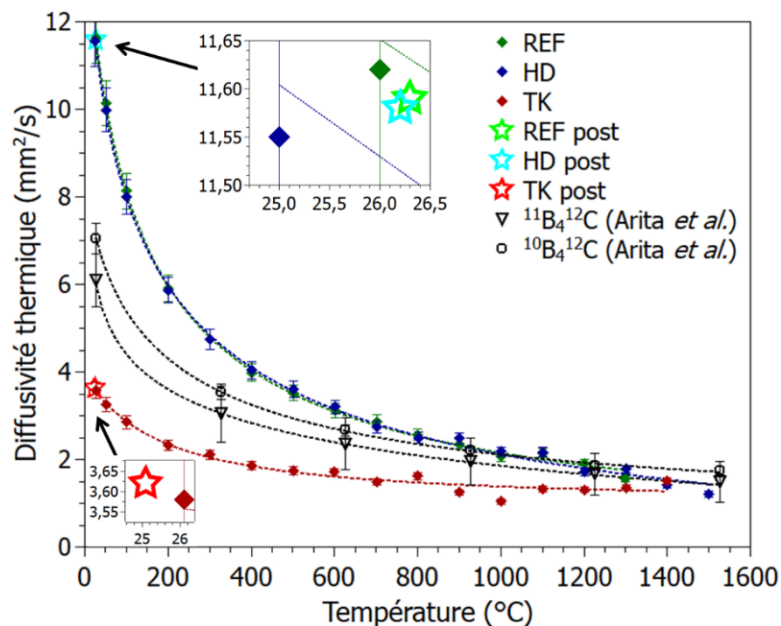


Figure III-9 : Évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température.

Les matériaux HD et REF présentent une évolution similaire de diffusivité thermique sur la plage de température étudiée, couvrant les températures de fonctionnement en RNR qui s'étendent de 395 à 550 °C [4]. Le matériau HD possède une microstructure plus fine que le matériau de référence CEA, et la présence de joints de grains en plus grande quantité entrave la diffusion de la chaleur. Cependant, ce phénomène semble compensé par le taux de porosité plus important du matériau de référence, qui présente également un obstacle à la diffusion [150]. Concernant le matériau TK, celui-ci possède une densité intermédiaire entre les matériaux HD et REF. Cependant, le caractère nanométrique de sa microstructure et la densité élevée de joints de grains correspondante abaisse fortement sa diffusivité thermique, d'un facteur trois à température ambiante par rapport aux frittés HD et REF. Cette observation soulève un nouvel aspect à prendre en compte lors de l'utilisation de matériaux nanostructurés pour des applications thermiques, qui évacueront donc plus difficilement la chaleur générée par la réaction de capture neutronique.

En outre, pour les trois matériaux étudiés HD, REF et TK, une mesure a été effectuée à température ambiante, une fois le cycle thermique effectué. Ces points sont repérés par des étoiles sur la **Figure III-9**. La valeur de diffusivité mesurée avant et après l'élévation des matériaux à 1600 °C reste identique, attestant que les possibles modifications microstructurales induites avec la température n'ont pas impacté significativement les propriétés thermiques des matériaux.

De plus, il peut être observé sur la **Figure III-9** que le matériau $^{10}\text{B}_4^{12}\text{C}$ élaboré et caractérisé par Arita *et al.* [149] possède une diffusivité thermique supérieure à celle du matériau $^{11}\text{B}_4^{12}\text{C}$. Le phénomène de diffusivité thermique étant piloté par la vibration des phonons, les auteurs émettent l'hypothèse que la baisse de diffusivité thermique est liée à une diminution de leur vitesse, corrélée à la réduction de la masse molaire quand les isotopes ^{10}B remplacent les isotopes ^{11}B [149]. Ces deux matériaux possèdent des diffusivités thermiques inférieures à celles des matériaux HD et REF, mais aucune information relative à leurs microstructures n'est apportée, en dehors de leur densité relative de l'ordre de 99 %. D'après les conclusions de l'étude menée par Arita *et al.* [149], un enrichissement de la poudre H. C. Starck en ^{10}B envisagé pour l'amélioration des performances de l'absorbant serait également bénéfique pour ses propriétés de diffusivité thermique.

III.3.2. Conductivité thermique

Sur la base de ces mesures de diffusivité thermique, la conductivité thermique des matériaux a été estimée à partir de la relation suivante :

$$\lambda = \rho C_p a \quad (III.3)$$

avec λ la conductivité thermique, a la diffusivité thermique et C_p la capacité thermique du matériau. Les masses volumiques des matériaux sont de 2299, 2466 et 2408 kg.m^{-3} respectivement pour REF, HD et TK. Concernant les céramiques de carbure de bore élaborées par Arita *et al.* [149], de stœchiométries B_4C , les masses volumiques ont été mesurées par les auteurs à 2280 kg.m^{-3} pour $^{10}\text{B}_4^{12}\text{C}$ et 2480 kg.m^{-3} pour $^{11}\text{B}_4^{12}\text{C}$.

Les valeurs de capacité thermique pour les matériaux de l'étude ont été calculées à partir de leur composition chimique B_xCO_y en utilisant la loi des mélanges, *i.e.* en additionnant les capacités massiques des corps purs selon leur stœchiométrie⁹. Celles-ci sont reproduites pour différentes températures à la **Figure III-10**, ainsi que les différentes données reportées dans la littérature pour la stœchiométrie B_4C . Les données provenant de Matsui *et al.* [151] sont issues de mesures expérimentales sur des carbures de bore fabriqués par Hot Pressing, tandis que Saendeejing *et al.* [20] ont utilisé une modélisation thermodynamique CALPHAD (CALculation of PHase Diagram). Comme constaté sur la **Figure III-10** entre les matériaux REF, HD et TK, le taux d'oxygène influence légèrement la valeur de la capacité calorifique, d'autant plus faible que ce taux augmente.

⁹ Données fournies par Olivier Rapaud, IRCER, Limoges *via* le logiciel Thermo-Calc.

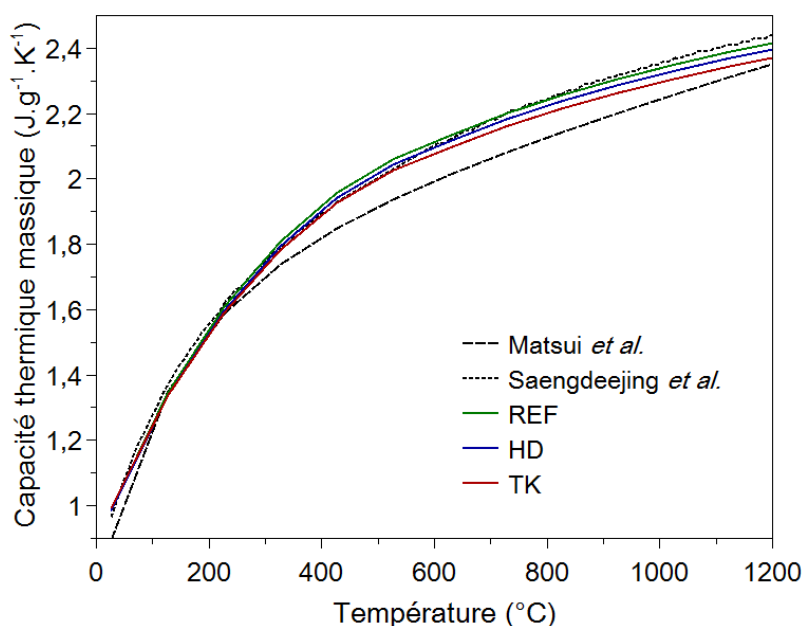


Figure III-10 : Évolution de la capacité thermique calculée en fonction de la température pour les matériaux REF, HD et TK ainsi qu'à partir des données de la littérature : Matsui *et al.* [151], Saengdeejing *et al.* [20].

Les valeurs de conductivités thermiques ainsi calculées sont reportées à la **Figure III-11**. Les matériaux HD et REF présentent des valeurs de conductivité thermique similaires quelle que soit la température considérée. La légère hausse de conductivité thermique du matériau HD par rapport au matériau de référence peut s'expliquer par la masse volumique plus élevée de celui-ci. De plus, Froment *et al.* [12] ont reporté des évolutions de conductivité thermique très proches des données obtenues pour REF et HD, concernant deux pastilles de carbure de bore issues des procédés carbothermique et magnésiothermique. Cependant, le matériau TK possède une conductivité thermique très faible dès la température ambiante comparé aux autres matériaux. Concernant les températures de fonctionnement en RNR, de 395 à 550 $^{\circ}\text{C}$ [4], le matériau HD possède une conductivité thermique deux fois plus élevée que le matériau TK. Ce dernier sera donc détérioré plus rapidement en réacteur.

Par ailleurs, bien que les matériaux élaborés par Arita *et al.* [149] présentent des masses volumiques plus élevées et une capacité calorifique similaire, leur conductivité thermique reste plus faible, liée à une diffusivité moins importante. Par ailleurs, les écarts de diffusivité thermique observés pour les deux matériaux $^{10}\text{B}_4^{12}\text{C}$ et $^{11}\text{B}_4^{12}\text{C}$ se compensent en termes de conductivité thermique suite à la normalisation par leur masse volumique. Au vu de ces résultats, l'effet de la nature des isotopes du bore sur cette propriété est négligeable.

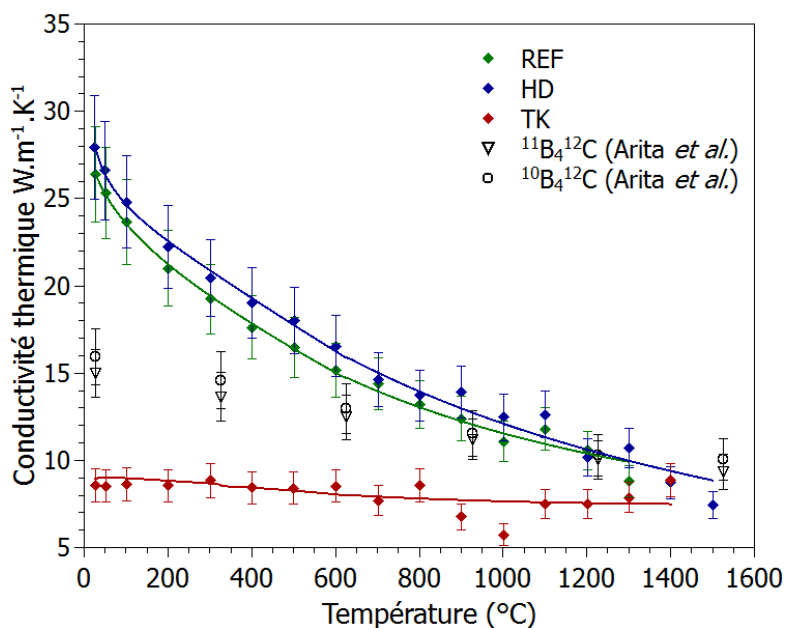


Figure III-11 : Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température.

Conclusions du Chapitre III

Les caractérisations effectuées au cours de ce chapitre ont permis d'écarter le matériau TK pour la suite de cette étude. En effet, sa forte teneur en oxygène conduit à des propriétés mécaniques dégradées associées à une conductivité thermique très faible du fait de sa densité de joints de grains élevée. Ce caractère oxycarbure marqué conduit à s'interroger sur la capacité de ce type de matériau à pouvoir être utilisé en réacteur, du fait de la méconnaissance du comportement des oxycarbures de bore sous flux neutronique. Une étude poussée des traitements de pré-frittage permettant de réduire cette teneur en oxygène tout en conservant une microstructure nanométrique serait donc nécessaire. La teneur en oxygène structural de la poudre de départ pourrait également être diminuée au niveau du procédé de fabrication par une élimination en amont des espèces oxydes contenues dans les précurseurs et une atmosphère contrôlée tout au long de la chaîne de production et du stockage. En plus d'une forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène, le grossissement granulaire exacerbé des grains sur une gamme de température de frittage très réduite constitue une difficulté supplémentaire quant à l'usage de cette poudre pour la fabrication des pastilles d'absorbants à l'échelle industrielle. Le choix d'étudier spécifiquement la poudre submicronique HD est donc pleinement justifié, car elle permet d'ores et déjà une diminution très significative de la taille de grain par rapport au matériau de référence tout en présentant des propriétés mécaniques et thermiques compatibles avec une application nucléaire.

Chapitre IV. Approche numérique du frittage SPS de céramiques de carbure de bore

Les matériaux denses à microstructures fines obtenus par frittage SPS à partir de la poudre HD présentent des densités relatives supérieures à celles des matériaux historiques utilisés dans les réacteurs nucléaires, de l'ordre de $95 \pm 2 \%$, et une diminution des tailles de grain d'un facteur 4 [12]. Cependant, l'application du procédé de frittage SPS de ces poudres à la fabrication de pastilles de carbure de bore à microstructure optimisée impose une modélisation numérique la plus complète possible de celui-ci, notamment dans l'optique d'une augmentation du rapport hauteur sur diamètre des pastilles pour atteindre une valeur proche de 1,5 pour l'application visée. En effet, une augmentation des dimensions des pastilles SPS, et plus particulièrement de la hauteur du lit de poudre, peut entraîner des gradients de température et de contrainte plus élevés au sein de l'outillage. La suite de ce chapitre propose donc une modélisation numérique du frittage du carbure de bore par SPS, ayant pour but de « cartographier » les champs de densités de courant, de température et de contraintes au sein des frittés et de l'outillage de mise en forme, afin d'envisager une transposition industrielle maîtrisée.

La construction d'un modèle numérique du procédé de frittage SPS à l'échelle macroscopique sous le logiciel par éléments finis Comsol Multiphysics® requiert l'acquisition de données thermo-physiques relatives à ce procédé. En conséquence, le développement et l'utilisation d'une instrumentation dédiée spécifiquement aux mesures thermiques et électriques, à la mesure précise des retraits subis par les pastilles au sein de l'outillage mais aussi à l'identification de la loi de comportement thermomécanique de la poudre de carbure de bore sont nécessaires.

IV.1. Modélisation électrothermique

Les bases de ce modèle ont déjà été posées à l'IRCER pour d'autres céramiques telles que le carbure de zirconium [119] ou l'alumine [116,152]. Cependant, les gradients de température et de contrainte sont dépendants de la géométrie et des propriétés thermophysiques de l'outillage utilisé ainsi que du matériau d'étude. L'enjeu de cette étude a été double : i) adapter ce modèle à plus haute température, pour un matériau dont la température de frittage est élevée tel que le carbure de bore ; ii) rendre ce modèle utile pour le traitement de pièces cylindriques de fortes épaisseurs. Dans un premier temps, l'instrumentation spécifique de la machine de frittage SPS sera présentée. Elle permet de suivre les évolutions de la température à différents endroits de la colonne SPS ainsi que d'obtenir l'évolution instantanée de l'intensité

du courant pulsé traversant la colonne SPS au cours du cycle de frittage du carbure de bore. Dans un second temps, le modèle électrothermique développé sera détaillé et implémenté à l'aide de ces données expérimentales. En particulier, un affinement des valeurs des résistances de contact électriques et thermiques au sein de la colonne SPS sera mené. La robustesse du modèle ainsi établi sera analysée en comparant les évolutions de températures mesurées et simulées en différents points de la colonne SPS.

IV.1.1. Instrumentation de la machine SPS

Afin d'alimenter le modèle numérique, une première série d'essais de frittage instrumentés a été réalisée en mettant en œuvre une gamme d'instrumentation électrique et thermique installée sur la machine SPS de l'IRCER [55].

Le dispositif SPS est composé d'un jeu d'entretoises en graphite permettant d'appliquer la contrainte mécanique et de conduire le courant jusqu'aux pistons et à la matrice entourant le compact de poudre (**Figure IV-1**). Des électrodes en inconel conduisent le courant électrique pulsé, et sont refroidies par un système en acier dans lequel circule de l'eau à 20 °C. De plus, pour assurer un bon contact électrique entre les électrodes et les entretoises de graphite, un feuillet de Papyex est inséré à chaque extrémité de la colonne entre l'électrode en inconel et l'entretoise en contact.

Du point de vue de l'acquisition des signaux électriques, l'intensité instantanée délivrée par la machine est mesurée à l'aide d'une boucle de Rogowski (modèle CWT60, Power Electronic Measurements Ltd, Angleterre). Celle-ci permet une mesure sans contact en s'adaptant à la géométrie de l'équipement (**Figure IV-1**). Il est également possible de mettre en place des électrodes en acier inoxydable entre les électrodes en inconel et les entretoises en graphite afin de mesurer la tension aux extrémités de la colonne SPS [55]. En ce qui concerne la partie thermique, des thermocouples ont été disposés à différents endroits de la colonne SPS, repérés par des croix rouges en **Figure IV-1**. La boucle de Rogowski et les thermocouples sont reliés à une carte d'acquisition (CRIO-9215, National Instrument, Nanterre, France) dont les données sont enregistrées à une fréquence de 30 kHz et traitées *via* un programme d'acquisition Labview (logiciel National Instrument, Nanterre, France).

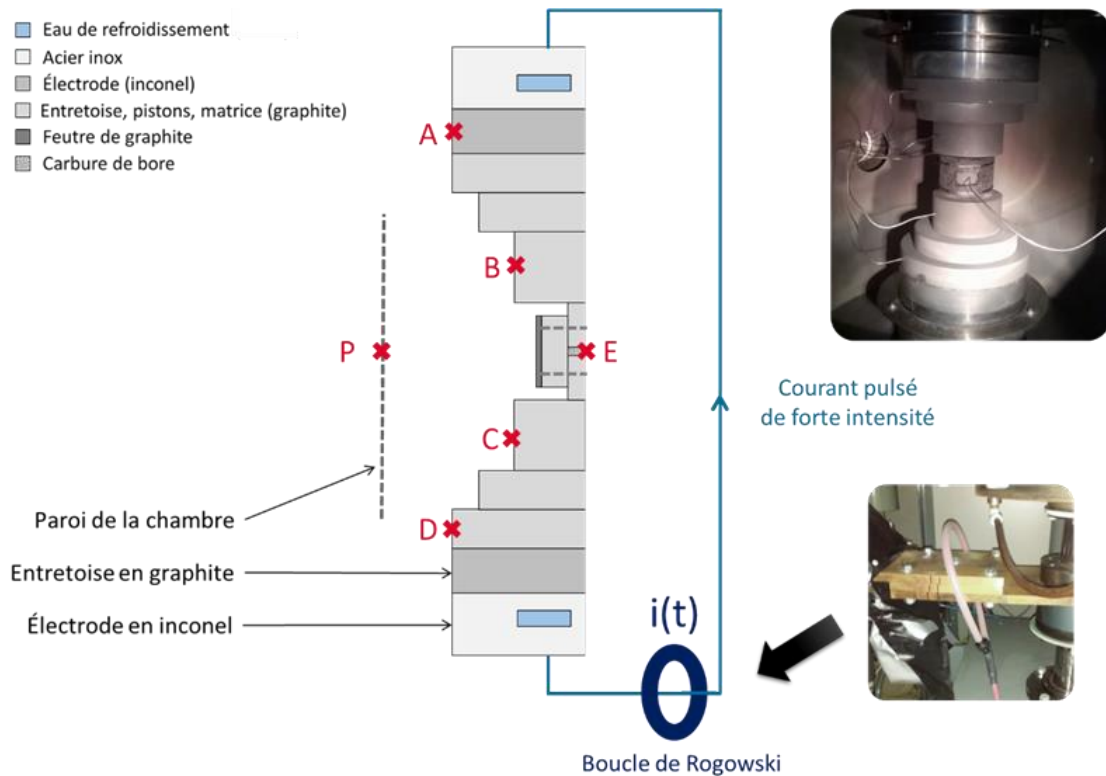


Figure IV-1 : Instrumentation électrique et thermique de la machine SPS (A, B, C, D, E, P : positions des thermocouples).

Une première série de mesures de température a été réalisée à l'aide de thermocouples de type K au niveau des entretoises en graphite (points A, B, C et D) afin de mieux caractériser le gradient de température axial. Deux essais ont été réalisés, le premier lors du frittage d'un compact de poudre de carbure de bore et le second en appliquant le même cycle sur un fritté dense. Les données mesurées au cours de cette première campagne d'essais sont reproduites à la **Figure IV-2**. Les mesures de température au niveau des entretoises lors du traitement SPS d'un fritté dense sont utiles dans le développement du modèle numérique, car elles servent de points de comparaison expérimentaux afin d'ajuster les résistances de contact électriques et thermiques au sein de l'outillage en s'affranchissant des évolutions de propriétés électriques et thermiques du matériau liées à l'élimination de la porosité en cours de frittage. Seule la dépendance à la température des propriétés du carbure de bore est alors à prendre en compte. Par ailleurs, le thermocouple positionné au point P a permis de recueillir l'évolution de la température au niveau de la paroi « froide » de la chambre de frittage, utilisée dans le modèle de simulation numérique comme donnée d'entrée au niveau des pertes radiatives en surfaces externes de l'outillage.

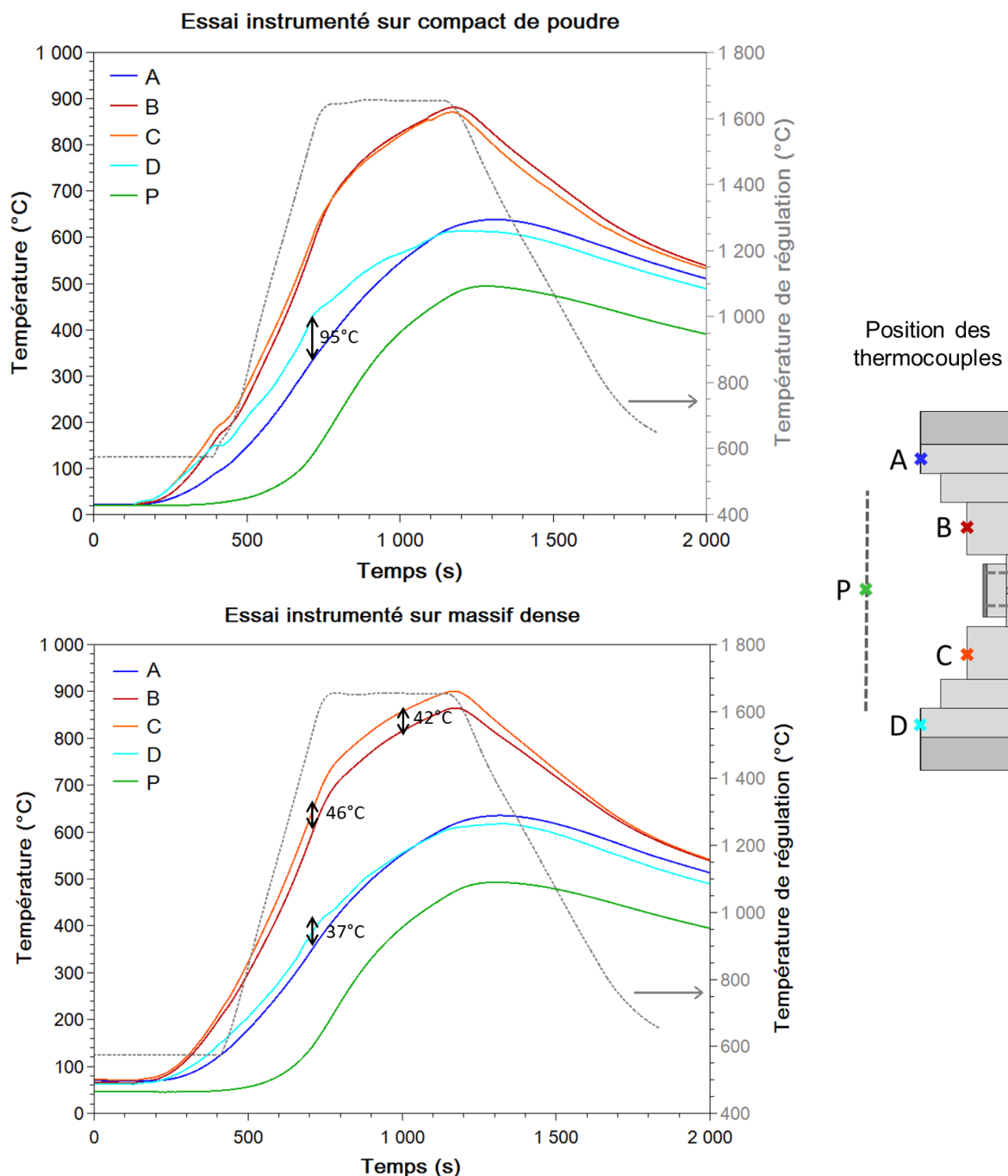


Figure IV-2 : Données de températures mesurées par les thermocouples, 1ère configuration.

La **Figure IV-3** reproduit les pulses de courant enregistrés à différents instants du cycle de frittage. Au début du chauffage, pour des intensités faibles, le courant instantané est nul à la fin de chaque pulse (**Figure IV-3.a**) et présente donc une composante pulsée pure. Une composante continue est additionnée à la composante pulsée pour des intensités efficaces supérieures à 714 A [152]. Celle-ci augmente progressivement pour atteindre une amplitude de 2000 A sur le palier en température (**Figure IV-3.b**). Dans les deux cas, l'amplitude maximale de la composante pulsée est de l'ordre de 1000 A. Ce phénomène a déjà été observé pour des

machines Dr. Sinter [152,153] au cours d'essais de frittage sur de l'alumine, respectivement jusqu'à 900 et 1100 °C. Dans notre cas, ces observations ont été étendues jusqu'à 1650 °C, pour une céramique de type carbure de bore considérée comme un semi-conducteur électronique par rapport à l'alumine.

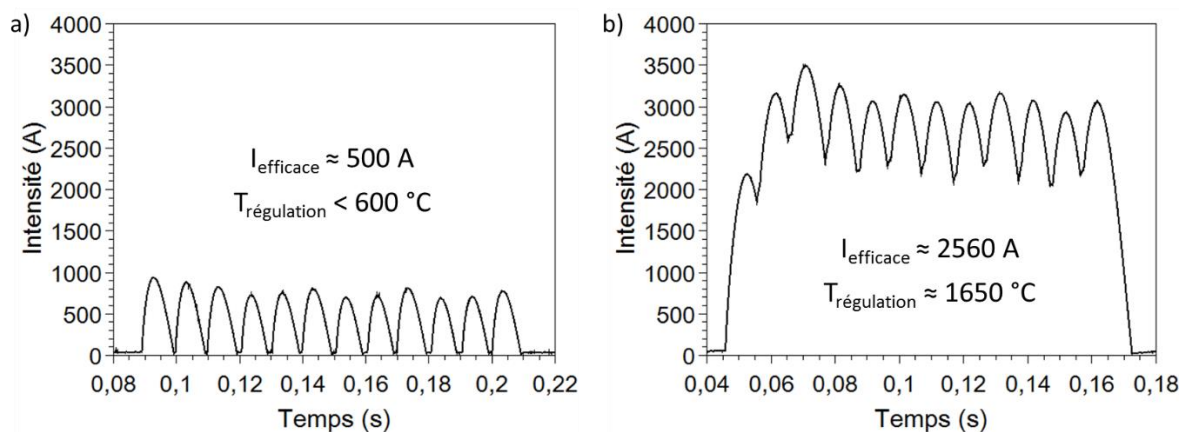


Figure IV-3 : Évolution de l'intensité enregistrée en fonction du temps d'application du courant pour des intensités efficaces de 500 A (a) et de 2560 A (b).

L'évolution de la température au niveau des différentes entretoises au cours du cycle reproduit en **Figure IV-2** permet de constater que l'équilibre thermique n'est jamais atteint sur le palier de température. De plus, la température de la paroi de la chambre de frittage (représentée par le point P en **Figure IV-2**) atteint 500 °C en fin de palier. Cette mesure est rarement prise en compte dans la littérature, son intégration en tant que donnée d'entrée dans notre modèle de simulation permet de fiabiliser les calculs. Cette donnée impacte directement les pertes de chaleur radiatives et donc les gradients de température radiaux au sein de la colonne SPS.

Une différence de l'ordre de 200 °C peut être observée en **Figure IV-2** entre les entretoises situées au niveau des électrodes en inconel et celles qui sont en contact avec les pistons de la matrice de frittage. De plus, cette expérience a permis de mettre en évidence une légère asymétrie dans la répartition de température au sein de la colonne SPS, les entretoises situées au-dessous de l'ensemble matrice/pistons étant à des températures légèrement plus élevées que les entretoises situées au-dessus. Les écarts observés les plus importants sont indiqués par des flèches dans la **Figure IV-2**. Des écarts de température plus importants sont mesurés lors de l'essai sur le compact de poudre au niveau des entretoises A et D, côté électrodes, alors que les entretoises au voisinage de la matrice, B et C, ont des températures équivalentes à haute température. Lors de l'essai sur le massif dense, des différences de température de l'ordre de 45 °C ont été relevées entre les entretoises du haut et bas lors de la

montée en température. Cependant, lors du palier de frittage à 1650 °C, les écarts sont moindres concernant les entretoises A et D. Même si les écarts de température entre les entretoises ne semblent pas être reproductibles d'un essai à l'autre, cette observation a été répétée plusieurs fois. Il est donc important d'avoir connaissance de cette légère asymétrie pour nuancer les résultats des simulations numériques. Cette légère asymétrie axiale pourrait être liée d'une part à une légère asymétrie induite lors de la mise en place de l'outillage lors des expériences (*i.e.* position axiale de la matrice). Par ailleurs, cette asymétrie pourrait provenir d'un effet thermoélectrique de type effet Peltier qui conduit à un déplacement de chaleur en présence du champ électrique imposé par la machine SPS [114] du fait du caractère semi-conducteur de type p du carbure de bore [154]. Cet effet n'a pas été pris en compte à ce stade dans le modèle numérique.

Afin de mieux décrire l'évolution de température au niveau de l'échantillon de carbure de bore, de nouveaux essais ont été réalisés à l'aide d'un thermocouple sacrificiel (type S) placé au centre du compact de poudre (point E). La température de régulation mesurée par le pyromètre est notée R. Des données fiables ont été obtenues avant la casse du thermocouple sacrificiel à une température au niveau du point E de 1550 °C (**Figure IV-4**), *i.e.* une température de consigne d'environ 1300 °C. Cette seconde campagne d'essais permet également de connaître l'évolution de la température au sein du compact de poudre avant la détection par le pyromètre en périphérie de la matrice vers 600 °C. Dans un premier temps, la température augmente progressivement jusqu'à 200 °C en un peu moins de deux minutes. Ensuite, une température de 650 °C est atteinte avec une vitesse de 240 °C.min⁻¹ entre le moment de détection du pyromètre et l'asservissement par la boucle PID. L'évolution de température est alors freinée grâce à un palier à 600 °C pendant deux minutes, imposé par la consigne, puis la rampe de température de 200 °C.min⁻¹ est initiée et sera maintenue jusqu'à 1600 °C. Jusqu'à 1000 °C, l'évolution de la température de la poudre suit celle de la température de régulation. Au-delà, la température dans la poudre devient supérieure à la température de consigne, avec une différence de 220 °C avant la rupture du thermocouple, *i.e.* pour une température de consigne de 1300 °C. À haute température, l'accroissement des pertes radiatives en surfaces externes de l'outillage associé [152] à l'augmentation de la conductivité électrique du carbure de bore expliquent ce gradient de température radial [15].

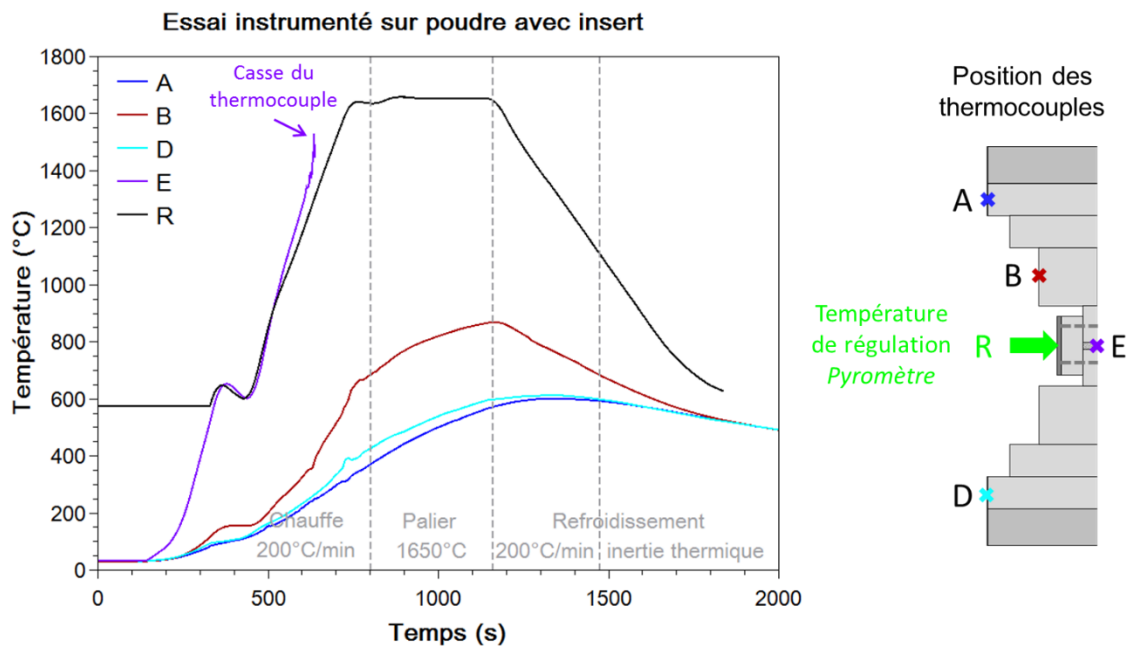


Figure IV-4 : Données de températures mesurées par les thermocouples, 2ème configuration, et température de régulation mesurée par le pyromètre.

Cette seconde campagne d’essais a permis d’ajuster plus finement les résistances de contact thermiques et électriques au plus près de l’échantillon, notamment au niveau de l’interface verticale échantillon/matrice qui impacte le gradient de température radial.

IV.1.2. Présentation du modèle et des conditions aux limites

Au vu de la géométrie de la colonne SPS et de sa symétrie axiale, le modèle développé est axisymétrique et en deux dimensions (**Figure IV-5**). Les propriétés des différents matériaux constitutifs de l’outillage sont reportées en **Annexe 5**. Un maillage raffiné de quadrangles structurés a été appliqué au niveau du sous-ensemble échantillon - matrice - pistons, alors qu’un maillage plus grossier de triangles libres a été utilisé pour le reste de la géométrie, avec un total de 21 000 éléments.

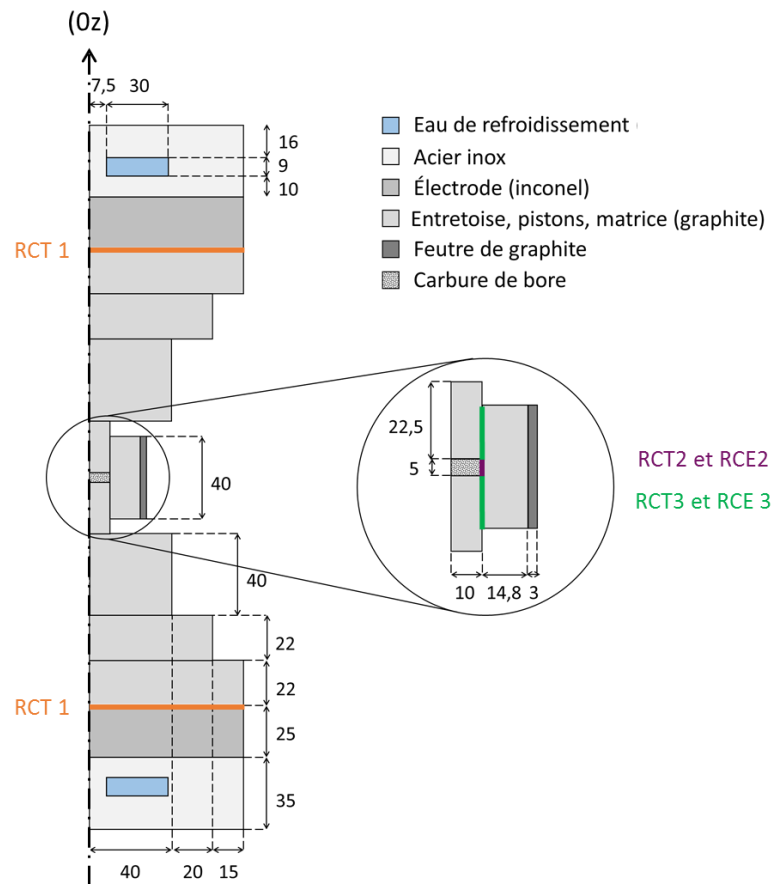


Figure IV-5 : Représentation schématique de la colonne SPS utilisée (dimensions indiquées en mm) et positions des résistances de contact.

Le modèle numérique est basé sur un système d'équations aux dérivées partielles couplées, résolu à l'aide du code de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics®. Les distributions de potentiel électrique et de température sont décrites respectivement par l'équation de conservation de la charge électrique et par l'équation de la chaleur, exprimées comme suit :

$$\nabla \cdot (\vec{J}) = 0 \quad (IV.1)$$

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

avec $\vec{J} = \frac{1}{\rho_e} \vec{E}$ la densité de courant électrique, $\vec{E} = -\nabla U$ le champ électrique, U le potentiel électrique, ρ_e la résistivité électrique, λ la conductivité thermique, T la température, ρ_v la masse volumique, C_p la capacité thermique et t le temps. De plus, le potentiel électrique et la quantité de chaleur sont reliés par l'effet Joule. La chaleur produite par effet Joule par unité de volume et de temps est régie par l'équation suivante :

$$q_e = \vec{J} \cdot \vec{E} = \rho_e J^2 \quad (IV.3)$$

La conservation du courant est appliquée sur tout le domaine, et les frontières sont isolées électriquement. La valeur initiale du potentiel électrique est fixée à zéro. L'intensité du courant est appliquée au niveau de l'électrode supérieure, selon une équation traduisant le principe de régulation Proportionnelle - Intégrale - Dérivée (PID) utilisée par la machine SPS. Les coefficients K_p , K_i et K_d utilisés dans le modèle numérique sont respectivement de 100, 30 et 40. L'électrode du bas est associée à la masse. La température de régulation du PID est positionnée sur une sonde au niveau de la surface externe de la matrice, à mi-hauteur, de façon similaire à la visée du pyromètre lors des essais de frittage expérimentaux.

Concernant la partie thermique, la température initiale de l'ensemble de la géométrie est fixée à 25 °C. Seules les frontières du système de refroidissement sont considérées isolées thermiquement. Les pertes thermiques par rayonnement au niveau des surfaces externes verticales de la matrice, des pistons (parties nues) et des entretoises sont considérées *via* la relation de Stefan-Boltzmann :

$$\Phi_r = \sigma_{sb} \varepsilon (T_e^4 - T_p^4) \quad (IV.4)$$

avec $\sigma_{sb} = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann, ε l'émissivité du graphite, T_e la température de la surface externe de l'élément en graphite considéré, T_p la température au niveau de la paroi de l'enceinte de frittage. À cet effet, les données de températures mesurées au cours du cycle au niveau de la paroi froide correspondant à la tôle en acier inoxydable disposée dans l'enceinte de frittage sont considérées. De plus, un flux de chaleur convectif est appliqué aux frontières eau/acier du système de refroidissement, selon l'équation suivante :

$$q_0 = h(T_{ext} - T) \quad (IV.5)$$

où $h = 880 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}$ est le coefficient d'échange par convection [114], T la température de la frontière et T_{ext} la température de l'eau considérée constante à 25 °C.

Par ailleurs, les résistances de contact thermiques entre les électrodes et les entretoises de graphite sont principalement dues à la présence des feuillets de graphite insérés au niveau de ces interfaces pour améliorer le contact électrique. Elles sont regroupées sous la forme d'une seule contribution, notée RCT1 sur la **Figure IV-5**. Dans un premier temps, la valeur considérée pour cette résistance RCT1 a été issue de l'étude de Manière *et al.* [155], comme reportée dans le **Tableau IV-1**. En outre, des résistances de contact thermiques et électriques ont été intégrées entre l'échantillon et la matrice, notées RCT2 et RCE2 en **Figure IV-5**, ainsi qu'entre les pistons et la matrice, notées RCT3 et RCE3 en **Figure IV-5**. Elles ont notamment été mises en évidence par Manière *et al.* [155] à l'aide d'une caméra infrarouge au cours d'essais SPS sur

des matrices coupées en deux dans le sens de la hauteur. Une photographie infrarouge est reproduite en **Figure IV-6**, permettant de visualiser les résistances thermiques entre la matrice, les pistons et l'échantillon. Avant détermination par méthode inverse grâce aux données de températures mesurées, les valeurs initiales de ces résistances sont celles du matériau de Papyex, positionné au niveau de ces interfaces. Ces valeurs, issues du fournisseur, sont reportées dans le **Tableau IV-1**.

Tableau IV-1 : Valeurs initiales des résistances de contact électriques et thermiques.

Valeurs initiales des résistances de contact		
Thermiques	RCT 1	$k_s = 0,04 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	RCT 2	$k_s = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	RCT 3	
Électriques	RCE 2	$\sigma = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
	RCE 3	

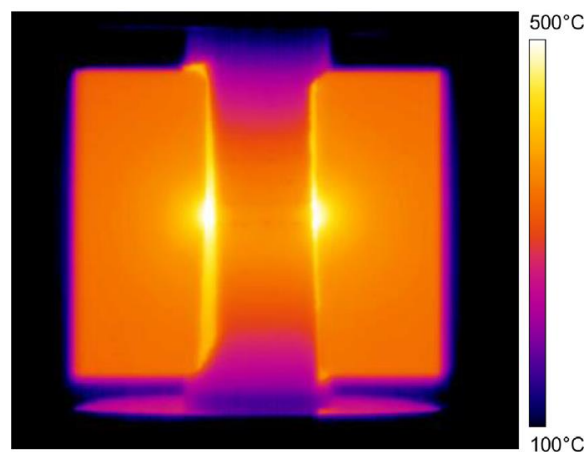


Figure IV-6 : Image infrarouge d'une matrice SPS ouverte au cours d'un essai de frittage d'une poudre d'alumine [155].

L'importance de la détermination des résistances de contact au sein de l'outillage est mise en évidence par la **Figure IV-7**. Celle-ci représente la puissance électrique délivrée par la machine SPS lors du frittage de carbure de bore en utilisant deux configurations d'entretoises, l'une constituée de trois blocs de graphite et la seconde usinée en un seul bloc. La résistance globale de la colonne chute dans ce dernier cas, la puissance délivrée au cours de l'essai est alors plus faible. On peut donc s'attendre à une diminution de la température des points chauds du système, influençant l'échauffement de l'échantillon par conduction. Au cours de cette étude, seule la configuration « trois-blocs » est étudiée et modélisée, correspondant au dispositif

utilisé, mais le modèle numérique établi pourra être adapté à la suite d'essais instrumentés spécifiques à la configuration « monobloc ».

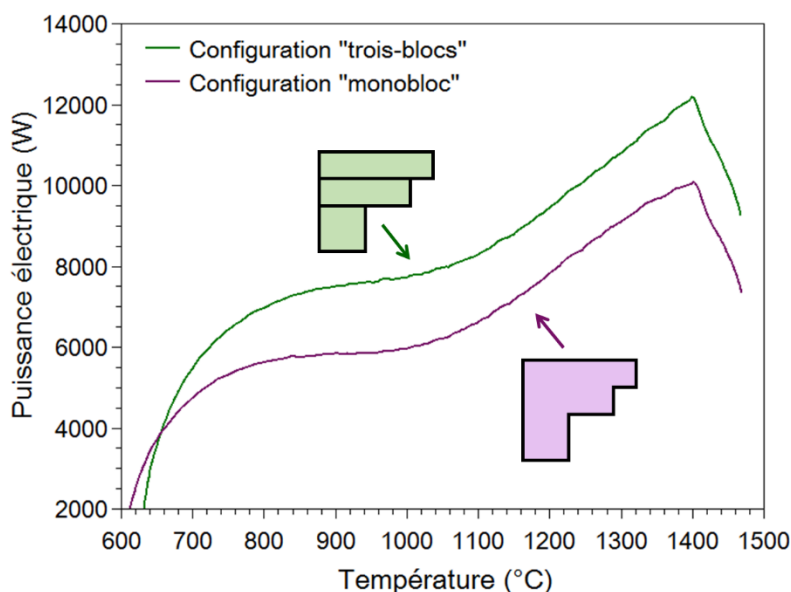


Figure IV-7 : Puissance électrique délivrée en fonction de la température de régulation pour deux essais de frittage à 1475 °C utilisant deux configurations d'entretoises différentes.

IV.1.3. Détermination des résistances de contact

Afin d'ajuster les valeurs de ces résistances de contact, celles-ci ont été affinées, par méthode inverse et de manière successive, de façon à ce que les évolutions de température mesurées expérimentalement au cours du cycle de frittage en différents points de la colonne SPS correspondent à la distribution de température simulée par le modèle numérique.

La première étape concerne l'affinement de la valeur de la résistance de contact thermique $RCT1$ affectant le gradient de température selon l'axe vertical ($0z$). La **Figure IV-8** compare les évolutions de température simulées par le modèle pour différentes valeurs de résistance thermique avec les mesures expérimentales de température, au niveau des entretoises accolées aux électrodes (points A et D) ainsi que pour les entretoises les plus proches de la matrice (point B). La valeur choisie initialement de $0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, issue des affinements réalisés par Manière *et al.* [155] pour prendre en compte l'ensemble des résistances de contact horizontales au sein de l'outillage utilisé, est trop élevée dans notre cas et conduit à une sous-estimation des températures simulées au niveau des entretoises par rapport à l'évolution de la température mesurée au cours de l'essai instrumenté. D'après les simulations numériques pour les différentes valeurs de résistance testées en **Figure IV-8**, la valeur retenue pour cette frontière est de $0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cet écart à la valeur de Manière *et al.* [155] peut s'expliquer par l'utilisation d'un dispositif commercial de frittage SPS différent dans le cadre de la présente

étude. Plus précisément, les géométries de colonne et d'outillage peuvent être distinctes. De la même manière, des divergences au niveau des modèles numériques telles que la prise en compte dans notre cas de l'évolution de la température de la paroi froide (point P) dans les conditions aux limites pourraient justifier cet écart de valeur de résistance de contact. Pour cette valeur de $RCT1$, les températures simulées au niveau des entretoises à l'extrémité de la colonne SPS sont en bon accord avec les données expérimentales. On note une légère sous-estimation de la température pour les entretoises proches de la matrice à haute température. La température en ce point B étant également affectée par les résistances de contact verticales poudre-matrice et pistons-matrice, leurs valeurs respectives ont été optimisées par la suite.

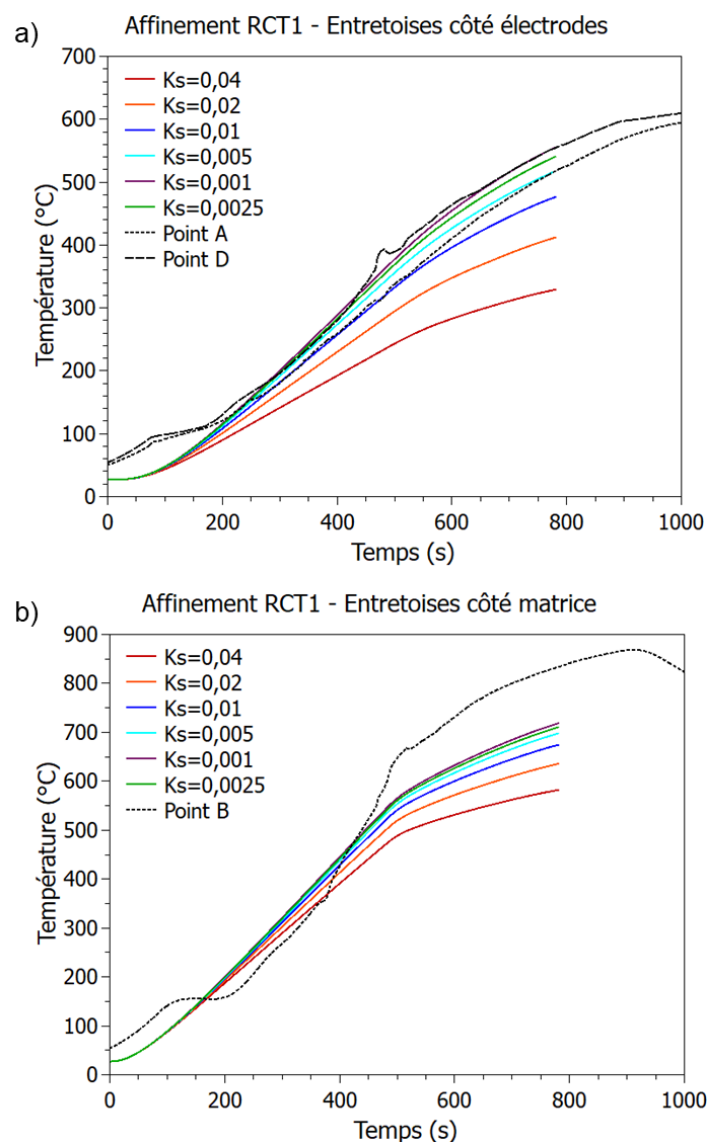


Figure IV-8 : Affinement de la résistance de contact thermique $RCT1$ par rapport aux mesures de températures expérimentales au niveau des entretoises en pointillés, a) aux points A et D, b) au point B.

Dans un second temps, l'affinement du modèle s'est porté sur la résistance de contact thermique et électrique entre l'échantillon et la matrice de frittage (*i.e.* RCT2 et RCE2), en considérant la température mesurée au centre de la poudre (point E). Les propriétés électriques et thermiques du feuillet de Papyex sont isotropes transverses et reportées en **Annexe 5**. Cependant, étant donné que le logiciel ne permet pas de considérer de propriété anisotrope pour la résistance électrique de contact, seule la contribution radiale de ces résistances a été affinée à l'aide des essais instrumentés. Les différentes simulations de température au centre du compact de poudre faisant intervenir différents ordres de grandeurs des résistances thermiques et électriques sont représentées en **Figure IV-9 a** et **b** respectivement, et sont comparées au suivi expérimental de la température en E, en pointillés. Dans les deux cas, aucun effet significatif n'est observé lorsque les valeurs de ces résistances sont modifiées dans le modèle. Les valeurs initiales seront donc conservées.

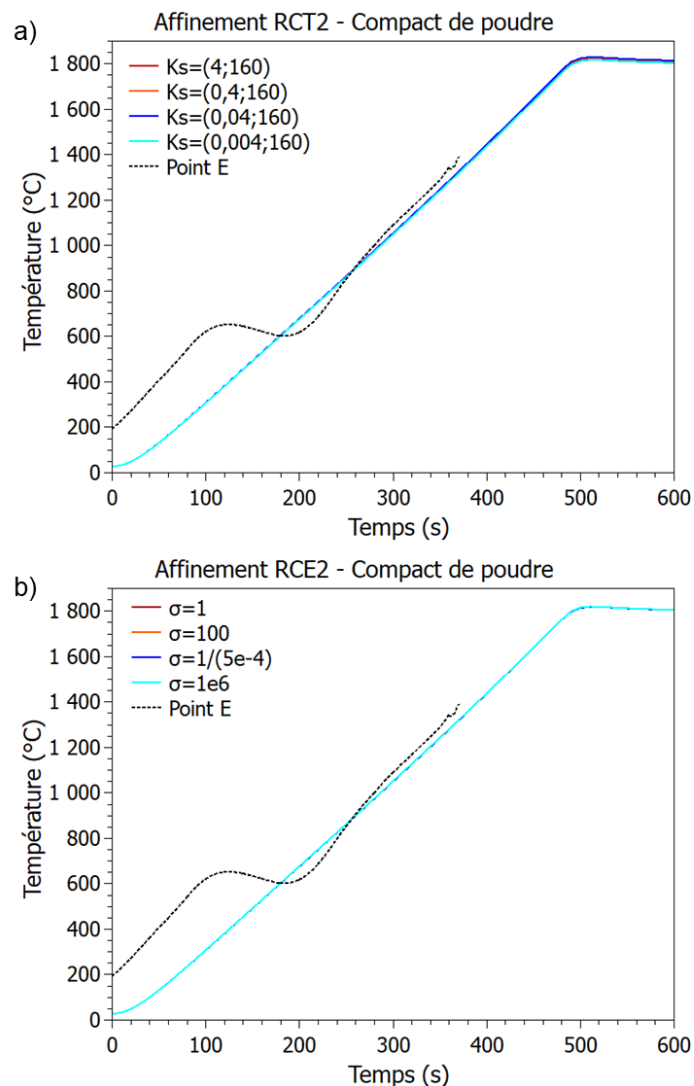


Figure IV-9 : Affinement des résistances de contact a) thermique RCT2 et b) électrique RCE2 par rapport aux mesures de températures expérimentales au sein du compact de poudre, en pointillés.

En effet, du fait de leurs surfaces plus importantes, le gradient thermique radial semble piloté principalement par les résistances de contact thermique et électrique entre les pistons et la matrice, notées respectivement RCT3 et RCE3. Comme le montre la répartition de la densité de courant au sein de l'outillage en **Figure IV-10.a** et selon la ligne horizontale passant par le centre de l'échantillon en **Figure IV-10.b**, le courant passe préférentiellement au sein de la matrice. Ceci s'explique par la différence de résistivité électrique entre le graphite et le carbure de bore, respectivement de l'ordre de $9,3 \cdot 10^{-6}$ et de $2,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$ vers $1360^\circ C$ (cf. **Annexe 5**).

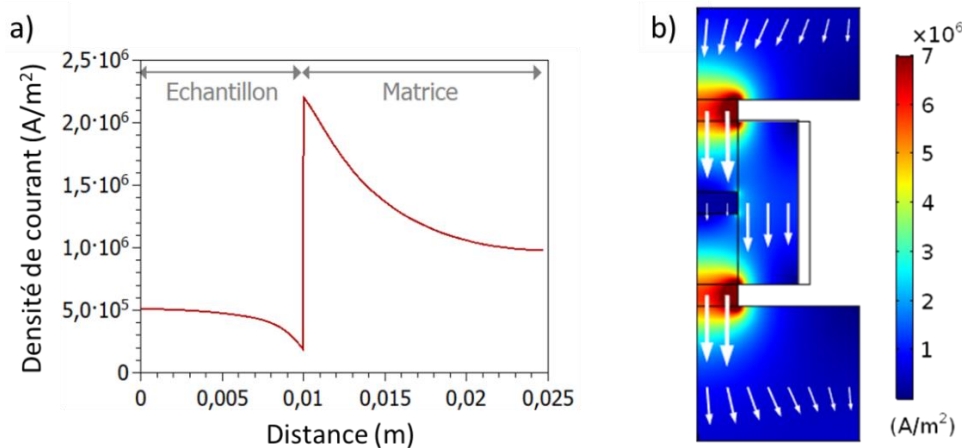


Figure IV-10 : a) Distribution radiale de la densité de courant et b) Champ simulé de la densité de courant au cours du frittage SPS (l'échelle de longueur des flèches est logarithmique), pour une température de consigne de $1360^\circ C$ au bout de 400 s.

L'ajustement de ces résistances de contact RCT3 et RCE3 a été réalisé en considérant les mesures expérimentales de température au sein du compact de poudre (point E). Comme observé en **Figure IV-11.a**, plus la conductivité thermique radiale à cette interface diminue, plus la température à cœur augmente. En effet, une conductivité thermique plus faible entre les pistons et la matrice freine le flux thermique des pistons vers la matrice, accentuant ainsi le flux de chaleur par conduction des pistons vers l'échantillon. La conductivité thermique ajustée est de $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, plus faible que la valeur initiale provenant des données fournisseurs. La baisse de cette propriété par rapport aux valeurs du fournisseur pourrait s'expliquer : d'une part, par la chute de la conductivité thermique des matériaux avec la température, qui n'évolue pas de manière linéaire avec la température ; d'autre part, par un contact non parfait au niveau de ces interfaces. De même, comme le montre la **Figure IV-11.b**, lorsque la conductance électrique à ces interfaces diminue, la température au cœur de l'échantillon augmente car la densité de courant au sein de la poudre augmente. La valeur de conductivité électrique initiale est celle qui correspond le mieux à l'évolution de la température de l'échantillon mesurée expérimentalement.

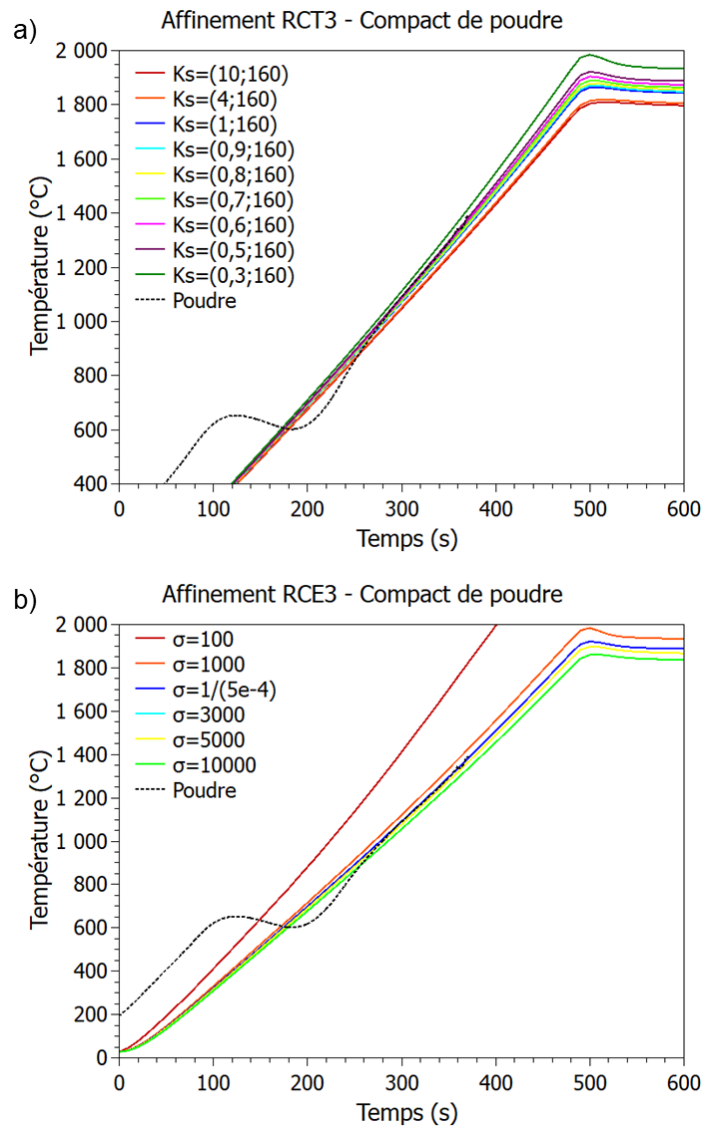


Figure IV-11 : Affinement des résistances de contact a) thermique RCT3 et b) électrique RCE3 par rapport au suivi expérimental de la température au sein du compact de poudre, en pointillés.

Suite à cette campagne d’affinement des résistances de contact électriques et thermiques au sein de l’outillage, les valeurs optimisées sont reportées dans le **Tableau IV-2** ci-dessous.

Tableau IV-2 : Valeurs optimisées des résistances de contact électriques et thermiques.

Valeurs optimisées des résistances de contact		
Thermiques	RCT 1	$k_s = 0,005 \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$
	RCT 2	$k_s = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$
	RCT 3	$k_s = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0 & 160 \end{pmatrix} \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$
Électriques	RCE 2	$\sigma = \frac{1}{5.10^{-4}} \Omega^{-1} .\text{m}^{-1}$
	RCE 3	

IV.1.4. Influence de la hauteur du compact de poudre et de la dimension de la matrice de frittage

Afin de passer à une géométrie typique des pastilles d'absorbants, dont les dimensions sont de l'ordre de 20 mm de diamètre pour une hauteur d'environ 30 mm, une phase d'augmentation des dimensions des pastilles SPS sera nécessaire. À partir du modèle numérique électrothermique établi, une première étude expérimentale a été réalisée afin d'étudier l'influence de la hauteur du compact de poudre sur le gradient axial de température. En effet, comme observé en **Figure IV-10**, des points chauds sont présents au niveau des pistons du fait de la concentration de courant importante et influent sur la distribution de température au sein du compact de poudre. À cet effet, des hauteurs de frittés de 5 et 15 mm ont été considérées, conduisant à des rapports hauteur/diamètre respectivement de 0,25 et de 0,75. Une corrélation entre l'établissement des gradients thermiques au sein de l'échantillon modélisé et la caractérisation microstructurale d'un fritté HD de hauteur 15 mm peut déjà être observée. Dans ce cas, les essais expérimentaux ont nécessité l'utilisation d'une matrice et de pistons de plus grandes dimensions, respectivement de hauteur 60 mm et 32,5 mm.

L'influence de la hauteur du compact de poudre sur l'établissement des gradients thermiques a été évaluée. Les gradients de température simulés au sein des échantillons pour une valeur de consigne de 1650 °C sont représentés en **Figure IV-12**. Dans le cas de la pastille de hauteur 5 mm, on observe un gradient axial de température quasi-négligeable de 5 °C (selon un axe passant par le centre de la poudre). A contrario, dans le cas de la pastille de hauteur 15 mm, cet écart atteint 60 °C. L'impact de ce gradient thermique est d'ailleurs matérialisé par la mesure de dureté Knoop à différents points du fritté, soumis à des champs de température différents. Les valeurs de dureté ont montré des variations significatives. On note ainsi 19 ± 1 GPa au point A et 17 ± 1 GPa au point B. Cette différence de dureté de 10 % entre le cœur et l'extrémité de la pastille témoigne d'une différence microstructurale marquée entre ces deux zones (*i.e.* gradient de densité), résultant d'un gradient thermique plus important. La faible conductivité thermique du carbure de bore combinée à un chauffage essentiellement par conduction depuis les pistons conduit à une température supérieure en périphérie de la pastille, et au final à une densité relative et une dureté légèrement plus élevées.

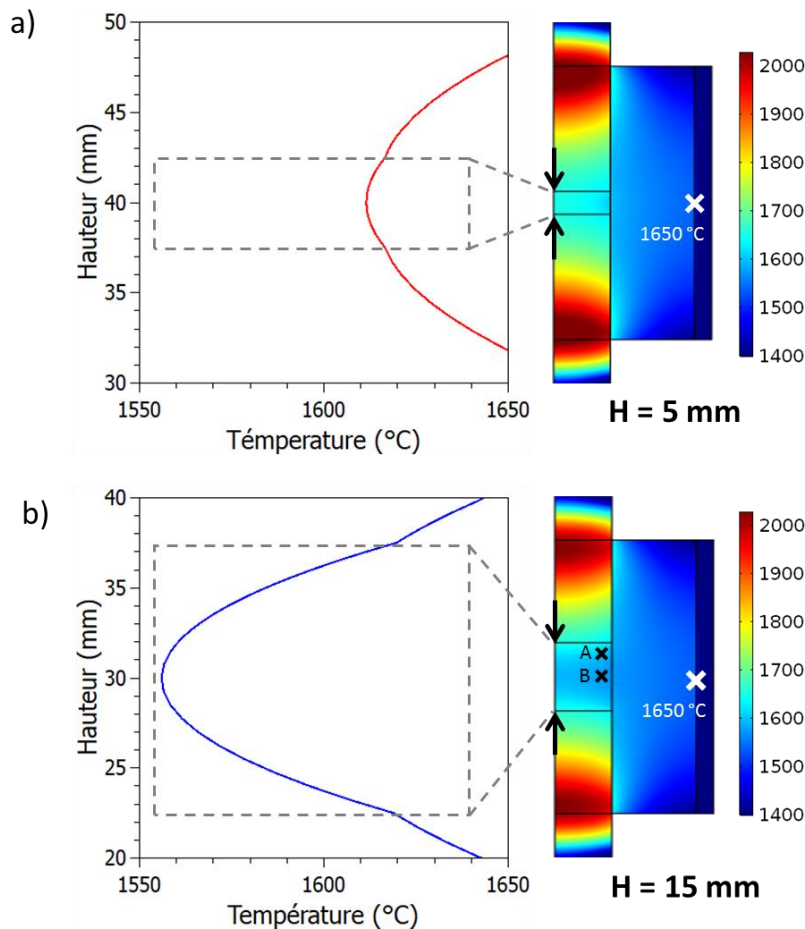


Figure IV-12 : Gradients de température simulés par le modèle numérique pour des hauteurs de pastilles de 5 mm (a) et 15 mm (b).

Sur la base de cette analyse, une seconde étude numérique a porté sur l'impact de la hauteur de la matrice de frittage dans le cas d'une pastille de hauteur 15 mm. Deux configurations ont été testées, pour une même hauteur de lit de poudre et des pistons similaires : une matrice de 40 mm de hauteur et une seconde de 50 mm. Les distributions de température pour ces deux outillages sont présentées en **Figure IV-13**, ainsi que l'évolution de la température selon l'axe vertical en passant par le centre de l'échantillon. L'augmentation de la hauteur de la matrice de 25 % a permis de diminuer le gradient de température vu par l'échantillon de 30 %, accompagné d'un décalage vers les plus basses températures. En effet, les pistons associés à la matrice la plus haute présentent des points chauds moins intenses, les lignes de courant pouvant s'étendre sur une zone plus large. Il en résulte une meilleure homogénéisation de la température au sein de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des microstructures plus homogènes que dans le cas de la matrice moins haute. Vanherck *et al.* [156] ont également observé ce type d'effet en faisant varier une autre dimension de la matrice de frittage, *i.e.* son épaisseur, en utilisant une machine de frittage type FCT. L'influence de ce

changement de dimension étant principalement lié au changement du ratio de production de chaleur entre les pistons et la matrice, l'optimisation de la géométrie de l'outillage passe donc par la recherche d'un équilibre entre la production de chaleur et sa dissipation locale pour éviter des différences de température importantes entre pistons et matrice. Cet équilibre est principalement influencé par la géométrie du compact, la température de palier et l'utilisation d'isolant à la surface externe de la matrice [156].

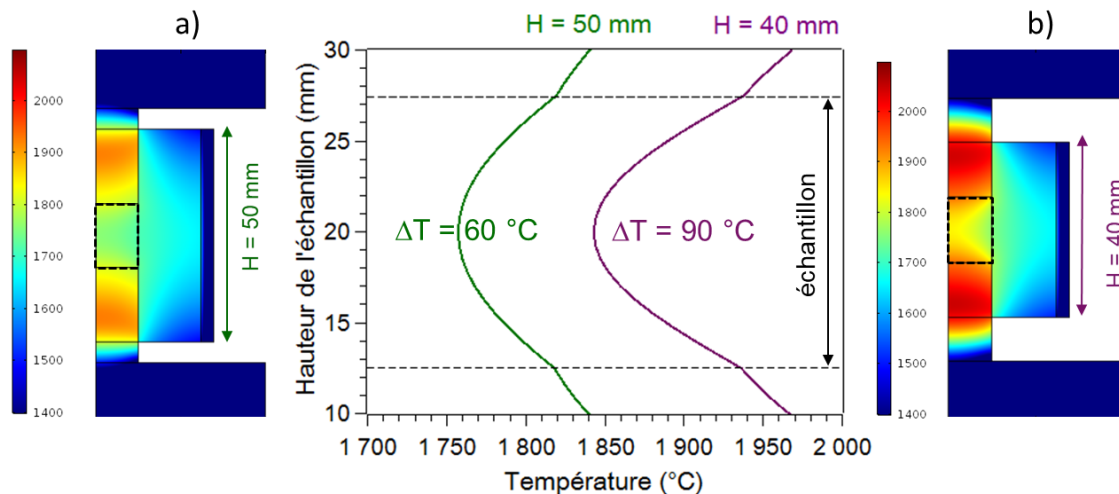


Figure IV-13 : Gradients de température simulés par le modèle numérique pour des hauteurs de matrices de 50 mm (a) et 40 mm (b) à une température consigne de 1650 °C.

Ces observations confirment la nécessité de s'appuyer sur un outil numérique robuste afin de prédire et de contrôler les gradients thermiques au sein de la pastille et de l'outillage. Dans la suite de ce chapitre, les mécanismes de densification du carbure de bore seront étudiés, identifiés puis intégrés au modèle numérique afin de décrire le processus de densification des compacts et ainsi disposer d'un modèle numérique complet.

IV.2. Implémentation du processus de densification

Afin de décrire le plus fidèlement possible la densification du carbure de bore par frittage SPS, le processus de consolidation de la poudre sera intégré au modèle électrothermique mis au point précédemment. À cet effet, la loi de comportement viscoplastique établie par Abouaf *et al.* [125] pour décrire le comportement thermomécanique de compacts granulaires en frittage sous charge a été intégrée au modèle numérique. Couramment utilisé dans la modélisation de la consolidation des matériaux par éléments finis, il permet de décrire les principales étapes de frittage en un seul modèle, *i.e.* la création de ponts entre les particules et

élimination des porosités ouvertes et fermées. De plus, ce modèle est en bonne adéquation avec les données expérimentales de frittage SPS [124,157]. Cette loi de comportement traduit la dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte et à la température appliquées. Les paramètres de densification associés ont été identifiés en appliquant une méthode proposée par Wei *et al.* [158].

IV.2.1. Identification des paramètres de densification

La méthodologie de détermination des paramètres viscoplastiques caractéristiques du comportement au frittage de la poudre HD s'appuie sur le modèle d'Olevsky [122] qui, comme le modèle d'Abouaf *et al.* [125], permet de décrire le comportement viscoplastique d'un matériau poreux lors du pressage dans une matrice rigide. Ces deux modèles sont analogues et divergent principalement par le fait que celui d'Abouaf exprime le tenseur des vitesses de déformation viscoplastique en fonction du champ de contraintes, alors que le modèle d'Olevsky est basé sur une approche rhéologique du frittage et propose une expression inversée.

D'après le modèle d'Olevsky dans le cas d'un pressage uniaxial de type SPS, la vitesse de densification $\dot{\theta}$ se réduit suivant l'expression suivante [158] :

$$\dot{\theta} = -A (\sigma_z)^n \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(\frac{b}{d}\right)^p (1 - \theta) \left(\sqrt{\frac{1-\theta}{\frac{2}{3}\varphi + \psi}}\right)^{1+\frac{n}{2}} \quad (IV.6)$$

avec σ_z la contrainte axiale appliquée, n l'exposant de contrainte, T la température, E_a l'énergie apparente d'activation, R la constante des gaz parfait, b le vecteur de Burgers, d la taille de grain, p l'exposant de taille de grain, θ le taux de porosité, m l'inverse de l'exposant de contrainte ($m=1/n$) et A une constante spécifique du matériau. Les constantes viscoplastiques φ et ψ sont des fonctions dépendantes du taux de porosité du matériau. Olevsky [122] a proposé les expressions théoriques suivantes de ces constantes en effectuant une analogie entre les comportements élastique et viscoplastique linéaires des matériaux poreux :

$$\varphi = (1 - \theta)^2 \quad (IV.7)$$

$$\psi = \frac{2(1-\theta)^3}{3\theta} \quad (IV.8)$$

L'équation de la vitesse de densification précédente peut être réécrite comme suit [158] :

$$\ln(T\dot{\theta}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left[-A_0(\sigma_z)^n \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{n+1}{2}} (1 - \theta)^{\frac{1-3n}{2}}\right] \quad (IV.9)$$

Ainsi, la valeur de l'énergie d'activation apparente peut être déterminée en mesurant les variations de la vitesse de densification sous certaines conditions. En effet, à partir d'essais de frittage en régime isobare à différentes températures de palier, la valeur de l'énergie d'activation peut être évaluée en se plaçant à iso-densité [157]. Les différentes courbes de densification au cours des paliers de température sont reproduites en **Figure IV-14**, réalisées avec une matrice de frittage de 40 mm pour des échantillons de hauteur 5 mm après frittage.

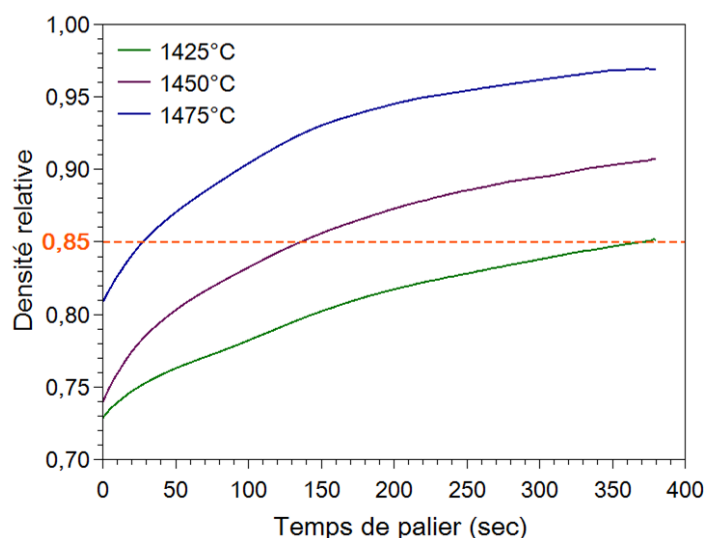


Figure IV-14 : Courbes de densification sur le palier isotherme pour différentes températures de frittage sous une contrainte appliquée de 75 MPa.

La valeur de l'énergie d'activation apparente est obtenue par régression linéaire des points présentés en **Figure IV-15**. Plus particulièrement, elle est donnée par la valeur de la pente de cette droite et ainsi égale à $916 \pm 34 \text{ kJ.mol}^{-1}$. À ce jour, une seule référence dans la littérature fait état de la recherche des paramètres de densification du carbure de bore au cours du frittage SPS. Zhang *et al.* [160] ont mené leur étude sur une poudre micrométrique de carbure de bore, avec un diamètre médian de $2 \mu\text{m}$, lors d'essais de frittage SPS entre 1700 et 2100 °C pour une contrainte de 40 MPa. En utilisant la méthodologie proposée par Bernard-Granger et Guizard [161], Zhang *et al.* [160] ont estimé la valeur de l'énergie d'activation à environ 460 kJ.mol^{-1} . Cette différence entre les énergies d'activation peut s'expliquer par une stœchiométrie différente des matériaux, la composition chimique n'ayant pas été déterminée dans l'article de Zhang *et al.*, ou par des différences de paramètres expérimentaux tels que la gamme de température étudiée, la vitesse de chauffe qui est deux fois plus importante dans notre cas, ou encore le moyen de mesure de la température de régulation qui diffère entre les machines FCT et Dr. Sinter [160]. En outre, les limites de la méthodologie de Bernard-Granger et Guizard [161] utilisée par Zhang *et al.* pour identifier la valeur d'énergie d'activation ont

déjà été évoquées par Guyot *et al.* [159]. En effet, cette méthode se base sur l'application d'un modèle micromécanique développé pour le frittage Hot Isostatic Pressing au cas du pressage uniaxial HP et SPS, négligeant ainsi les contraintes thermiques générées par l'interaction poudre-matrice. Ainsi, elle peut conduire à des paramètres de densification biaisés, comme évoqué dans le cas de l'alumine [159]. Par ailleurs, Moshtaghioun *et al.* [162] ont déterminé une énergie d'activation du même ordre de grandeur, égale à 1097 kJ.mol^{-1} , à partir d'essais de fluage en compression sur des matériaux denses submicroniques (taille de grains moyenne de l'ordre de 500 nm) pour des gammes de température et de contrainte similaires, *i.e.* 100-276 MPa et 1500-1700 °C.

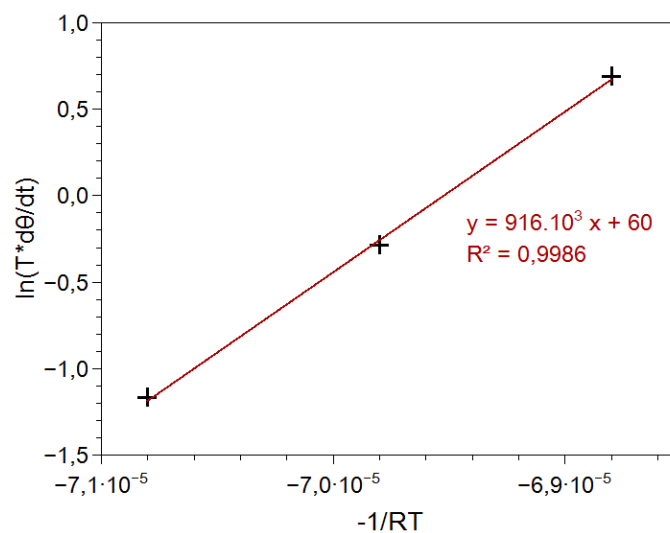


Figure IV-15 : Détermination de l'énergie d'activation apparente pour une densité relative de 85 %.

La détermination de l'exposant de contrainte (n) a été réalisée par la méthode des moindres carrés, sur le palier isotherme, en considérant l'expression suivante issue du modèle d'Olevsky :

$$T\dot{\theta} = -\frac{A_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (\sigma_z)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\theta)^{\frac{m-3}{2m}} \quad (IV.10)$$

Au cours du stade intermédiaire du frittage (taux de porosité compris entre 10 et 20 %), une valeur de n d'environ 1,9 ($m=0,53$) a été déterminée à partir des données présentées à la **Figure IV-16**. Cette valeur suggère un mécanisme de glissement aux joints de grains, lié à la taille submicronique des grains de la poudre HD. Pour des valeurs de température de frittage SPS inférieures à 2000 °C, Zhang *et al.* [160] ont également relevé un exposant de contrainte de l'ordre de 2.

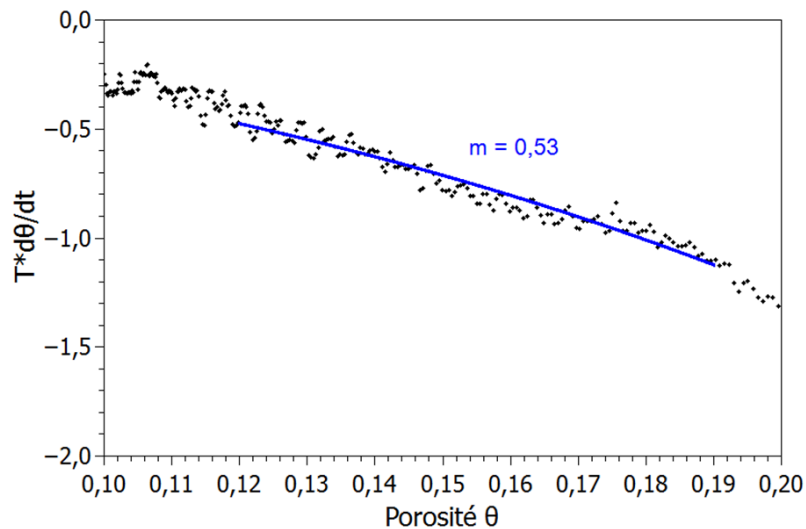


Figure IV-16 : Détermination de l'exposant de contrainte n ($m=1/n$) au cours de l'essai de frittage à 1450 °C sous une contrainte appliquée de 75 MPa.

Les paramètres de densification de la poudre HD ont été déterminés en se basant sur la méthodologie suggérée par Wei et al. [158], à partir du modèle d'écoulement visqueux non linéaire proposé par Olevsky [122]. L'énergie d'activation apparente a été évaluée à 916 kJ.mol⁻¹ et l'exposant de contrainte est de l'ordre de 2, traduisant un mécanisme de glissement aux joints de grains prédominant au cours de la densification du matériau par frittage SPS. Les valeurs des paramètres identifiés ici seront considérées dans la loi de comportement établie par Abouaf et al. [125] afin de décrire le processus de consolidation de la poudre au sein du modèle numérique. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

IV.2.2. Modèle électro-thermo-mécanique

Afin de limiter les temps de calculs, seul l'ensemble échantillon/matrice/pistons est pris en compte dans la partie mécanique du modèle. Le couplage avec la partie électrothermique est assuré par les interfaces multi-physiques du logiciel.

Le problème mécanique est régi par la conservation de la quantité de mouvement, dans laquelle le phénomène de gravité ainsi que les effets d'inertie sont négligés :

$$\nabla \sigma = 0 \quad (IV.11)$$

avec σ le tenseur des contraintes. Le carbure de bore ainsi que le graphite sont considérés comme des matériaux élastiques linéaires aux propriétés isotropes.

Au cours du frittage, la poudre est soumise à deux types de déformation : une déformation thermoélastique réversible, ainsi qu'une déformation viscoplastique irréversible

associée au processus de densification. La vitesse de déformation peut ainsi être décomposée en plusieurs composantes faisant intervenir les différents phénomènes physiques :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^{pl} + \dot{\varepsilon}^{td} + \dot{\varepsilon}^{em} + \dot{\varepsilon}^{st} \quad (IV.12)$$

décrivant respectivement la déformation viscoplastique des grains sous contrainte mécanique externe, le transport de matière par diffusion thermique du fait de forts gradients thermiques locaux au niveau des joints de grains (effet Ludwig-Soret), l'électromigration (si le matériau est conducteur électrique et si les espèces constitutives du réseau cristallin du matériau considéré sont chargées) et la tension de surface [121,163].

Le mécanisme de déformation prédominant de la poudre de carbure de bore au cours du frittage SPS est le phénomène de déformation viscoplastique associé à la contrainte uniaxiale appliquée. D'après le modèle de comportement d'Abouaf *et al.* [125], la vitesse de déformation viscoplastique s'exprime, dans le cas du matériau poreux, de la façon suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \dot{\varepsilon}_0 \frac{e^{-\frac{E_a}{RT}}}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \frac{\sigma_{eq}^{n-1}}{\mu_{eff}^n} \rho \left(\frac{3}{2} c(\rho) \sigma'_{ij} + f(\rho) \sigma_{kk} \delta_{ij}\right) \quad (IV.13)$$

avec $\dot{\varepsilon}_0$ une constante et μ_{eff} le module de cisaillement effectif du matériau. Les modèles de frittage des solides poreux sous contrainte sont basés sur la théorie de plasticité des métaux poreux et des poudres métalliques [164,165], qui considèrent une contrainte elliptique effective se décomposant en une partie déviatorique et une partie hydrostatique :

$$\sigma_{eq}^2 = c(\rho) \sigma_e^2 + f(\rho) \sigma_{kk}^2 \quad (IV.14)$$

où $\sigma_e = \sqrt{3/2 \sigma'_{ij} \sigma'_{ij}}$ est la contrainte équivalente de von Mises, σ_{kk} la trace du tenseur des contraintes et $\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk}/3$ est la contrainte déviatorique. Les termes f et c sont des constantes dépendant de la densité relative. Dans le cas d'un matériau complètement dense, f est nul et $c \approx 1$, la contrainte équivalente se réduit alors à la contrainte de von Mises.

Les expressions des constantes f et c du modèle d'Abouaf peuvent être exprimées en fonction des constantes ψ et φ du modèle d'Olevsky sur la base d'une analogie entre les modèles de comportement d'Olevsky [122] et d'Abouaf [125], proposée par Diatta *et al.* [116] :

$$f(\rho) = \frac{1}{9 \cdot \rho \cdot \psi(\rho)} \quad (IV.15)$$

$$c(\rho) = \frac{4 \cdot f(\rho)}{9 \cdot \rho \cdot f(\rho) \left(\frac{2}{3} \varphi(\rho) + \psi(\rho)\right) - 1} \quad (IV.16)$$

Les expressions théoriques des modules visqueux normalisés de compression $\psi(\rho)$ et de cisaillement $\varphi(\rho)$ ont été établies par Olevsky *et al.* [122], par analogie entre les comportements élastique linéaire et visqueux linéaire, et en considérant un faible taux de porosité composée de pores sphériques monodisperses :

$$\varphi(\rho) = \rho^2 \quad (IV.17)$$

$$\psi(\rho) = \frac{2}{3} \frac{\rho^3}{1-\rho} \quad (IV.18)$$

Au final, le modèle numérique ainsi établi, couplant les domaines électrique, thermique et mécanique, permet d'évaluer de façon fiable la trajectoire de frittage du carbure de bore jusqu'au palier de température, pour des densités relatives de l'ordre de 90 %, comme l'en atteste la **Figure IV-17**. Au-delà, de nouvelles campagnes d'expérimentations seront nécessaires afin de prendre en compte le phénomène de grossissement granulaire observé en toute fin de frittage SPS de la poudre HD (*i.e.* densité relative > 98 %, **Figure II-15**).

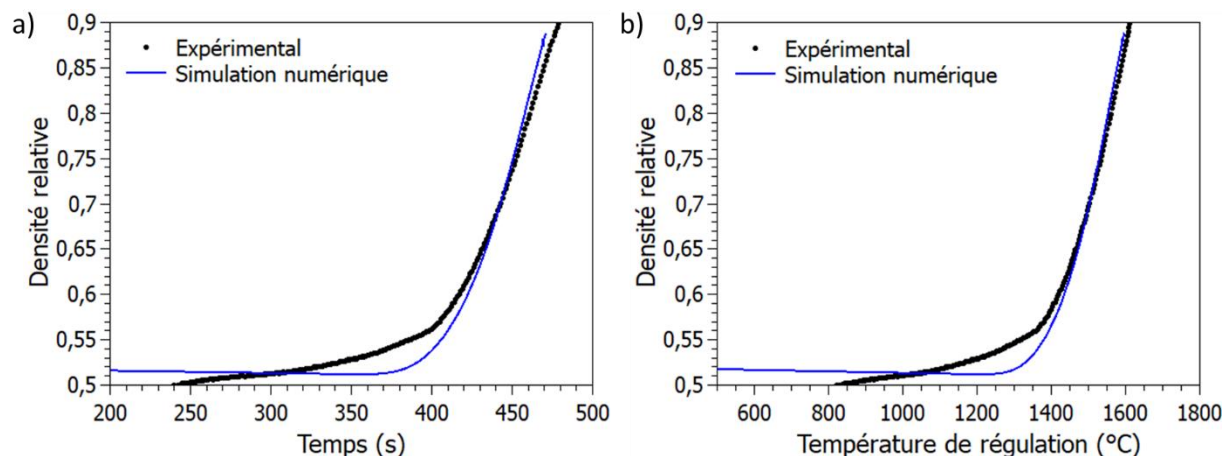


Figure IV-17 : Évolutions expérimentale et numérique de la densité relative moyenne du compact de poudre en fonction du temps (a) et de la température de régulation (b).

Ce modèle permet de visualiser les champs de température et de contrainte s'établissant à haute température. La **Figure IV-18** représente la composante axiale du champ de contraintes s'établissant au cours du frittage, ici au bout de 400 secondes de simulation soit pour une température de consigne d'environ 1360 °C. La contrainte axiale subie au niveau des pistons et de la périphérie de l'échantillon demeure aux alentours de -75 MPa, ce qui correspond à la contrainte de compression appliquée. Au centre de l'échantillon, celle-ci est un peu plus faible, de l'ordre de -50 MPa, du fait de l'accommodation des contraintes au sein de la colonne. Dans la matrice, au niveau des interfaces pistons/matrice et échantillon/matrice, la composante axiale

de la contrainte est non nulle du fait du champ de température associé et de l'interaction pistons/matrice/échantillon.

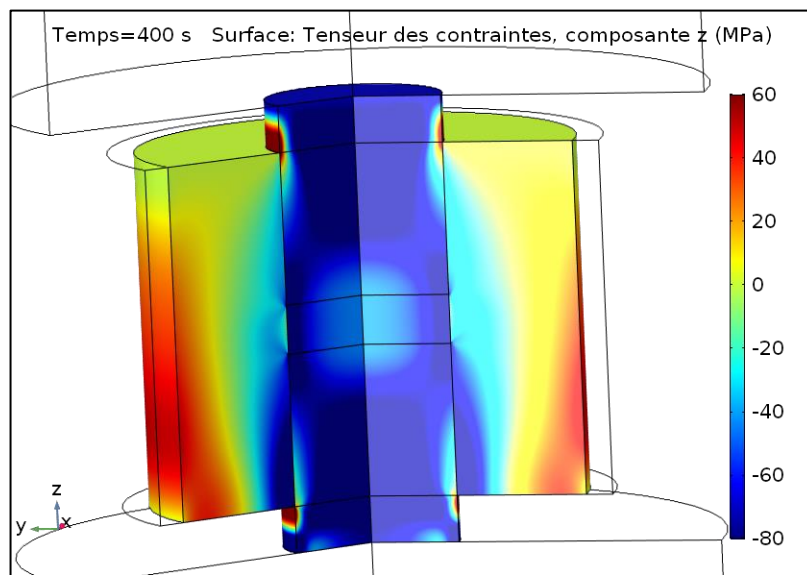


Figure IV-18 : Répartition de la composante axiale du champ de contraintes pour une température de régulation d'environ 1360 °C.

La distribution de température au sein de l'outillage peut être visualisée à la **Figure IV-19** (au bout de 460 s, correspondant à une température de consigne d'environ 1560 °C). Les points les plus chauds se situent au niveau des pistons, lors de leur entrée dans la matrice. En effet, les lignes de courant se concentrent à ce niveau du fait de la réduction de surface et la propagation de la chaleur est limitée par les résistances de contact verticales pistons/matrice.

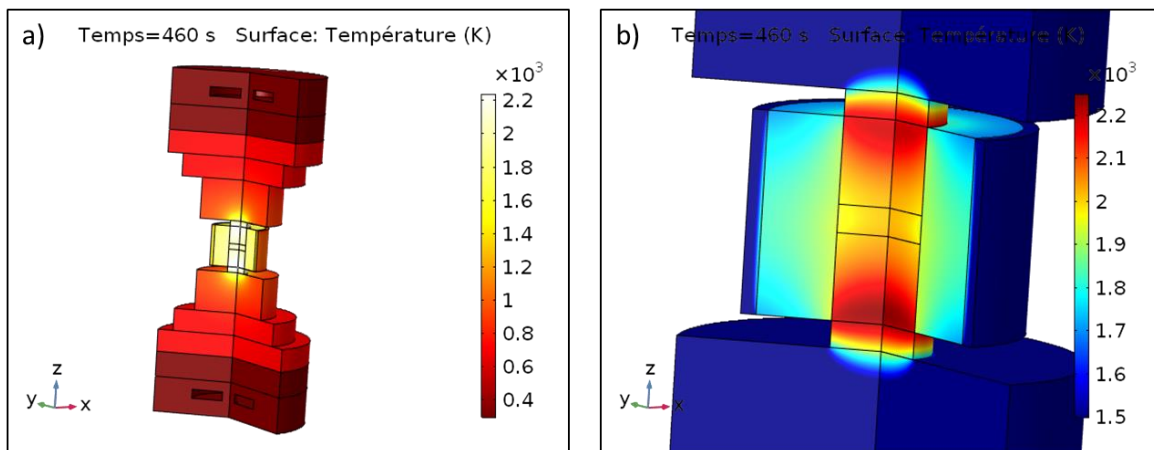


Figure IV-19 : Répartition du champ de température a) vue d'ensemble de la colonne et b) au niveau de la matrice de frittage et de l'échantillon pour une température de régulation d'environ 1560 °C.

Par ailleurs, le cœur de l'échantillon est à une température plus élevée que sa périphérie selon l'axe radial, comme observé en **Figure IV-20**. En effet, ce phénomène est lié au flux de chaleur associé aux pertes radiatives à haute température et également au chauffage direct par effet Joule de la poudre de carbure de bore, sa conductivité électrique augmentant avec la température [166].

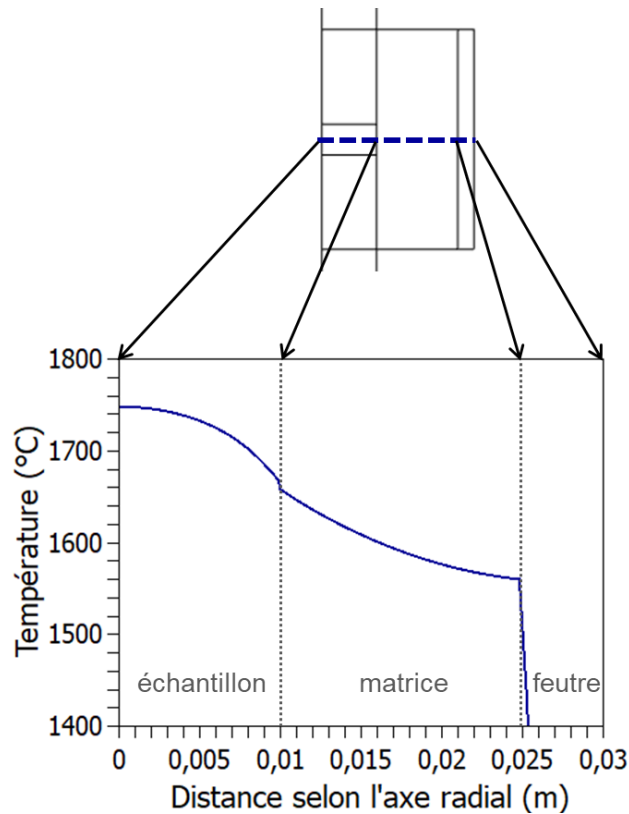


Figure IV-20 : Évolution de la température au sein de l'échantillon et de la matrice le long de l'axe radial pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.

Cet effet peut également être vérifié sur la **Figure IV-21**, qui représente l'évolution simulée au cours du temps de la température au centre et à l'extrémité de l'échantillon, et la compare à l'évolution de la température mesurée expérimentalement au sein du compact de poudre. Cette différence est de plus en plus marquée avec l'augmentation de la température de frittage, atteignant un écart de 140 °C pour une température de régulation de 1300 °C.

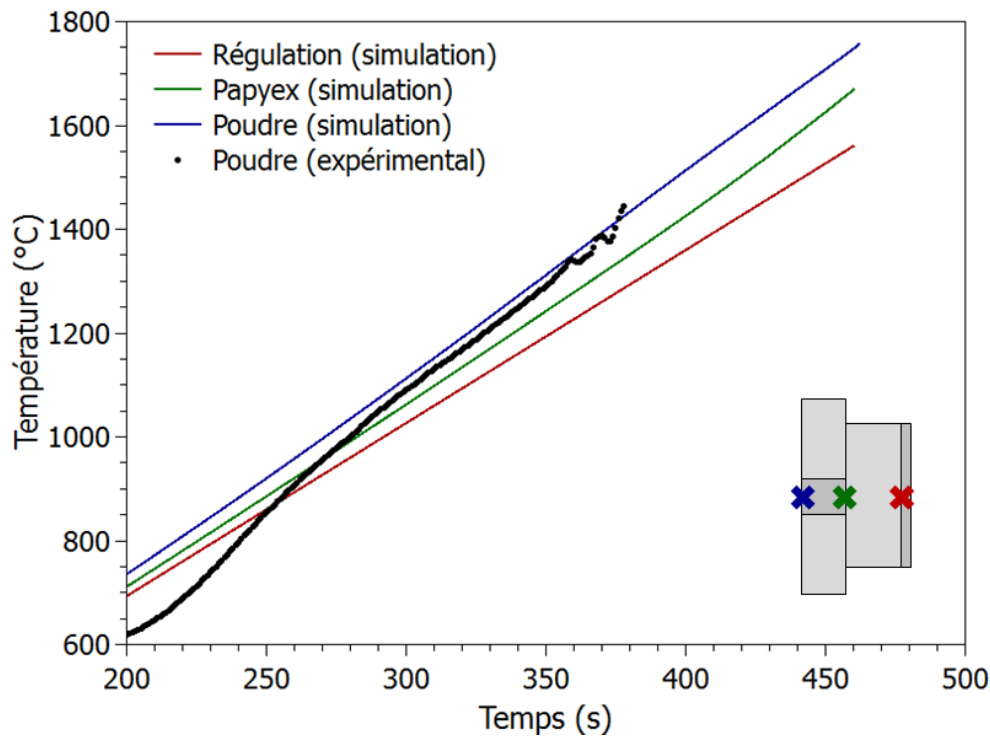


Figure IV-21 : Évolution de la température au niveau du centre de l'échantillon, de l'interface échantillon/matrice et de la surface externe de la matrice (qui correspond à la température de régulation lors du frittage SPS).

Par ailleurs, l'évolution simulée de la température selon l'axe vertical en **Figure IV-22** permet d'observer des températures plus élevées en haut et en bas de la pastille. En effet, ces zones sont situées à proximité des points chauds qui peuvent être visualisés au niveau des pistons, pouvant atteindre des températures de l'ordre de 1970 °C. Cependant, cette différence de température reste faible, de 20 °C entre les points les plus éloignés, du fait de la fine épaisseur du compact. De plus, la distribution de température non parfaitement symétrique selon l'axe vertical dans le modèle, observée au sein de l'échantillon ou au niveau des points chaud à la **Figure IV-22**, est liée aux conditions limites imposées pour la simulation. Les déplacements verticaux des faces inférieures de la matrice et du piston inférieur étant supprimés, le piston supérieur s'enfonce dans la matrice lors de la densification et il en résulte une légère perte de symétrie.

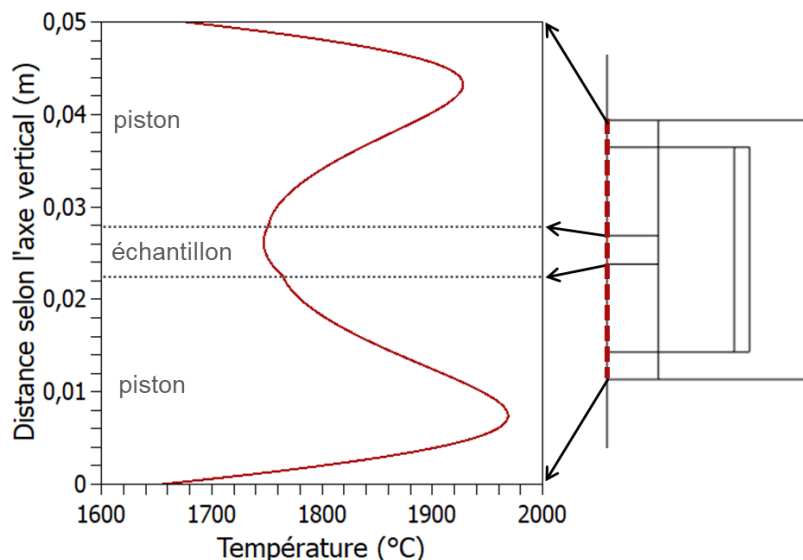


Figure IV-22 : Évolution de la température au sein de l'échantillon et des pistons le long de l'axe vertical pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.

La distribution de la densité relative au sein du compact de poudre pour une température consigne de 1560 °C est représentée à la **Figure IV-23**. En accord avec la distribution radiale de température observée précédemment, le centre du compact de poudre présente une densité supérieure à sa périphérie (en contact avec la matrice). La densité relative peut atteindre, dans cette configuration, des différences de l'ordre de 10 % au sein de l'échantillon.

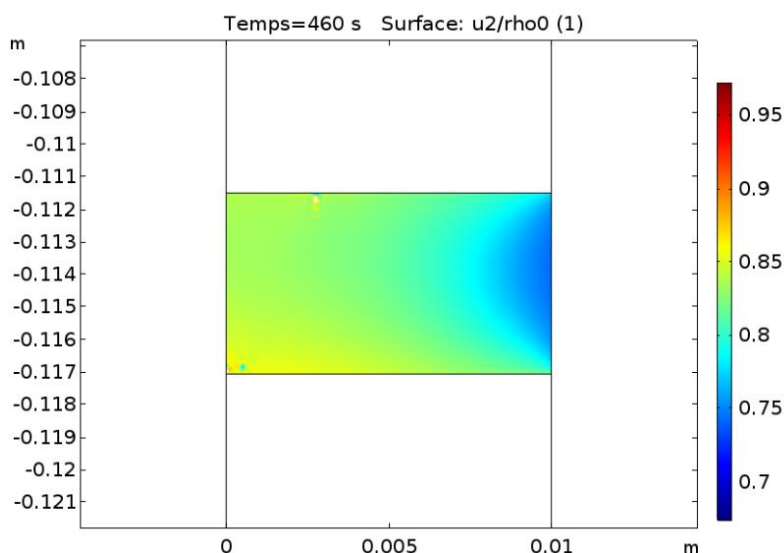


Figure IV-23 : Distribution de densité relative au sein de l'échantillon pour une température de régulation de 1560 °C, au bout de 460 s.

Conclusions du Chapitre IV

Dans un premier temps, le modèle électrothermique du procédé SPS a été mis en place, i.e. sa géométrie, son maillage, l'attribution des propriétés des différents matériaux, et les conditions aux limites associées. Ce modèle a été établi en se basant sur un modèle précédemment développé à l'IRCER [119,152]. Ensuite, afin de déterminer les résistances de contact électriques et thermiques à haute température, des essais instrumentés ont été réalisés afin de recueillir l'évolution de la température à plusieurs niveaux de la colonne SPS ainsi qu'au cœur du compact de poudre. Une fois le modèle électrothermique finalisé, le phénomène de frittage a été intégré grâce à un couplage électro-thermo-mécanique dans lequel ont été intégrés les valeurs d'énergie d'activation et d'exposant de contrainte déterminés à l'aide d'essais de frittage spécifiques. La robustesse du modèle numérique ainsi développée a été validée par confrontation au suivi expérimental du retrait d'un échantillon de carbure de bore. Ce modèle permet au final d'analyser les distributions de densité de courant, de température et de contrainte au sein de l'outillage et du compact de poudre au cours du traitement SPS, ces grandeurs affectant directement l'homogénéité microstructurale des matériaux frittés.

Chapitre V. Étude du comportement thermomécanique du matériau à microstructure optimisée

Afin d'évaluer le gain de performance pouvant être apporté par le matériau « HD » fritté par le procédé SPS dans un environnement nucléaire, les caractéristiques mécaniques et thermomécaniques de cette céramique ont été étudiées et comparées au matériau de référence « CEA ». Dans un premier temps, la résistance mécanique des matériaux céramiques à température ambiante a été déterminée via des essais de flexion, tout comme la ténacité à partir d'éprouvettes entaillées par la méthode SEVNB (« Single Edge V-Notched Beam », éprouvette entaillée en V sur une face). Ces caractérisations ont par la suite été complétées par une campagne d'essais de résistance aux chocs thermiques. Enfin, le comportement au fluage en compression du matériau HD a été analysé, ainsi que les mécanismes de déformation associés grâce à des observations micro-structurales par microscopie électronique en transmission.

V.1. Résistance mécanique en flexion

V.1.1. Protocole expérimental

Des essais de flexion trois points ont été conduits à température ambiante. Le montage de flexion trois points utilisé est représenté en **Figure V-1.a**. L'éprouvette repose sur deux cylindres d'appui parallèles, espacés de 12 mm, disposés perpendiculairement à sa longueur. Un troisième cylindre est placé au-dessus de l'éprouvette en son centre, dans un plan parallèle aux deux autres cylindres. Au-dessus de celui-ci, un piston sur lequel repose une bille permet d'appliquer la charge au centre de l'éprouvette. La machine d'essais (**Figure V-1.b**) est constituée d'un bâti rigide comprenant une traverse fixe sur laquelle repose le banc de flexion trois points. Une traverse mobile permet d'appliquer la charge progressivement, avec une vitesse de déplacement de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ dans ce cas. Une cellule de force de 5 kN permet d'enregistrer l'évolution de la charge avec le temps, représentée en **Figure V-2** pour un essai sur le matériau HD. La partie non-linéaire de la courbe, jusqu'à 6 secondes pour l'exemple présenté, correspond au rattrapage des jeux au sein du montage de flexion. Des barreaux chanfreinés de section carrée et de dimensions $3 \times 3 \times 14 \text{ mm}^3$ ont fait l'objet d'un usinage de précision dans chacun des massifs HD et REF suivi d'une étape de polissage au moyen d'une suspension diamantée de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Les dimensions individuelles exactes de chaque éprouvette ont été contrôlées au pied à coulisse et prises en compte dans le calcul de la contrainte à rupture. Le nombre total d'essais de flexion réalisés dans ces conditions est de 25 pour la nuance HD et

17 pour le matériau de référence CEA¹⁰. La valeur de la contrainte à rupture est obtenue grâce à la relation suivante [167] :

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (V.1)$$

avec F la charge maximale à la rupture (N), b et h la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (mm) et l l'entraxe de 12 mm.

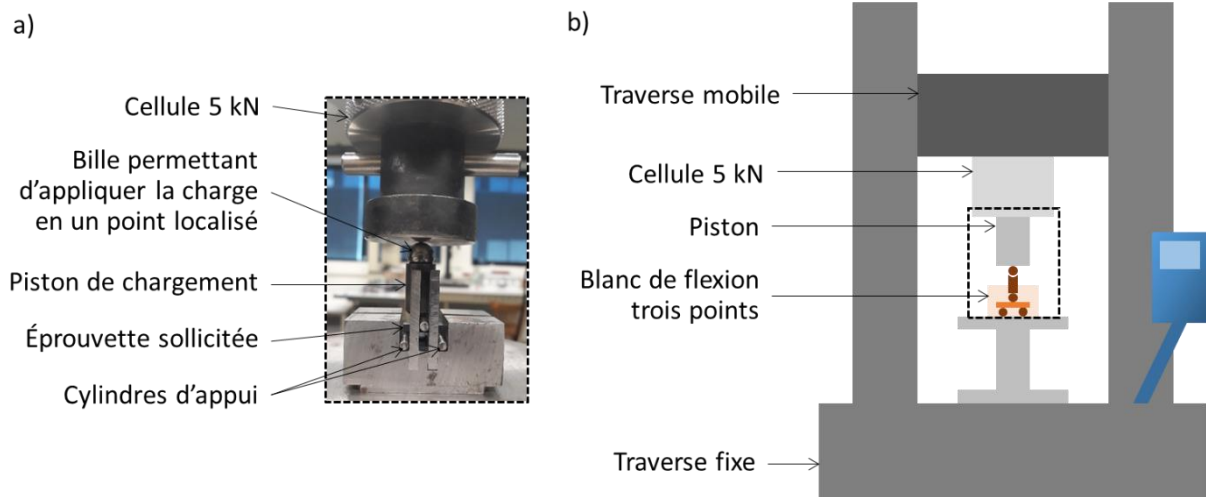


Figure V-1 : a) Banc de flexion trois points et b) machine d'essai.

Afin de représenter la dispersion des valeurs de la contrainte à la rupture de ces matériaux, une analyse statistique de Weibull a été réalisée. La probabilité de rupture d'une éprouvette s'exprime sous la forme [168] :

$$\ln(P_i) = - \left(\frac{\sigma_i - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \quad (V.2)$$

$$P_i = \frac{i^{-3/8}}{N+1/4} \quad \text{pour } N < 20 \quad (V.3)$$

$$P_i = \frac{i^{-1/2}}{N} \quad \text{pour } N > 20 \quad (V.4)$$

avec m le module de Weibull, N le nombre d'éprouvettes, σ_i la contrainte de rupture mesurée expérimentalement, P_i la probabilité de rupture affectée, σ_u la contrainte ultime en dessous de laquelle la probabilité de survie est maximale (généralement égale à zéro) et σ_0 une constante de normalisation.

¹⁰ Le nombre d'éprouvettes est différent pour les deux nuances en raison des pertes à l'usinage importantes pour les deux matériaux.

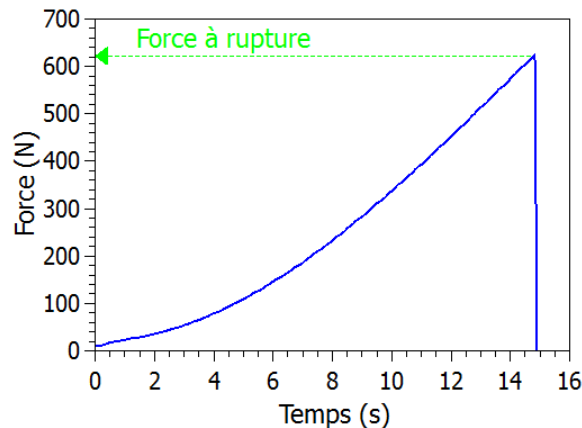


Figure V-2 : Évolution typique enregistrée de la force appliquée en fonction du temps.

De plus, la ténacité des matériaux a été mesurée suivant la méthode SEVNB (Single Edge V-Notched Beam) à l'aide du montage de flexion trois points. De fines entailles de 1,2 mm de profondeur ont été réalisées sur des éprouvettes de géométries similaires aux précédentes à l'aide d'un laser solide Nd :YAG pulsé, avec un fond d'entaille de largeur 15 μm environ (**Figure V-3**). La ténacité des matériaux est calculée suivant l'équation [169] :

$$K_{Ic} = \frac{F}{b\sqrt{h}} \times \frac{l}{h} \times \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \quad (V.5)$$

avec F la charge maximale à la rupture (N), b et h la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (mm), l l'entraxe de 12 mm et α la profondeur relative de l'entaille ($\alpha=a/h$), a étant la profondeur effective de l'entaille (1,2 mm). Les valeurs de ténacité résultent d'une moyenne de 5 essais.

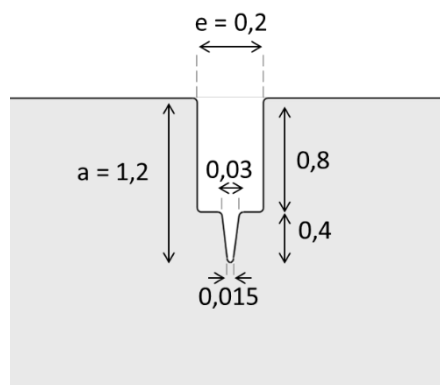


Figure V-3 : Schéma de l'entaille en V réalisée au laser pulsé (dimensions en mm).

V.1.2. Analyse de Weibull

Les différentes études de contrainte à rupture de céramiques de carbure de bore présentes dans la littérature sont reportées dans le **Tableau V-1**. Les différents montages utilisés, *i.e.* bancs de flexion trois ou quatre points, ainsi que différentes longueurs d'entraxes

qui sont rarement documentées, rendent leur comparaison difficile. Les valeurs de contrainte à rupture s'échelonnent de 230 à 430 MPa, à l'exception des caractérisations effectuées par Yamada *et al.* [170] qui ont mesuré des contraintes à la rupture supérieures aux tendances généralement observées (**Tableau V-1**) pour des céramiques de carbure de bore élaborées et caractérisées selon des protocoles similaires.

Dans le cadre de cette étude, la valeur médiane de la contrainte à la rupture est de 439 MPa pour le matériau HD et 373 MPa pour le matériau de référence CEA. La **Figure V-4** représente la probabilité de rupture des matériaux HD et REF en fonction de la contrainte appliquée. Une augmentation significative de la résistance mécanique en flexion peut être observée pour le matériau issu du procédé SPS en comparaison de celle du matériau de référence. Pour une contrainte de 400 MPa, le matériau HD présente une probabilité de rupture de 26 %, alors que celle-ci excède 80 % pour le matériau de référence CEA. Enfin, ces valeurs de contrainte à la rupture sont en accord avec les données relevées dans la littérature lors d'essais de flexion (**Tableau V-1**). La résistance en flexion des massifs HD est similaire à celle des matériaux frittés par SPS denses à 99 % de Hayun *et al.* [133], dont les tailles de grains sont plus élevées, de l'ordre de 4 μm .

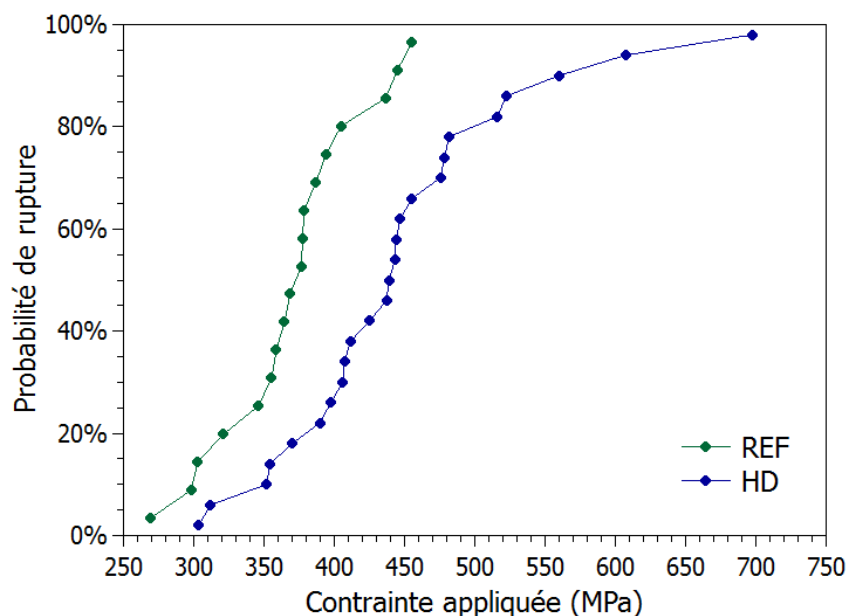


Figure V-4 : Probabilités de rupture en fonction de la contrainte appliquée, pour les deux céramiques étudiées (de référence « CEA » et HD).

Tableau V-1 : Études de la littérature portant sur la mesure de contraintes à la rupture sur des massifs de carbure de bore.

Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Weibull ⁽¹⁾	Méthode ⁽²⁾	Technique de frittage ⁽³⁾	Densité (%)	Taille de grains ⁽⁴⁾ (µm)	Auteurs
430 ± 21	-	3PB, ?mm	SPS	100	4	[133]
508 ± 21	-	3PB, ?mm	SPS	98,6	3-5	[171]
354	5 (5)	3PB, 12mm	HP	99,6	10	[172]
245	-	3PB, 30 mm	HP	95,0	6-10	[76]
240	-	3PB, 20 mm	HP	86,4	~ 3-10	[173]
295	-	3PB, ?mm	HP	93	5	[174]
310	-	3PB, 40mm	HP	99	n. r.	[175]
230	-	4PB ?mm	HP	99	n. r.	[175]
180 ± 18	-	4PB, 10-30 mm	Nat.	95,6	2	[50]
380 ± 38	-	4PB, 10-30 mm	HP	>98	5	[50]
479	-	4PB, 10-30 mm	HP	98,1	~ 1-5	[170]
582	-	4PB, 10-30 mm	HP	100	~ 0,5-3	[170]
615	-	4PB, 10-30 mm	HP	99,7	~ 1-5	[170]
480	-	4PB, 10-30 mm	HP	99	~ 0,5-10	[170]
422 ± 40	10,8 (12)	4PB, ?- ? mm	HP	99	20	[176]
320	-	4PB, 10-20 mm	HP	88	~ 3-5	[72]
380 ± 40	-	4PB, 15-30 mm	HP	99	5	[177]
353 ± 30	-	4PB, 15-30 mm	Nat.	97	7	[177]
398 ± 34	-	4PB, 2-4 mm	HP	98	4,5	[178]
392 ± 58	-	4PB, 2-4 mm	Nat.	100	2	[178]
310 ± 20	17 ± 1 (15)	Flexion biaxiale	HP	99	n. r.	[179]

(1) Le chiffre entre parenthèses représente le nombre d'essais à partir desquels le module a été calculé.

(2) 3PB et 4PB signifient respectivement flexion trois et quatre points ; le chiffre suivant représente l'entraxe.

(3) SPS : Spark Plasma Sintering, HP : Hot-Pressing, Nat. : Naturel.

(4) n.r. : non renseigné, ~ : estimation à partir d'une micrographie de la publication.

La pente du graphe représentant la probabilité de rupture $\ln(P_i)$ en fonction de la contrainte appliquée $\ln(\sigma)$ a permis de déterminer la valeur du module de Weibull m . Les valeurs de pente ainsi obtenues ont été reportées sur la **Figure V-5** pour les deux matériaux étudiés. Celui-ci est légèrement plus faible pour le matériau HD ($m = 6,2$) que pour le matériau REF ($m = 8,4$), mais reste dans les gammes de valeurs classiquement rencontrées pour les matériaux céramiques, *i.e.* entre 5 et 30 [168]. D'autre part, le module de Weibull plus faible du matériau HD s'explique par la présence de points à forte contrainte à rupture pour celui-ci.

En effet, sans les trois essais dont les contraintes mesurées sont au-delà de 550 MPa, le module de Weibull se rapproche de celui du matériau de référence CEA ($m = 7,9$). Cet écart peut s'expliquer par une reproductibilité plus faible du procédé SPS (alignement des entretoises, compacité à cru des poudres...) associée à l'établissement de gradients thermiques qui conduisent à une hétérogénéité microstructurale légèrement plus marquée [180]. Au contraire, le matériau de référence « CEA » a été fabriqué industriellement selon un protocole robuste. Bien que des modules de Weibull plus élevés aient été relevés pour des applications balistiques [176,179], les distributions de contraintes à rupture des matériaux HD et REF apparaissent néanmoins resserrées, notamment par rapport à d'autres données disponibles dans la littérature pour des céramiques de carbure de bore élaborées par frittage HP dont la taille de grains est de l'ordre de 10 μm [172]. La comparaison des différents modules de Weibull doit cependant être effectuée avec prudence, dans la mesure où ces valeurs dépendent fortement des conditions expérimentales d'essais (*e.g.* technique utilisée, taille et usinage des éprouvettes) [168].

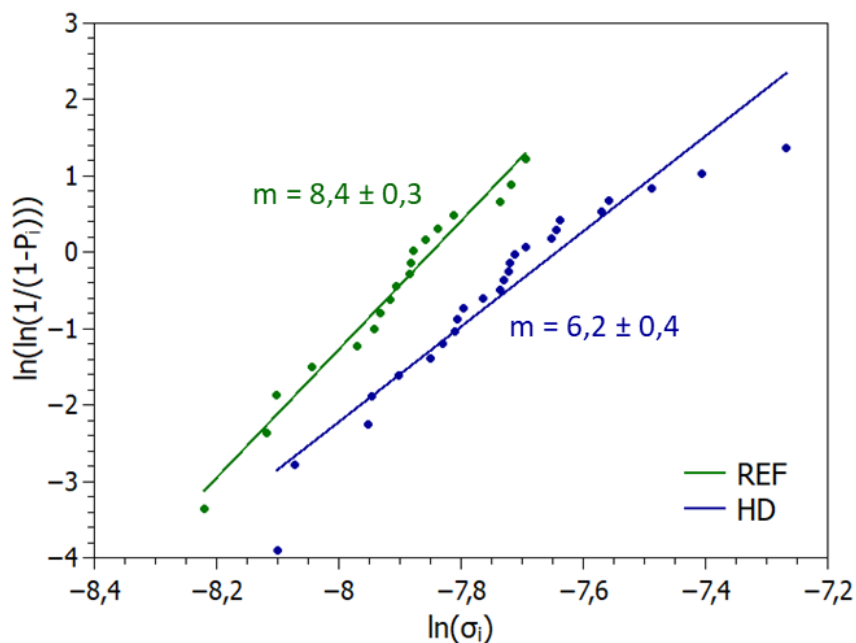


Figure V-5 : Détermination du module de Weibull pour les deux matériaux utilisés.

En matière de ténacité, les valeurs sont de $2,8 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ pour le matériau HD et de $2,9 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ pour le matériau de référence. Les ténacités restent équivalentes quelle que soit la microstructure, en raison du mode de propagation majoritairement transgranulaire des fissures qui peut être observé à la **Figure V-6**. Ces valeurs sont en accord avec la ténacité de $2,5 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ mesurée sur des matériaux denses avec une taille de grains moyenne d'environ 690 nm [111].

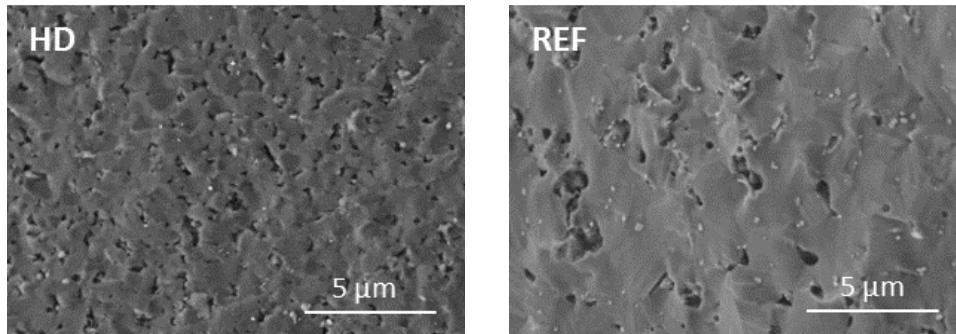


Figure V-6 : Micrographies électroniques à balayage des faciès de rupture pour les deux nuances de céramiques.

V.2. Chocs thermiques

Dans ce paragraphe, la résistance mécanique des deux matériaux a été évaluée après avoir fait subir aux échantillons un choc thermique. L'objectif a été de déterminer la réponse des deux matériaux suite à une contrainte d'origine thermique telle qu'elle pourrait être rencontrée en réacteur.

V.2.1. Principe et protocole expérimental

Une partie des éprouvettes de flexion a subi des essais de chocs thermiques avec des différentiels de température imposés de 150, 250 et 300 °C dans un four tubulaire vertical, sous lequel est placé un bac d'eau à température ambiante présenté à la **Figure V-7**. La température de chaque essai a été atteinte à une vitesse de 120 °C.h⁻¹ avec un palier de 20 minutes de façon à garantir une bonne homogénéité thermique des pièces reposant dans la nacelle. Cette dernière est alors plongée dans le bac d'eau afin de réaliser le choc thermique. Après avoir été séchées à l'étuve à 100 °C, sept éprouvettes de chaque type de matériau soumises à un même choc thermique ont été sollicitées en flexion trois points pour évaluer la contrainte à rupture.

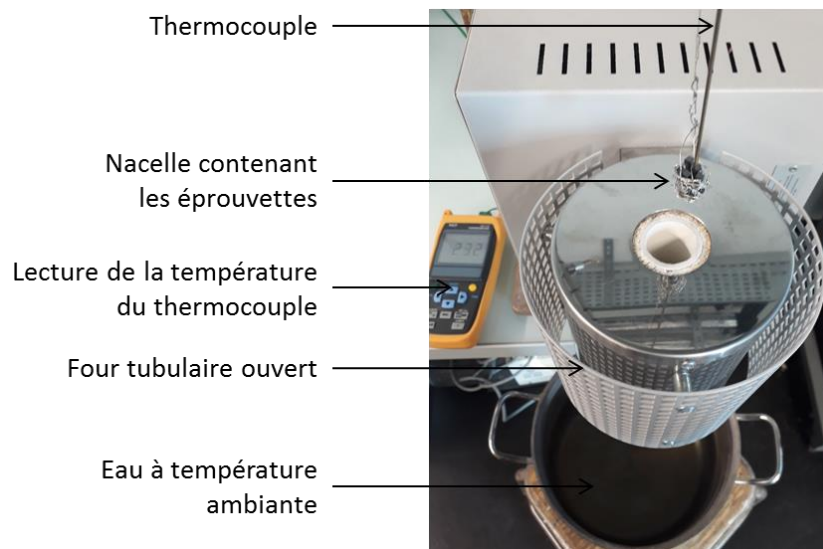


Figure V-7 : Schéma du montage expérimental pour réaliser les chocs thermiques.

V.2.2. Résultats et discussion

L'exposition d'un matériau à un brusque changement de température peut engendrer une fracturation importante. Celle-ci peut être causée soit par l'atteinte d'une valeur critique de la contrainte en traction locale, le plus souvent en surface, soit par un phénomène de fatigue thermique, *i.e.* par la propagation d'un défaut de structure se trouvant en situation critique [168]. Si l'étude de ce dernier cas nécessite la mise en place d'essais spécifiques, le critère de rupture engendrée par l'atteinte d'une contrainte en traction critique est lié au caractère thermoélastique des matériaux. La résistance du matériau à un écart en température ΔT peut être décrite par le critère ΔT_c représentant l'écart thermique pour lequel les éprouvettes ont une probabilité de survie de 50 % et étant décrit par la relation suivante [168] :

$$\Delta T_c = \frac{1-\nu}{\varphi E \alpha} \sigma_r f(\nu) \quad (V.6)$$

avec E le module d'élasticité et ν le coefficient de Poisson des matériaux, mesurés par échographies ultrasonores, σ_r la contrainte à rupture, α le coefficient de dilatation, φ une valeur comprise entre 0 et 1 et $f(\nu)$ une fonction dépendant du coefficient de Poisson. Ainsi, la résistance des matériaux à l'application d'un gradient de température est directement proportionnelle à sa résistance mécanique à température ambiante. De la même manière, plus le module d'élasticité est important, moins le matériau résistera au choc thermique. Le choc est adouci par le transport de chaleur, pris en compte à l'aide du paramètre φ , ainsi que par sa géométrie, qui influence la distribution des contraintes au sein du volume et prise en compte indirectement par une fonction dépendant du coefficient de Poisson [168].

La **Figure V-8** présente les contraintes à rupture des matériaux pour les différents chocs thermiques (ΔT) imposés. Bien que le module d'élasticité du matériau HD soit nettement plus élevé que celui du matériau de référence, on observe une conservation de la résistance aux chocs thermiques. En effet, les deux matériaux présentent une évolution similaire avec l'augmentation de l'écart de température, le matériau HD conservant une meilleure tenue mécanique sur la gamme testée. Dans les deux cas, le ΔT critique se situe au voisinage de 250 °C. Au-delà, les valeurs de contrainte à rupture se situent majoritairement en-dessous de 200 MPa.

Bougoin *et al.* [50] ont également réalisé des essais de chocs thermiques sur des céramiques de carbure de bore élaborées par frittage naturel et par Hot-Pressing pour des gammes de température similaires. Ces mêmes auteurs ont suivi l'endommagement de ces céramiques par des mesures dynamiques de module de Young en utilisant la méthode de la fréquence de résonance. Des températures critiques du même ordre de grandeur ont été relevées, de 210 °C pour le matériau fritté naturellement et au voisinage de 250 °C pour le matériau compacté à chaud. Cette différence a été attribuée au module d'élasticité plus important du premier matériau, plus dense, bien que le second possède une contrainte à rupture plus élevée (**Tableau V-1**).

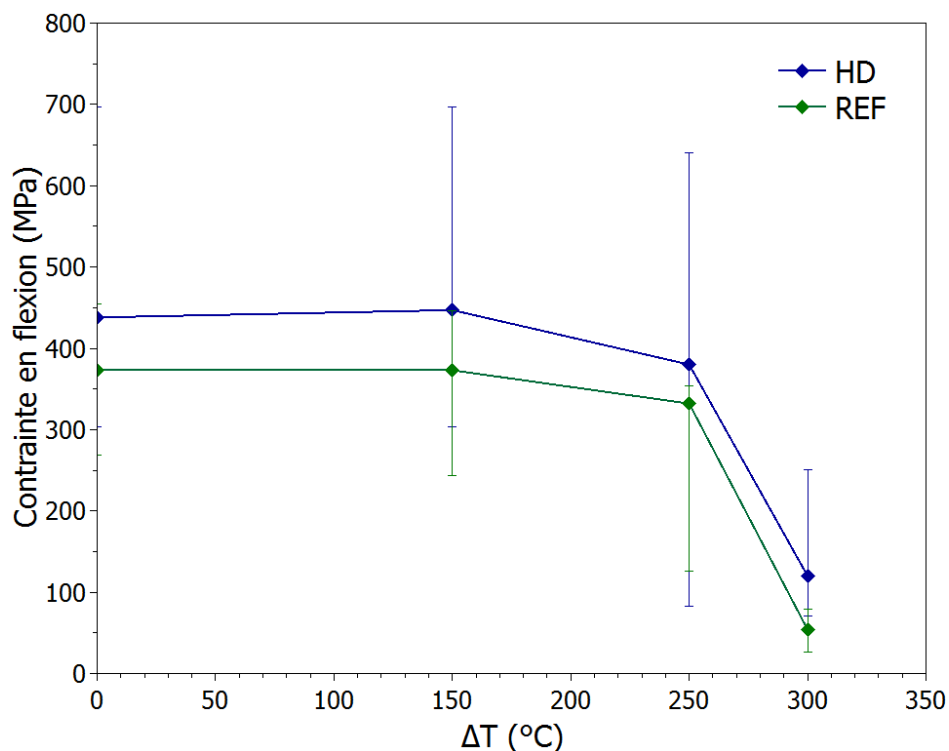


Figure V-8 : Évolution de la contrainte à rupture en fonction du choc thermique subi. Les barres d'erreurs rendent compte de la dispersion maximale.

Le module d'élasticité plus élevé du matériau HD, lié à sa plus grande densité relative, devrait conduire à une plus grande sensibilité aux chocs thermiques. Cependant, la meilleure résistance mécanique du matériau HD par rapport au matériau REF a permis de compenser ce différentiel en matière de module d'élasticité. Il en résulte une résistance aux chocs d'origines thermiques équivalente pour les deux matériaux.

V.3. Comportement au fluage à haute température

Au-delà de cette première campagne de caractérisations mécaniques et aux chocs thermiques, l'étude du comportement au fluage de céramiques de carbure de bore à très haute température (i.e. au-delà de 1600 °C) a fait l'objet d'une attention particulière. Il s'agit d'un élément primordial de compréhension du comportement du matériau en réacteur, notamment en situation accidentelle et en présence d'hélium sous forte pression.

V.3.1. Dispositif et protocole opératoire relatifs aux essais de fluage

Les essais de fluage en compression ont été réalisés à l'Imperial College de Londres, au sein du département Matériaux, dans le cadre d'une mobilité financée par le JECS Trust¹¹ et l'Université de Limoges. Le montage expérimental utilisé est constitué d'un four MRF Vacuum (Materials Research Furnaces LLC, USA) monté sur un bâti d'essai mécanique Instron d'une capacité de 100 kN et équipé d'une cellule de force de 25 kN [181]. L'enceinte du four est représentée à la **Figure V-9**. Les échantillons ont été séparés des pistons en graphite par le biais de disques de carbure de silicium. Les dimensions des éprouvettes parallélépipédiques issues de matériaux HD sont de 2,5x2,5x5 mm³. Tous les essais ont été conduits sous vide, réalisé à l'aide d'une pompe à vide permettant d'atteindre 7.10⁻⁸ bars. La rampe de montée en température a été fixée à 15 °C.min⁻¹. Lorsque le régime isotherme a été atteint, la charge a ensuite été appliquée en 5 min. Le suivi du déplacement du piston mobile a été enregistré en fonction du temps au cours de l'essai. Pour chaque type de matériau, cinq essais ont été réalisés pour des températures allant de 1650 à 1750 °C sous des contraintes uniaxiales de 50 à 150 MPa.

¹¹ Le JECS Trust propose de financer la mobilité de jeunes chercheurs à l'aide de fonds provenant du journal « European Ceramic Society » (ECerS) pour des projets de recherche appliquée faisant intervenir une collaboration entre deux laboratoires européens.

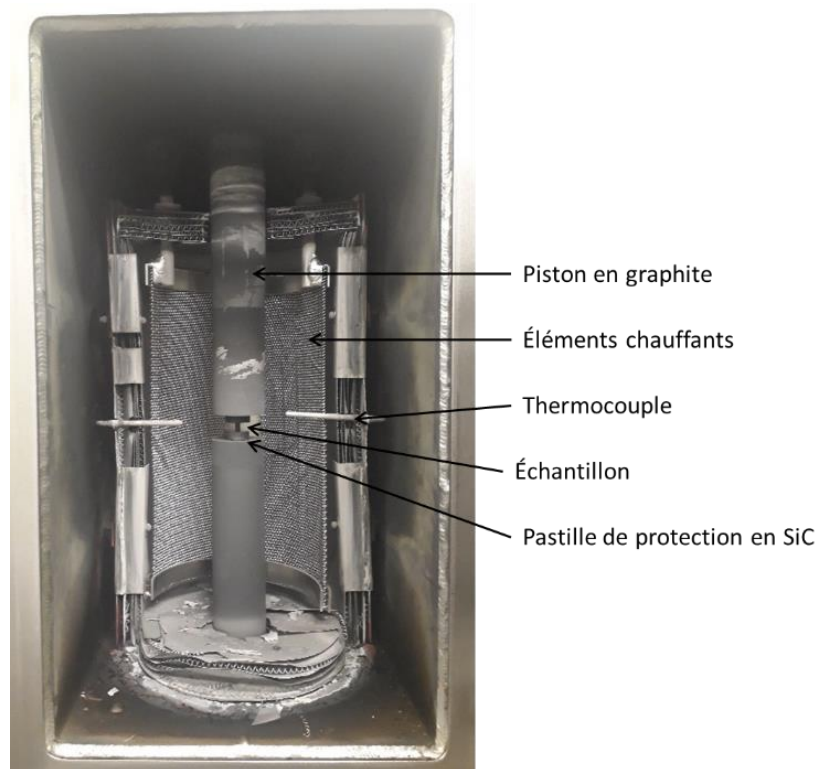


Figure V-9 : Montage utilisé pour les essais de fluage en compression.

Les matériaux ont été observés avant et après fluage en utilisant un microscope électronique en transmission (FEI Tecnai G2-20, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) équipé d'un détecteur fonctionnant en dispersion d'énergie (EDS) afin d'analyser localement la composition chimique. À cet effet, des lames minces ont été prélevées sur les éprouvettes après fluage, plus particulièrement à mi-hauteur des éprouvettes. Ces prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un faisceau d'ions (FEI Strata DB 235, FEI Company, maintenant Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA).

V.3.2. Résultats et discussion

La **Figure V-10** et la **Figure V-11** présentent respectivement les évolutions obtenues mesurées de la déformation et de la vitesse de déformation au cours des différents essais. Il peut être observé que le régime de fluage stationnaire est atteint d'autant plus rapidement que la température ou la contrainte appliquée est importante.

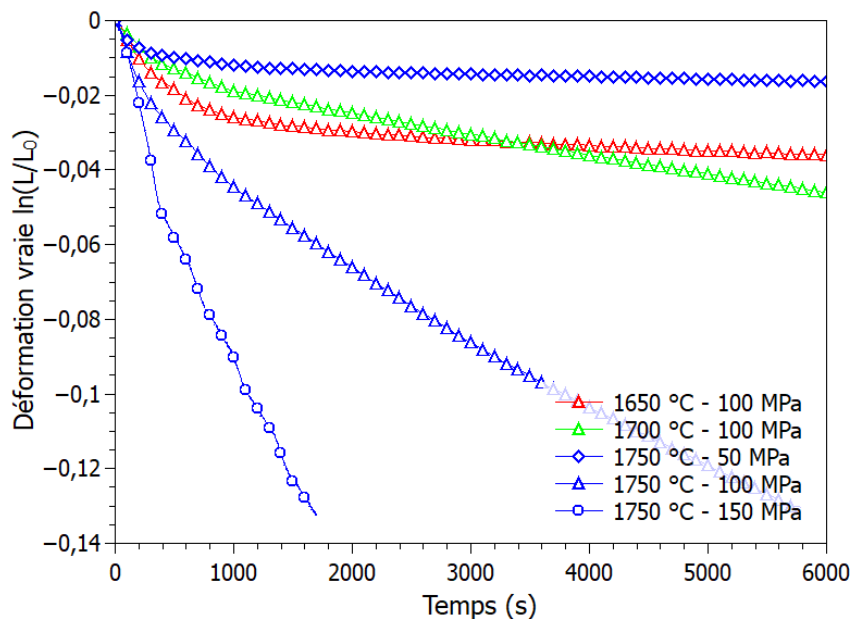


Figure V-10 : Évolution de la déformation en fonction du temps.

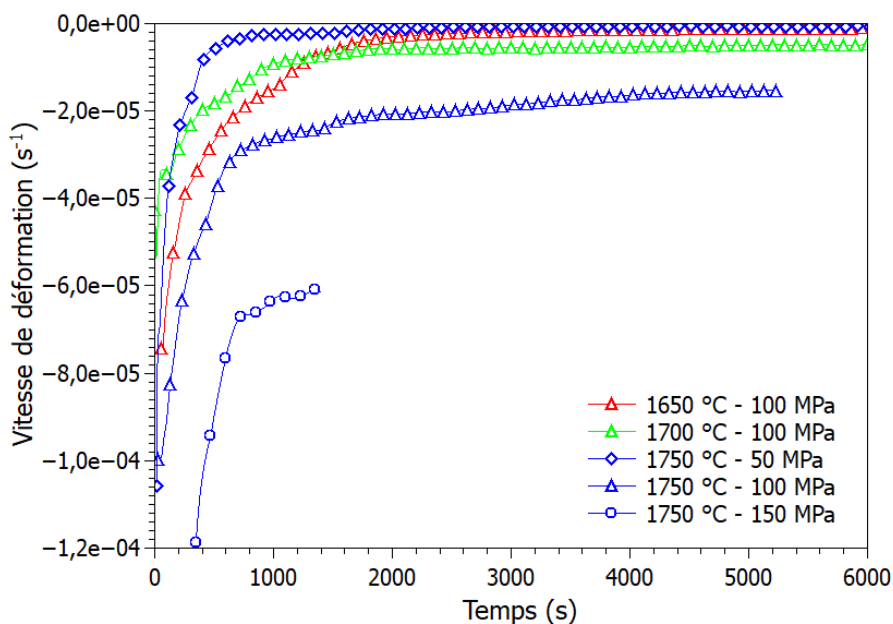


Figure V-11 : Évolution de la vitesse de déformation en fonction du temps.

Le **Tableau V-2** et la **Figure V-12** récapitulent l'ensemble des valeurs absolues des vitesses de déformation mesurées en régime stationnaire lors des différents essais. Celles-ci augmentent avec l'élévation des températures ou des contraintes appliquées. Les dépendances à la contrainte et à la température de la vitesse de déformation ont été analysées à partir des données expérimentales en considérant l'équation suivante communément admise pour décrire le comportement en fluage stationnaire des matériaux métalliques et céramiques [182] :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (V.7)$$

avec $\dot{\epsilon}$ la vitesse de fluage en régime stationnaire, σ la contrainte appliquée, T la température, n l'exposant de contrainte, E_a l'énergie d'activation apparente du mécanisme prépondérant, R la constante des gaz parfaits, k_B la constante de Boltzmann et A une constante qui dépend de la nature du matériau et de sa microstructure (*i.e.* taille de grains).

Tableau V-2 : Vitesses de déformation mesurées en régime stationnaire.

Température de palier (°C)	Contrainte appliquée (MPa)	Vitesse de fluage ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)
1650	100	$0,93 \pm 0,08$
1700	100	$5,15 \pm 0,28$
1750	50	$0,93 \pm 0,05$
1750	100	$17,86 \pm 2,05$
1750	150	$64,46 \pm 2,68$

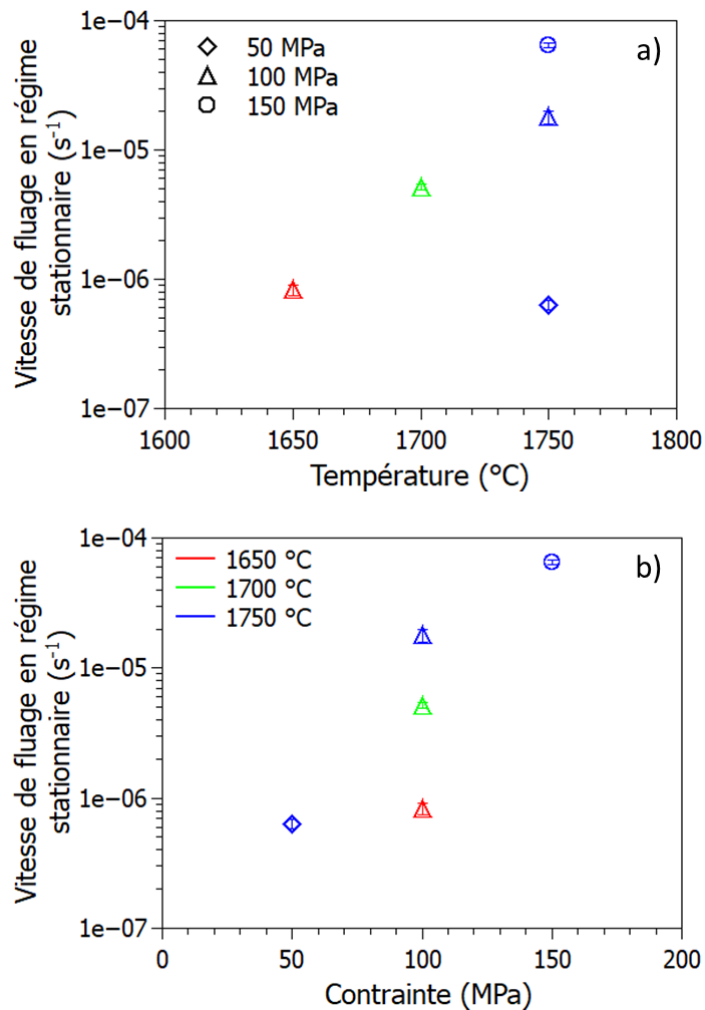


Figure V-12 : Évolution des vitesses de déformation en régime stationnaire en fonction de la température (a) et de la contrainte appliquée (b).

La **Figure V-13** met en évidence l'absence d'évolution significative de la taille moyenne des grains lors des essais de fluage. Celle-ci reste comprise entre 550 et 600 nm, y compris pour les conditions thermomécaniques les plus sévères de 1750 °C et 150 MPa. L'effet de la température et de la contrainte sur le comportement au fluage du matériau HD ne sera donc pas affecté par une évolution microstructurale en cours d'essai.

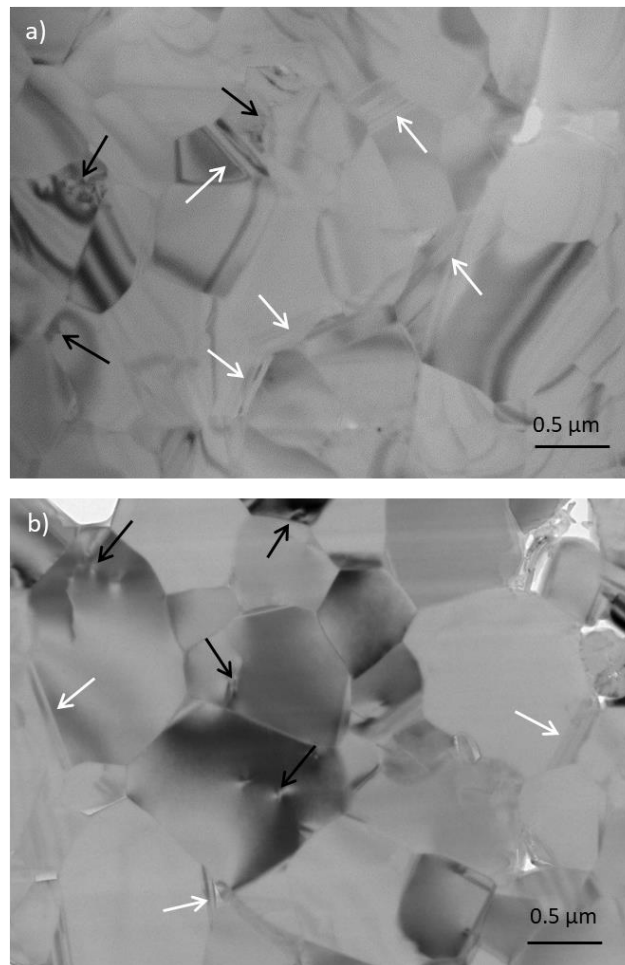


Figure V-13 : Micrographies par microscopie électronique en transmission du matériau HD a) avant et b) après l'essai de fluage réalisé à 1750 °C sous 150 MPa. Les flèches blanches indiquent les macles et les flèches noires les dislocations.

L'énergie d'activation apparente du mécanisme de fluage a été estimée à partir d'essais conduits en régime isobare à 100 MPa et pour des températures comprises entre 1650 et 1750 °C. Le tracé du logarithme de la vitesse de fluage stationnaire en fonction de l'inverse de la température ($1/RT$) a permis de déterminer la valeur de l'énergie d'activation du matériau (à partir de la pente de la droite reproduite en **Figure V-14**). L'énergie d'activation apparente identifiée est de $1011 \pm 94 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

De la même façon, en régime isotherme à 1750 °C et pour des contraintes appliquées comprises entre 50 et 150 MPa, la valeur de l'exposant de contrainte est déduite de la pente du graphe traçant l'évolution du logarithme de la vitesse de fluage stationnaire en fonction de la contrainte appliquée, représenté en **Figure V-15**. La valeur déterminée de l'exposant de contrainte est ici de $4,3 \pm 0,4$.

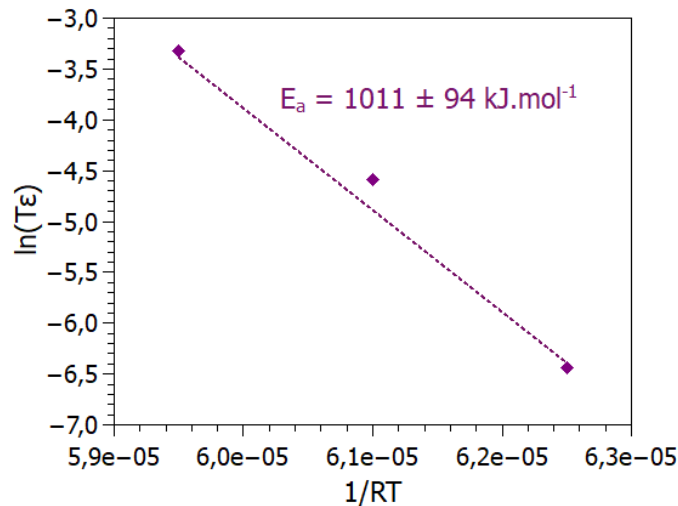


Figure V-14 : Détermination de l'énergie d'activation apparente pour des températures comprises entre 1650 et 1750 °C sous 100 MPa.

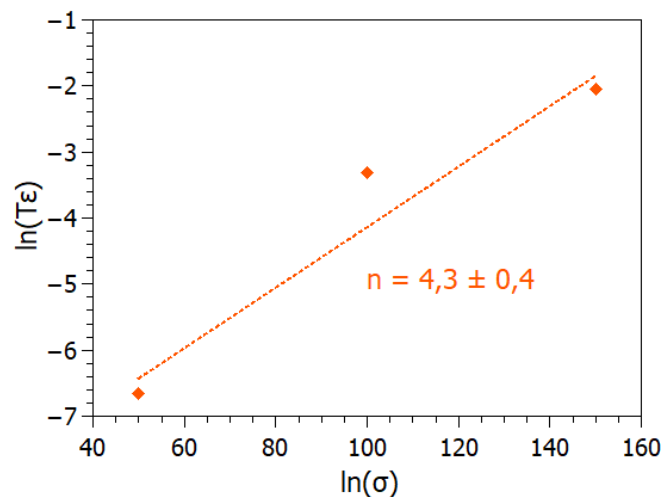


Figure V-15 : Détermination de l'exposant de contrainte pour des contraintes appliquées comprises entre 50 et 150 MPa à 1750 °C.

Un exposant de contrainte autour de 4,5 est généralement associé à un régime de fluage régi par une loi en puissance dont la déformation viscoplastique est contrôlée par la montée des dislocations [183]. Cependant, à partir du développement d'un modèle analytique micromécanique validé par des résultats expérimentaux, Moshtaghioun *et al.* [162] ont montré que les carbures de bore à microstructures fines ne suivent pas la loi en puissance

habituellement observée pour le fluage à haute température des céramiques. Cet écart à ce régime de déformation classique s'opère pour des carbures de bore dont les tailles de grains se situent en dessous d'une valeur critique, estimée autour de 1 μm .

En effet, de nombreux grains maclés sont généralement observés pour ces carbures, comme en atteste la **Figure V-13** où la présence de macles et de dislocations au sein des grains est indiquée respectivement par des flèches blanches et noires. Ces macles sont la conséquence de l'énergie de fautes d'empilement relativement faible pour le carbure de bore, de l'ordre de 76 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [184]. La présence de ces macles au sein du matériau réduit la taille de grains effective et constitue un obstacle au glissement des dislocations. Ainsi, Moshtaghioun *et al.* [162] suggèrent que l'écoulement viscoplastique des carbures de bore à microstructures fines est contrôlé par les interactions mutuelles entre macles et dislocations. Ces dernières peuvent franchir les barrières que constituent les macles par un procédé activé mécaniquement et thermiquement [162].

La loi de fluage en puissance n'étant plus adaptée pour décrire la déformation à haute température des céramiques de carbure de bore à microstructures fines, Moshtaghioun *et al.* [162] ont proposé un modèle analytique basé sur la relation classique d'Orowan, qui relie la vitesse de déformation à la densité de dislocations et à leur vitesse moyenne, associée à la loi de durcissement de Friedel, faisant intervenir les contraintes locales au niveau des dislocations [185]. Dans ce dernier terme, le couplage entre dislocations et macles a été introduit en limitant le parcours libre des dislocations par la distance entre deux plans de macles successifs [162]. Les paramètres de fluage (n et E_a) ne sont alors plus constants et pour une contrainte et une température données, Moshtaghioun *et al.* [162] ont proposé de nouvelles expressions des paramètres n et E_a prenant en compte les interactions dislocations-macles et la réduction associée de la taille de grains effective. Lorsque la taille de grains est supérieure à la taille critique d'environ 1 μm , les interactions entre dislocations et macles sont faibles, et l'exposant de contrainte prédit par le modèle et vérifié expérimentalement est de l'ordre de 3. Au contraire, lorsque la taille de grains est inférieure à la valeur critique, la taille de grains effective est réduite par les interactions dislocations-macles, et l'exposant de contrainte augmente sans limite supérieure avec la réduction de la taille de grains. Il en est de même pour l'énergie d'activation apparente. L'énergie d'activation apparente intrinsèque considérée dans ce modèle analytique est de 385 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, qui correspond à la valeur de la diffusion en volume du carbone dans la structure du carbure de bore [186]. Cette forte interaction dislocations-macles pour les

céramiques de carbure de bore à microstructure fine conduit à l'amélioration de leur résistance au fluage. Les paramètres viscoplastiques identifiés ici pour le matériau HD correspondent aux valeurs prédites par le modèle analytique proposé par Moshtaghioun *et al.* [162], comme en atteste la **Figure V-16**. Au final, la plasticité à haute température du matériau HD semble donc pilotée par une compétition entre les accroissements croisés des densités de macles et de dislocations en interaction mutuelle, le mouvement des dislocations étant contrôlé par la diffusion du carbone au sein du réseau du carbure de bore.

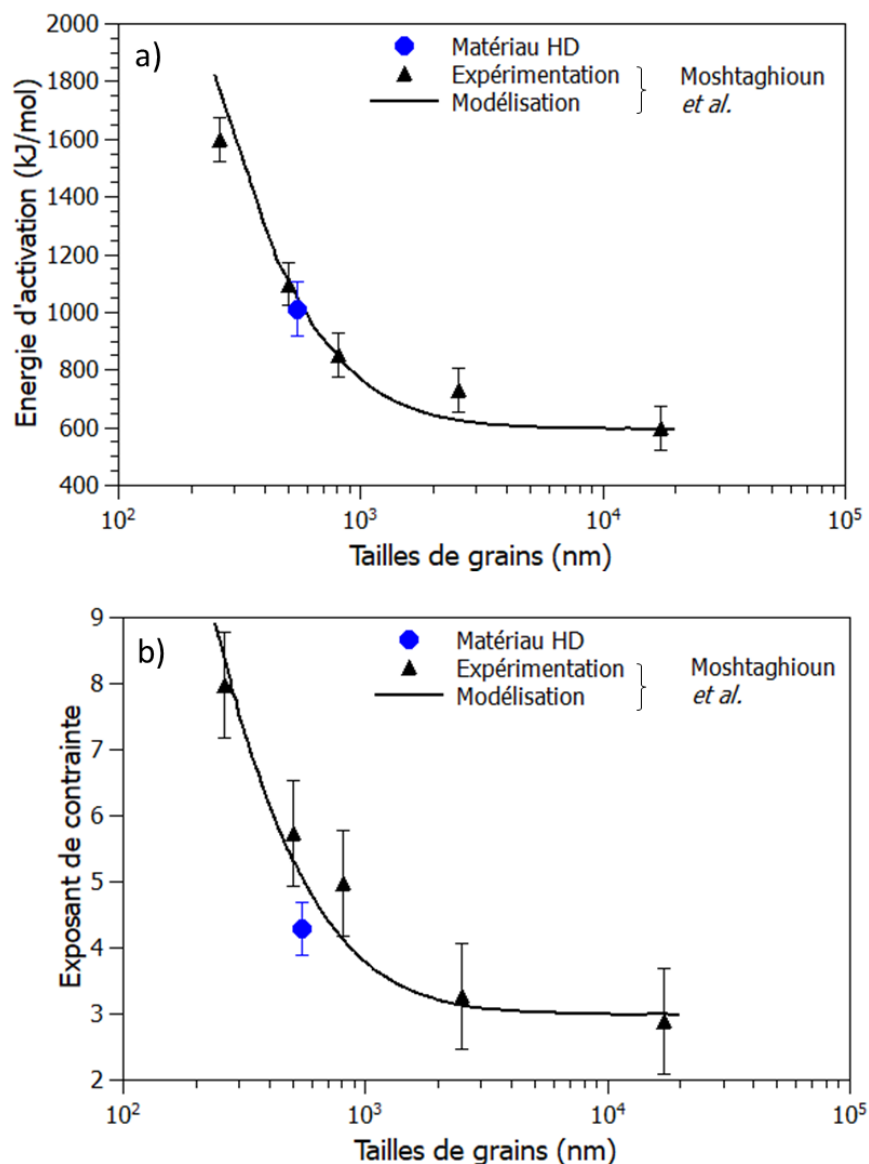


Figure V-16 : Évolutions a) de l'exposant de contrainte et b) de l'énergie d'activation apparente en fonction de la taille de grains. Les données en noir proviennent de Moshtaghioun *et al.* [162].

Conclusions du Chapitre V

Afin de comparer le matériau HD au matériau de référence, son comportement mécanique a été caractérisé. Des essais de contrainte à rupture associés à une analyse statistique de la fiabilité par méthode de Weibull ont permis de montrer que le matériau HD possède une meilleure résistance mécanique que le matériau de référence CEA, et sera donc moins susceptible d'avoir un défaut critique pour une contrainte donnée. En effet, la contrainte à rupture médiane est de 439 MPa pour le matériau HD et 373 MPa pour la référence CEA. De plus, pour toutes les valeurs de contrainte appliquée, le matériau HD possède une probabilité de rupture plus faible. Cependant, une dispersion légèrement plus grande des valeurs de contraintes à rupture est observée, liée à la présence d'éprouvettes à forte contrainte à rupture. En outre, la ténacité des matériaux a été évaluée à partir d'essais de flexion réalisés sur des éprouvettes entaillées, par la méthode SEVNB (Single Edge V-Notched Beam). Des valeurs similaires proches de $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ ont été mesurées pour les deux matériaux. L'absence d'effet significatif de la taille de grains sur la ténacité s'explique par le mode transgranulaire de propagation des fissures.

La résistance aux chocs thermiques a également été évaluée et comparée. À cet effet, des tests de flexion ont été effectués sur des éprouvettes ayant subi différents chocs thermiques. Avec l'augmentation de l'écart en température, les résistances à rupture des deux matériaux suivent une évolution similaire, avec un écart de température critique autour de 250 °C. Le module d'élasticité plus élevé du matériau HD, plus dense, le rend plus sensible aux chocs thermiques, mais cette rigidité accrue semble compensée par une plus grande résistance mécanique.

Enfin, pour caractériser plus finement le comportement mécanique à haute température de ce matériau, son comportement au fluage en compression a été analysé pour de hautes températures comprises entre 1650 et 1750 °C. L'énergie d'activation apparente associée est de $1011 \pm 94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un exposant de contrainte de $4,3 \pm 0,4$. Ces valeurs élevées pour des céramiques sont typiques des carbures de bore à microstructures fines, dont le mécanisme de déformation semble piloté par les interactions dislocations-macles.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre du développement des réacteurs de quatrième génération, pour lesquels le choix du matériau absorbant s'est porté sur le carbure de bore. Sous irradiation, ce matériau subit des phénomènes de dégradations mécaniques et thermomécaniques principalement liés à la production d'hélium en volume et au fort dégagement volumique de chaleur associés à la réaction de capture neutronique avec l'isotope ^{10}B . L'intérêt d'obtenir des matériaux denses à microstructures fines a été mis en évidence car il permet d'optimiser le comportement de l'hélium dans les pastilles et de limiter le gonflement anisotrope des grains induit par les bulles d'hélium intragranulaires.

Dans cette optique, quatre lots de poudres de granulométries fines, *i.e.* submicroniques et nanométriques, ont été approvisionnés. Celles-ci ont été caractérisées (micro-)structuralement. Sur la base de ces résultats, le grade HD20 submicronique fourni par la société H.C. Starck et la poudre nanométrique produite par l'entreprise Tekna ont été retenus en raison de leur plus faible taux d'impuretés. Afin de conserver ces échelles de tailles de particules, une phase d'élaboration a été entreprise en utilisant le procédé SPS. Un comportement au frittage très différent pour les deux nuances a été mis en évidence. En particulier, dans le cadre de la poudre nanométrique Tekna, de plus faibles cinétiques de densification sont observées, accompagnées par un grossissement granulaire exacerbé à partir d'une densité relative de l'ordre de 96 %. Des matériaux à microstructures fines ont été obtenus à partir des deux poudres avec des densités relatives supérieures à celle du matériau historique utilisé comme matériau de référence. Par ailleurs, des tailles de grains plus réduites (valeurs de $D[50]$ égales respectivement à 607 et 53 nm pour les nuances HD20 et Tekna) comparativement au matériau de référence CEA.

Par la suite, les matériaux élaborés par SPS ont été caractérisés puis comparés au matériau de référence CEA en termes de composition chimique, de dureté et d'élasticité. Les stœchiométries des matériaux ont été évaluées à $\text{B}_{3.83}\text{CO}_{0.04}$ pour HD20, $\text{B}_{4.59}\text{CO}_{0.18}$ pour Tekna et $\text{B}_{4.03}\text{C}$ pour la référence. Bien que présentant une microstructure plus fine, le matériau Tekna possède des propriétés mécaniques en retrait du fait de la présence d'une quantité d'oxygène importante dans la structure du carbure de bore. En effet, il s'avère que la teneur en oxygène structural influe fortement sur les propriétés de dureté des céramiques à base de carbure de bore. Cette étude a mis en évidence l'importance de la détermination de la composition chimique des carbures ou oxycarbures de bore, et en particulier le taux d'oxygène, lorsqu'il s'agit d'étudier l'amélioration des performances de ces matériaux.

Par ailleurs, les propriétés thermiques des matériaux constituent un élément de choix pour leur sélection en tant qu'absorbants neutroniques. Les diffusivités et conductivités thermiques des trois matériaux d'étude ont été déterminées jusqu'à 1500 °C. Le matériau HD20 possède des propriétés thermiques similaires à celles du matériau de référence CEA. Par contre, le matériau Tekna possède une diffusivité et une conductivité thermiques réduites sur toute la plage de température étudiée. Ces propriétés thermiques diminuées sont associées à une importante densité de joints de grains propre à ce matériau nanostructuré.

De plus amples investigations sont nécessaires avant de pouvoir envisager le matériau Tekna pour une application en tant qu'absorbeur de neutrons. C'est la raison pour laquelle la suite de l'étude a été consacrée à une caractérisation plus complète du matériau HD20 qui présente une taille de grains réduite et un taux de densification supérieur par rapport au matériau de référence ainsi que des propriétés de dureté, d'élasticité et de conductivité thermique similaires.

Par ailleurs, la fabrication des pastilles d'absorbant nécessite un accroissement du rapport hauteur sur diamètre par rapport aux pastilles SPS élaborées pour l'étude de frittage et de caractérisation du matériau. Un modèle numérique a alors été développé afin de prédire les hétérogénéités microstructurales susceptibles d'être engendrées par ce changement d'échelle. De plus, une instrumentation spécifique aux mesures thermiques et électriques a été mise en place autour du dispositif de frittage SPS afin d'alimenter le modèle numérique en données expérimentales. D'autre part, les paramètres de densification de la poudre HD20 ont été déterminés à partir du modèle d'écoulement visqueux non linéaire proposé par Olevsky [122], conduisant à une énergie d'activation de 916 kJ.mol⁻¹ et un exposant de contrainte de l'ordre de 2. Les phénomènes thermiques, électriques et mécaniques décrits par le modèle ont alors été validés par la confrontation au suivi expérimental du retrait d'un échantillon de carbure de bore. Le modèle développé a alors permis de prévoir les distributions de densité de courant, de température et de contrainte s'établissant au sein de l'échantillon au cours du traitement SPS.

Afin de comparer la résistance mécanique du matériau HD20 à celle du matériau de référence du CEA, des essais mécaniques de rupture en flexion, de ténacité et de résistance aux chocs thermiques ont été réalisés. Il a ainsi été observé une amélioration de la résistance en flexion avec une valeur de contrainte à la rupture de 439 MPa pour le matériau HD20 alors que celle-ci n'excède pas 372 MPa pour le matériau de référence CEA. Par contre, l'analyse du module de Weibull a montré la présence d'une seconde population d'éprouvettes de flexion au sein du lot HD20, traduisant une plus grande dispersion des valeurs de contraintes à la rupture

probablement liée à une légère hétérogénéité microstructurale au sein des frittés par procédé SPS. Concernant la ténacité, les deux types de matériaux présentent des valeurs similaires de l'ordre de $2,8 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ en raison d'un mode de propagation des fissures essentiellement transgranulaire. En outre, bien que le module d'élasticité des matériaux SPS soit nettement plus élevé que celui du matériau de référence, leurs valeurs de résistance aux chocs thermiques restent proches (*i.e.* $\Delta T_{\text{critique}}$ de $250 \text{ }^\circ\text{C}$). Afin de bénéficier d'une cartographie complète du comportement du matériau HD20 en environnement sévère, des essais de fluage en compression à très haute température ($1650 - 1750 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été menés en collaboration avec l'Imperial College de Londres. Le matériau HD20 a révélé une énergie d'activation associée de 1011 kJ.mol^{-1} et un exposant de contrainte de 4,3. Ces valeurs élevées pour des céramiques sont typiques des carbures de bore à microstructures fines dont la plasticité à haute température semble contrôlée par les interactions mutuelles entre mouvement des dislocations et formation de joints de macles.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ouvrent plusieurs perspectives :

- Du point de vue de l'élaboration, un travail sur le contrôle de la composition chimique des poudres de départ et notamment de leur teneur résiduelle en oxygène est nécessaire. En particulier, afin de réduire le taux d'oxygène structural rencontré dans les matériaux frittés, il serait intéressant de réaliser une étape de traitement thermique ou chimique pour éliminer les phases oxydes de surface des poudres avant frittage. Cela permettrait de limiter la teneur en oxygène et de tendre vers une phase carbure de bore la plus pure possible. À ce titre, l'utilisation du procédé magnésiothermique pourrait aussi être reconsidérée.
- Au-delà des caractérisations générales abordées dans ce manuscrit, la réalisation d'irradiations expérimentales aux ions puis aux neutrons s'avèrera nécessaire. En particulier, il s'agira de valider l'intérêt d'une réduction de la taille de grain des céramiques pour l'application nucléaire.
- Enfin, dans l'optique d'une fabrication industrielle de pastilles d'absorbant intégrant le procédé de frittage SPS, il serait utile d'appliquer le modèle numérique développé au cours de ces travaux d'une part, à des échantillons de plus forte épaisseur et, d'autre part, à l'utilisation de matrices multi-empreintes, notamment en vue d'accroître les cadences de fabrication.

Références bibliographiques

- [1] J. Rouault, P. Chellapandi, B. Raj, P. Dufour, C. Latge, L. Paret, P.L. Pinto, G.H. Rodriguez, G.-M. Gautier, G.-L. Fiorini, Sodium fast reactor design: fuels, neutronics, thermal-hydraulics, structural mechanics and safety, in: Handbook of Nuclear Engineering, Dan Gabriel Cacuci (ed.), 2010: pp. 2321–2710.
- [2] A. Ganier, F. Mathé, Infographie : filières et générations de réacteurs nucléaires, Les défis du CEA 203, (2015).
- [3] GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems, Generation IV International Forum, 2009.
- [4] CEA Saclay et Groupe Moniteur, Monographie DEN «Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium», (2014). ISBN 978-2-281-11675-5, ISSN 1950-2672.
- [5] CEA Saclay et Groupe Moniteur, Monographie DEN «La neutronique», (2013). ISBN 978-2-281-11371-6.
- [6] J.A. Webb, I. Charit, Monte Carlo criticality analysis of simple geometries containing tungsten–rhenium alloys engrained with uranium dioxide and uranium mononitride, Nuclear Engineering and Design. 241 (2011) 2968–2973. doi:10.1016/j.nucengdes.2011.05.025.
- [7] Les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur sodium, Rapport public de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA, 2012.
- [8] Rapport institutionnel de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA - Tome 3 - Les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur sodium : le démonstrateur technologique Astrid, 2012. <http://www.cea.fr/presse/pages/actualites-communiqués/institutionnel/rapport-gestion-durable-matieres-nucleaires.aspx>.
- [9] Innover pour un nucléaire durable, Les Défis Du CEA. (2016).
- [10] D. Gosset, P. Herter, Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs, Techniques de l'ingénieur. Génie Nucléaire. (2007).
- [11] D. Gosset, Chapter 15 - Absorber materials for Generation IV reactors, in: P. Yvon (Ed.), Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors, Woodhead Publishing, 2017: pp. 533–567. doi:10.1016/B978-0-08-100906-2.00015-X.
- [12] K. Froment, D. Gosset, M. Guery, B. Kryger, C. Verdeau, Neutron irradiation effects in boron carbides: Evolution of microstructure and thermal properties, Journal of Nuclear Materials. 188 (1992) 185–188.
- [13] D. Simeone, Contribution à l'étude de l'évolution du carbure de bore sous irradiation neutronique, Thèse du CEA Saclay, ISSN 0429-3460, Rapport CEA-R-5858, 1999.
- [14] H.O. Pierson, Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide, in: Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Elsevier, 1996: pp. 137–155. doi:10.1016/B978-081551392-6.50009-X.
- [15] F. Thevenot, Boron carbide - a comprehensive review, Journal of the European Ceramic Society. 6 (1990) 205–225. doi:https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K.
- [16] M. Bouchacourt, F. Thevenot, The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase, Journal of the Less Common Metals. 67 (1979) 327–331.
- [17] M. Bouchacourt, F. Thevenot, The properties and structure of the boron carbide phase, Journal of the Less Common Metals. 82 (1981) 227–235.

- [18] D.R. Tallant, T.L. Aselage, A.N. Campbell, D. Emin, Boron carbides: evidence for molecular level disorder, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 106 (1988) 370–373.
- [19] K.A. Schwetz, P. Karduck, Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis, *Journal of the Less-Common Metals*. 175 (1991) 1–11.
- [20] A. Saengdeejing, J.E. Saal, V.R. Manga, Z.-K. Liu, Defects in boron carbide: First-principles calculations and CALPHAD modeling, *Acta Materialia*. 60 (2012) 7207–7215. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.029.
- [21] M. Beauvy, Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, *Journal of the Less Common Metals*. 90 (1983) 169–175. doi:10.1016/0022-5088(83)90067-X.
- [22] H. Werheit, S. Shalamberidze, Advanced microstructure of boron carbide, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 24 (2012) 385406. doi:10.1088/0953-8984/24/38/385406.
- [23] H. Werheit, Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable, *Solid State Sciences*. 60 (2016) 45–54. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.006.
- [24] U. Kuhlmann, H. Werheit, On the microstructure of boron carbide, *Solid State Communications*. 83 (1992) 849–852.
- [25] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, Boron carbide: structure, properties and stability under stress, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 3605–3628. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
- [26] A.C. Larson, Comments concerning the crystal structure of B₄C, in: *AIP*, 1986: pp. 109–113. doi:10.1063/1.35619.
- [27] A. Kirfel, A. Gupta, G. Will, The nature of the chemical bonding in boron carbide, B₁₃C₂. I. Structure refinement, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 35 (1979) 1052–1059. doi:10.1107/S0567740879005562.
- [28] A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *International Materials Reviews*. 55 (2010) 4–40. doi:10.1179/095066009X12506721665211.
- [29] S.T. Benton, D.R. Masters, Method for preparing boron-carbide articles, US 3914371 A, 1975.
- [30] R. Ridgway, Boron carbide and method of making the same, US1897214 A, 1933.
- [31] G. Goller, C. Toy, A. Tekin, C.K. Gupta, The production of boron carbide by carbothermic reduction, *High Temperature Materials and Processes*. 15 (1996) 117–122.
- [32] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 3227–3234. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.012.
- [33] A. Sinha, T. Mahata, B.P. Sharma, Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor, *Journal of Nuclear Materials*. 301 (2002) 165–169.
- [34] A.M. Hadian, J.A. Bigdeloo, The effect of time, temperature and composition on boron carbide synthesis by sol-gel method, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 17 (2008) 44–49. doi:10.1007/s11665-007-9125-0.

- [35] Rafi-ud-din, G.H. Zahid, Z. Asghar, M. Maqbool, E. Ahmad, T. Azhar, T. Subhani, M. Shahzad, Ethylene glycol assisted low-temperature synthesis of boron carbide powder from borate citrate precursors, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2 (2014) 268–274. doi:10.1016/j.jascer.2014.05.011.
- [36] M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi, Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product, *Powder Technology*. 221 (2012) 257–263. doi:10.1016/j.powtec.2012.01.010.
- [37] S. Mondal, A.K. Banthia, Low-temperature synthetic route for boron carbide, *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 287–291. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.011.
- [38] E.G. Gray, Process for the production of boron carbide, US2834651 A, 1958.
- [39] J.H. Lee, C.W. Won, S.M. Joo, D.Y. Maeng, H.S. Kim, Preparation of B₄C powder from B₂O₃ oxide by SHS process, *Journal of Materials Science Letters*. 19 (2000) 951–954. doi:10.1023/A:1006760020130.
- [40] G. Jiang, J. Xu, H. Zhuang, W. Li, Fabrication of B₄C from Na₂B₄O₇ + Mg + C by SHS method, *Ceramics International*. 37 (2011) 1689–1691. doi:10.1016/j.ceramint.2010.10.007.
- [41] E. Mohammad Sharifi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles, *Advanced Powder Technology*. 22 (2011) 354–358. doi:10.1016/j.apt.2010.05.002.
- [42] P. Asgarian, A. Nourbakhsh, P. Amin, R. Ebrahimi-Kahrizangi, K.J.D. MacKenzie, The effect of different sources of porous carbon on the synthesis of nanostructured boron carbide by magnesiothermic reduction, *Ceramics International*. 40 (2014) 16399–16408. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.147.
- [43] F. Farzaneh, F. Golestanifard, M.Sh. Sheikholeslami, A.A. Nourbakhsh, New route for preparing nanosized boron carbide powder via magnesiothermic reduction using mesoporous carbon, *Ceramics International*. 41 (2015) 13658–13662. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.163.
- [44] S. Chen, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren, Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles, *Applied Physics A*. 79 (2004). doi:10.1007/s00339-004-2913-6.
- [45] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction, *Chemical Physics Letters*. 299 (1999) 368–373. doi:10.1016/S0009-2614(98)01307-4.
- [46] A. Mishra, R.K. Sahoo, S.K. Singh, B.K. Mishra, Synthesis of low carbon boron carbide powder using a minimal time processing route: Thermal plasma, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 3 (2015) 373–376. doi:10.1016/j.jascer.2015.08.004.
- [47] G. Jiayin, F. Xiaobao, R. Dolbec, X. Siwen, J. Jurewicz, M. Boulos, Development of nanopowder synthesis using induction plasma, *Plasma Science and Technology*. 12 (2010) 188.
- [48] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*, Hermès, 1993.
- [49] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.

- [50] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, G. Fantozzi, Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore, *Journal of the Less-Common Metals*. 114 (1985) 257–271.
- [51] S.L. Dole, S. Prochazka, R.H. Doremus, Microstructural coarsening during sintering of boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. 72 (1989) 958–966. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06252.x>.
- [52] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri, Pressureless sintering of boron carbide, *Ceramics International*. 32 (2006) 227–233. doi:10.1016/j.ceramint.2005.02.008.
- [53] H. Lee, R.F. Speyer, Pressureless Sintering of Boron Carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2003) 1468–1473. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03498.x>.
- [54] Y.Q. Li, T. Qiu, Oxidation behaviour of boron carbide powder, *Materials Science and Engineering: A*. 444 (2007) 184–191. doi:10.1016/j.msea.2006.08.068.
- [55] M. Georges, Approche du frittage SPS de céramiques fines de carbure de bore : rôle des poudres initiales et de la mise en forme, Thèse de l'Université de Limoges, Laboratoire SPCTS, 2016.
- [56] B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira-Hernández, D. Gómez-García, S. de Bernardi-Martín, A. Domínguez-Rodríguez, A. Monshi, M.H. Abbasi, Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4), *Journal of the European Ceramic Society*. 33 (2013) 361–369. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.028.
- [57] S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M.P. Dariel, N. Frage, Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International*. 36 (2010) 451–457. doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.004.
- [58] M. Beauvy, R. Angers, Method for the determination of free graphite in boron carbide, *Journal of the Less Common Metals*. 80 (1981) 227–233. doi:10.1016/0022-5088(81)90096-5.
- [59] F. Réjasse, O. Rapaud, J. Léchelle, G. Trolliard, H. Khodja, O. Masson, G. Martin, A. Maître, Novel insight into the chemical analysis of light elements in oxycarbides, *Acta Materialia*. 157 (2018) 11–20. doi:10.1016/j.actamat.2018.07.023.
- [60] M. Asadikiya, C. Rudolf, C. Zhang, B. Boesl, A. Agarwal, Y. Zhong, Thermodynamic modeling and investigation of the oxygen effect on the sintering of B_4C , *Journal of Alloys and Compounds*. 699 (2017) 1022–1029. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.315.
- [61] V.G. Slutski, E.S. Severin, L.A. Polenov, An Ab initio study of reactions in the $H_3BO_3/B_2O_3/H_2O$ system, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 1 (2007) 549–552. doi:10.1134/S1990793107060061.
- [62] J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 63 (2000) 507–515.
- [63] M.A. Rossi, M.J. Matthewson, A. Kaza, D. Niesz, R.L. Haber, Modeling of Gas-Phase Transport and Composition Evolution during the Initial-Stage Sintering of Boron Carbide with Carbon Additions, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 3691–3699. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03973.x.

- [64] B.M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, A.L. Ortiz, Enhancing the spark-plasma sinterability of B₄C nanopowders via room-temperature methylation induced purification, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 2843–2848. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.008.
- [65] N. Cho, K.G. Silver, Y. Berta, R.F. Speyer, N. Vanier, C.-H. Hung, Densification of carbon-rich boron carbide nanopowder compacts, *Journal of Materials Research*. 22 (2007) 1354–1359. doi:10.1557/jmr.2007.0155.
- [66] J.E. Zorzi, C.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada, Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives, *Materials Letters*. 59 (2005) 2932–2935. doi:10.1016/j.matlet.2005.04.047.
- [67] L.S. Sigl, Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC, *Journal of the European Ceramic Society*. 18 (1998) 1521–1529. doi:10.1016/S0955-2219(98)00071-5.
- [68] M. Saeedi Heydari, H.R. Baharvandi, K. Dolatkhan, Effect of TiO₂ nanoparticles on the pressureless sintering of B₄C-TiB₂ nanocomposites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 51 (2015) 6–13. doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.01.014.
- [69] R. Angers, M. Beauvy, Hot-pressing of boron carbide, *Ceramics International*. 10 (1984) 49–55. doi:https://doi.org/10.1016/0272-8842(84)90025-7.
- [70] F. Thevenot, Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties, *Journal of Nuclear Materials*. 152 (1988) 154–162. doi:https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8835.
- [71] D.R. Glasson, J.A. Jones, Formation and reactivity of borides, carbides and silicides. II. Production and sintering of boron carbide, *J. Appl. Chem*. 19 (1969) 137–140. doi:10.1002/jctb.5010190502.
- [72] H.-W. Kim, Y.-H. Koh, H.-E. Kim, Densification and Mechanical Properties of B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Aid, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 2863–2865. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01647.x.
- [73] C.-M. Xu, H. Zeng, G.-J. Zhang, Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al-Si additives, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 41 (2013) 2–6. doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.12.011.
- [74] S. Ebrahimi, M.S. Heydari, H.R. Baharvandi, N. Ehsani, Effect of iron on the wetting, sintering ability, and the physical and mechanical properties of boron carbide composites: A review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 57 (2016) 78–92. doi:10.1016/j.ijrmhm.2016.02.007.
- [75] C. Subramanian, T.K. Roy, T.S.R.Ch. Murthy, P. Sengupta, G.B. Kale, M.V. Krishnaiah, A.K. Suri, Effect of zirconia addition on pressureless sintering of boron carbide, *Ceramics International*. 34 (2008) 1543–1549. doi:10.1016/j.ceramint.2007.04.017.
- [76] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, Z. Ding, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W,Ti)C ceramic composites, *Ceramics International*. 28 (2002) 425–430. doi:10.1016/S0272-8842(01)00113-4.
- [77] X. Du, Z. Zhang, Y. Wang, J. Wang, W. Wang, H. Wang, Z. Fu, Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. 98 (2015) 1400–1406. doi:10.1111/jace.13483.

- [78] X. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che, X. Zhang, Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing, *Ceramics International*. 43 (2017) 6345–6352. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.043.
- [79] D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, G. Victor, V. Motte, Evidence of amorphisation of boron carbide under slow, heavy ion irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 365 (2015) 300–304. doi:10.1016/j.nimb.2015.07.054.
- [80] D. Gosset, Neutron absorber materials, in: *Handbook of Nuclear Engineering*, Cacuci, Dan Gabriel (Ed.), 2010.
- [81] T. Stoto, N. Housseau, L. Zuppiroli, Swelling and microcracking of boron carbide subjected to fast neutron irradiations, *Journal of Applied Physics*. 68 (1990) 3198–3206. doi:10.1063/1.346370.
- [82] P.D. Kervalishvili, S.S. Shavelashvili, Effect of lithium on hot-pressed boron-carbide parts, *At Energy*. 57 (1984) 489–491. doi:10.1007/BF01135831.
- [83] A. Suhaimi, R. Wölfle, S.M. Qaim, G. Stöcklin, Measurement of $^{10}\text{B}(n,t)^2\alpha$ Reaction Gross Section in the Energy Range of 2.5 to 10.6 MeV: Diffusion of Tritium in Boron Carbide, *Radiochimica Acta*. 40 (1986) 113–118. doi:10.1524/ract.1986.40.3.113.
- [84] K. Schnarr, H. Münzel, Release of tritium from boron carbide, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 86 (1990) 651–656. doi:10.1039/FT9908600651.
- [85] T. Donomae, M. Itoh, Retention and release of tritium in B_4C irradiated as control rod of fast breeder reactor, *Journal of Nuclear Science and Technology*. (2012).
- [86] D.E. Mahagin, J.L. Bates, D.E. Baker, Boron carbide thermal conductivity, Hanford Engineering Development Lab., Richland, Wash.(USA), 1973. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/4389842> (accessed June 8, 2017).
- [87] T. Maruyama, S. Onose, T. Kaito, H. Horiuchi, Effect of fast neutron irradiation on the properties of boron carbide pellet, *Journal of Nuclear Science and Technology*. 34 (1997) 1006–1014.
- [88] G.W. Hollenberg, J.A. Basmajian, Crack propagation in irradiated B_4C induced by swelling and thermal gradients, *Journal of the American Ceramic Society*. 65 (1982) 179–181.
- [89] T. Maruyama, S. Onose, T. Kaito, H. Horiuchi, Effect of Fast Neutron Irradiation on the Properties of Boron Carbide Pellet, *Journal of Nuclear Science and Technology*. 34 (1997) 1006–1014. doi:10.1080/18811248.1997.9733777.
- [90] V.I. Shcherbak, V.P. Tarasikov, V.N. Bykov, V.A. Rudenko, Radiation damage in neutron irradiated boron carbide, *Atomic Energy*. 60 (1986) 227–230.
- [91] L. Zuppiroli, D. Lesueur, Modelling the swelling and microcracking of boron carbide under neutron irradiation, *Philosophical Magazine A*. 60 (1989) 539–551. doi:10.1080/01418618908213877.
- [92] G.W. Hollenberg, W.V. Cummings, Effect of fast neutron irradiation on the structure of boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. 60 (1977) 520–525.
- [93] A. Jostsons, C.K.H. DuBose, G.L. Copeland, J.O. Stiegler, Defect structure of neutron irradiated boron carbide, *Journal of Nuclear Materials*. 49 (1973) 136–150.

- [94] G.W. Hollenberg, B. Mastel, J.A. Basmajian, Effect of irradiation temperature on the growth of helium bubbles in boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society*. 63 (1980) 376–380.
- [95] V.P. Tarasikov, Electron-microscopic investigation of boron carbide irradiated in a fast reactor, *Atomic Energy*. 106 (2009) 220–224.
- [96] V. Motte, Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C, Thèse de l'Université de Lyon, 2017.
- [97] K.H.G. Ashbee, Defects in boron carbide before and after neutron irradiation, *Acta Metallurgica*. 19 (1971) 1079–1085. doi:10.1016/0001-6160(71)90040-X.
- [98] J.A. Kuszyk, R.C. Bradt, Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in MgTi₂O₅, *Journal of the American Ceramic Society*. 56 (1973) 420–423. doi:10.1111/j.1151-2916.1973.tb12714.x.
- [99] C. Estournès, Mise en forme de matériaux par frittage flash, *Techniques de l'ingénieur*. (2006).
- [100] R. Belon, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, D. Gosset, Mechanical behaviour at high temperature of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International*. 43 (2017) 6631–6635. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.053.
- [101] M. Gendre, Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium, Thèse de l'Université de Limoges, 2010.
- [102] P. Guyot, Frittage SPS de matériaux céramiques et métallique : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique, Thèse de l'Université de Limoges, 2013.
- [103] B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira, A.L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, D. Gómez-García, Additive-free superhard B₄C with ultrafine-grained dense microstructures, *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 841–848. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.006.
- [104] B.M. Moshtaghioun, A.L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition, *Journal of the European Ceramic Society*. 33 (2013) 1395–1401.
- [105] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide, *Ceramics International*. 40 (2014) 4359–4366. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.106.
- [106] C. Xu, Y. Cai, K. Flodström, Z. Li, S. Esmailzadeh, G.-J. Zhang, Spark plasma sintering of B₄C ceramics: the effects of milling medium and TiB₂ addition, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 30 (2012) 139–144. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016.
- [107] C. Xu, K. Flodstrom, S. Esmailzadeh, Low temperature densification of B₄C ceramics with CaF₂/Y₂O₃ additives, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 35 (2012) 311–314. doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.06.014.
- [108] P. Badica, S. Grasso, H. Borodianska, S.S. Xie, P. Li, P. Tatarko, M.J. Reece, Y. Sakka, O. Vasylykiv, Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600°C) spark plasma sintering, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 122 (2014) 271–275. doi:10.2109/jcersj2.122.271.

- [109] M. Cengiz, B. Yavas, Y. Celik, G. Goller, O. Yucel, F.C. Sahin, Spark plasma sintering of boron carbide ceramics using different sample geometries and dimensions, *Acta Physica Polonica A*. 125 (2014) 260–262. doi:10.12693/APhysPolA.125.260.
- [110] K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, P. Nanekar, R.C. Hubli, Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 42 (2014) 185–192. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.09.004.
- [111] B.M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez, Richard.I. Todd, Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 1829–1834. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.017.
- [112] W. Yucheng, F. Zhengyi, Study of temperature field in spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: B*. 90 (2002) 34–37.
- [113] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza, Temperature evolution during field activated sintering, *Materials Science and Engineering: A*. 379 (2004) 218–228. doi:10.1016/j.msea.2004.01.052.
- [114] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Materialia*. 53 (2005) 4379–4388. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.042.
- [115] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Materials Science and Engineering: A*. 394 (2005) 139–148.
- [116] J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients, *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 4849–4860. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.052.
- [117] G. Maizza, S. Grasso, Y. Sakka, T. Noda, O. Ohashi, Relation Between Microstructure, Properties and Spark Plasma Sintering (SPS) Parameters of Pure Ultrafine WC Powder, *Science and Technology of Advanced Materials*. 8 (2007) 644. doi:10.1016/j.stam.2007.09.002.
- [118] C. Wang, L. Cheng, Z. Zhao, FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation, *Computational Materials Science*. 49 (2010) 351–362. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.021.
- [119] G. Antou, M. Gendre, G. Trolliard, A. Maître, Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions, *Journal of Materials Research*. 24 (2009) 404–412. doi:10.1557/JMR.2009.0039.
- [120] E.A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen, Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates, *Journal of Applied Physics*. 102 (2007) 114913.
- [121] E.A. Olevsky, L. Froyen, Impact of thermal diffusion on densification during SPS, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009).
- [122] E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 23 (1998) 41–100.

- [123] C. Wolff, Modélisation du processus thermo-électro-mécanique de Frittage Flash, Thèse de l'Université Paul Verlaine de Metz, 2011.
- [124] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, A. Molinari, Modeling of conventional hot compaction and Spark Plasma Sintering based on modified micromechanical models of porous materials, *Mechanics of Materials*. 49 (2012) 72–91. doi:10.1016/j.mechmat.2011.12.002.
- [125] M. Abouaf, J.L. Chenot, A numerical-model for hot deformation of metal powders, *Journal De Mecanique Theorique Et Appliquee*. 5 (1986) 121–140.
- [126] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, A. Molinari, F. Bernard, F. Naimi, Thermal-electrical-mechanical simulation of the nickel densification by Spark Plasma Sintering. Comparison with experiments, *Mechanics of Materials*. 100 (2016) 126–147. doi:10.1016/j.mechmat.2016.06.012.
- [127] G. Antou, N. Pradeilles, M. Gendre, A. Maître, New approach of the evolution of densification mechanisms during Spark Plasma Sintering: Application to zirconium (oxy-)carbide ceramics, *Scripta Materialia*. 101 (2015) 103–106. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.028.
- [128] M. Stübner, Élaboration et caractérisation de B₄C fritté par SPS à partir de poudres nanométriques disponibles industriellement, Stage de master au CEA Saclay, 2016.
- [129] D. Simeone, X. Deschanel, B. Berthier, C. Tessier, Experimental evidence of lithium migration out of an irradiated boroncarbide material, *Journal of Nuclear Materials*. 245 (1997) 27–33.
- [130] D. Simeone, C. Mallet, P. Dubuisson, G. Baldinozzi, C. Gervais, J. Maquet, Study of boron carbide evolution under neutron irradiation by Raman spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 277 (2000) 1–10.
- [131] B. Kryger, D. Gosset, J.M. Esclaine, Irradiation performances of the Superphenix type absorber element, CEA Centre d'Etudes de Saclay, 1995.
- [132] M. Rallini, M. Natali, J.M. Kenny, L. Torre, Effect of boron carbide nanoparticles on the fire reaction and fire resistance of carbon fiber/epoxy composites, *Polymer*. 54 (2013) 5154–5165. doi:10.1016/j.polymer.2013.07.038.
- [133] S. Hayun, V. Paris, M.P. Dariel, N. Frage, E. Zaretsky, Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 3395–3400. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.007.
- [134] R. Belon, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, D. Gosset, Mechanical behaviour at high temperature of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International*. 43 (2017) 6631–6635. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.053.
- [135] A.M. Turatti, A.S. Pereira, Wear resistant boron carbide compacts produced by pressureless sintering, *Ceramics International*. 43 (2017) 7970–7977. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.064.
- [136] R. Dolbec, M. Boulos, E. Bouchard, N. Kuppuswamy, Nanopowders synthesis at industrial-scale production using the inductively-coupled plasma technology, in: *International Conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies*, IEEE, 2013: pp. 21–24.
- [137] A. Jay, Conception in silico d'une nouvelle phase de carbure de bore, Thèse de l'École Polytechnique, Université Paris-Saclay., 2015.

- [138] G. Victor, Etude des modifications structurales induites dans le carbure de bore B₄C par irradiation aux ions dans différents domaines d'énergie, Thèse de l'Université de Lyon, 2016.
- [139] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: R. Zsigmondy (Ed.), *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1912: pp. 387–409. doi:10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [140] F. Réjasse, O. Rapaud, G. Trolliard, O. Masson, A. Maître, Experimental investigation and thermodynamic evaluation of the C–O–Zr ternary system, *RSC Adv.* 6 (2016) 100122–100135. doi:10.1039/C6RA21967E.
- [141] R.L. Coble, Mechanisms of densification during Hot-Pressing, Sintering and Related Phenomena, Gordon and Breach, New York. (1967) 329–350.
- [142] B.M. Moshtaghioun, A.L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Densification of B₄C nanopowder with nanograin retention by spark-plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society.* 35 (2015) 1991–1998. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.021.
- [143] R.W. Rice, C.Cm. Wu, F. Boichelt, Hardness–Grain-Size Relations in Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society.* 77 (1994) 2539–2553. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb04641.x.
- [144] R.W. Rice, Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area, *Journal of Materials Science.* 31 (1996) 102–118. doi:10.1007/BF00355133.
- [145] K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai, The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide, *Journal of the American Ceramic Society.* 67 (2006) C-13-C-14. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19158.x.
- [146] C. Cheng, Kolan.M. Reddy, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides, *Journal of the European Ceramic Society.* 37 (2017) 4514–4523. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.017.
- [147] F. Réjasse, M. Georges, N. Pradeilles, G. Antou, A. Maître, Influence of chemical composition on mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide monoliths, *Journal of the American Ceramic Society.* 101 (2018) 3767–3772. doi:10.1111/jace.15707.
- [148] K.Y. Xie, V. Domnich, L. Farbaniec, B. Chen, K. Kuwelkar, L. Ma, J.W. McCauley, R.A. Haber, K.T. Ramesh, M. Chen, K.J. Hemker, Microstructural characterization of boron-rich boron carbide, *Acta Materialia.* 136 (2017) 202–214. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.063.
- [149] Y. Arita, Y. Nishi, M. Amaya, T. Matsui, Isotope effects on thermal diffusivity of boron carbide, *Thermochim Acta.* 352–353 (2000) 39–42. doi:10.1016/S0040-6031(99)00434-7.
- [150] B. Nait-Ali, Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective., Thèse de l'Université de Limoges, 2005.
- [151] T. Matsui, Y. Arita, K. Naito, H. Imai, High temperature heat capacities and electrical conductivities of boron carbides, *Journal of Nuclear Materials.* 186 (1991) 7–12.

- [152] 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, *Journal of Materials Processing Technology*. 246 (2017) 93–101. doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.03.004.
- [153] 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, *Journal of Materials Processing Technology*. 213 (2013) 1327–1336.
- [154] M. Bouchacourt, Etudes sur la phase carbure de bore. Corrélations propriétés-composition., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1982.
- [155] C. Manière, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, K. Afanga, C. Estournès, Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 741–748. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.033.
- [156] T. Vanherck, G. Jean, M. Gonon, J. Lobry, F. Cambier, Spark Plasma Sintering: homogenization of the compact temperature field for non conductive materials, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 12 (2015) E1–E12. doi:10.1111/ijac.12187.
- [157] G. Antou, P. Guyot, N. Pradeilles, M. Vandenhende, A. Maître, Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina, *J Mater Sci*. 50 (2015) 2327–2336. doi:10.1007/s10853-014-8804-0.
- [158] 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.
- [159] P. Guyot, G. Antou, N. Pradeilles, A. Weibel, M. Vandenhende, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès, A. Maître, Hot pressing and spark plasma sintering of alumina: Discussion about an analytical modelling used for sintering mechanism determination, *Scripta Materialia*. 84–85 (2014) 35–38. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.04.013.
- [160] 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, *Ceramics International*. 44 (2018) 3571–3579. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.061.
- [161] G. Bernard-Granger, C. Guizard, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, *Acta Materialia*. 55 (2007) 3493–3504. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.048.
- [162] B.M. Moshtaghoun, D.G. García, A.D. Rodríguez, High-temperature deformation of fully-dense fine-grained boron carbide ceramics: Experimental facts and modeling, *Materials & Design*. 88 (2015) 287–293. doi:10.1016/j.matdes.2015.08.134.
- [163] E. Olevsky, L. Froyen, Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials, *Scripta Materialia*. 55 (2006) 1175–1178. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.07.009.
- [164] R.J. Green, A plasticity theory for porous solids, *International Journal of Mechanical Sciences*. 14 (1972) 215–224. doi:10.1016/0020-7403(72)90063-X.
- [165] H. Kuhn, Deformation characteristics and plasticity theory of sintered powder materials, *Int. J. Powder Metall*. 7 (1971) 15–26.

- [166] M. Bouchacourt, F. Thevenot, The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase $B_4C-B_{10.5}C$, *Journal of Materials Science*. 20 (1985) 1237–1247. doi:10.1007/BF01026319.
- [167] AFNOR. Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante - Partie 1 : Détermination de la résistance en flexion. NF EN 843-1, (2007).
- [168] P. Boch, Propriétés et applications des céramiques, HERMES Science Europe Ltd, 2001.
- [169] AFNOR. NF EN ISO 23146. Céramiques techniques - Méthodes d'essai pour la détermination de la ténacité à la rupture des céramiques monolithiques - Méthode sur éprouvette à entaille en V sur une seule face (Méthode SEVNB), (2016).
- [170] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, High strength B_4C-TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) 1123–1130. doi:10.1016/S0955-2219(02)00274-1.
- [171] O. Vasykiv, D. Demirskyi, P. Badica, T. Nishimura, A.I.Y. Tok, Y. Sakka, H. Borodianska, Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide, *Ceramics International*. 42 (2016) 7001–7013. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.088.
- [172] G. De With, High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models, *Journal of Materials Science*. 19 (1984) 457–466. doi:10.1007/BF02403232.
- [173] J. Sun, C. Liu, C. Duan, Effect of Al and TiO_2 on sinterability and mechanical properties of boron carbide, *Materials Science and Engineering: A*. 509 (2009) 89–93. doi:10.1016/j.msea.2009.01.067.
- [174] T.G. Abzianidze, A.M. Eristavi, S.O. Shalamberidze, Strength and Creep in Boron Carbide (B_4C) and Aluminum Dodecaboride ($\alpha-AlB_{12}$), *Journal of Solid State Chemistry*. 154 (2000) 191–193. doi:10.1006/jssc.2000.8834.
- [175] G.A. Gogotsi, Ya.L. Groushevsky, O.B. Dashevskaya, Yu.G. Gogotsi, V.A. Lavrenko, Complex investigation of hot-pressed boron carbide, *Journal of the Less Common Metals*. 117 (1986) 225–230. doi:10.1016/0022-5088(86)90037-8.
- [176] J.J. Swab, J.J. Pittari, W.R. Gamble, Uniaxial tensile strength and fracture analysis of a hot-pressed boron carbide, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 1965–1973. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.031.
- [177] K.A. Schwetz, W. Grellner, The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide, *Journal of the Less Common Metals*. 82 (1981) 37–47. doi:10.1016/0022-5088(81)90195-8.
- [178] L. Vargas-Gonzalez, R.F. Speyer, J. Campbell, Flexural strength, fracture toughness and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 7 (2010) 643–651. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02501.x.
- [179] A. Healey, J. Cotton, S. Maclachlan, P. Smith, J. Yeomans, Understanding the ballistic event: methodology and initial observations, *J Mater Sci*. 52 (2017) 3074–3085. doi:10.1007/s10853-016-0594-0.
- [180] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J Mater Sci*. 41 (2006) 763–777. doi:10.1007/s10853-006-6555-2.

- [181] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, W.E. Lee, High temperature creep of 20 vol%. SiC-HfB₂ UHTCs up to 2000 °C and the effect of La₂O₃ addition, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 47–56. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.028.
- [182] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn, Experimental correlations for high-temperature creep, Presented at the Detroit Materials Engineering Congress of American Society for Metals. (1968).
- [183] W.R. Cannon, T.G. Langdon, Creep of ceramics - Part1: Mechanical characteristics, 18 (1983) 1–50.
- [184] J. Freidel, *Dislocations in Crystals*, Oxford, New York, Pergamon Press, 1964.
- [185] B.M. Moshtaghioun, D.G. García, A.D. Rodríguez, N.P. Padture, High-temperature creep deformation of coarse-grained boron carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 1423–1429. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.001.
- [186] W. Borchert, A.R. Kerler, Kinetic analysis of boron carbide sintering, *Metall.* 29 (1975) 993–1002.
- [187] AFNOR. NF EN 632-2. Céramiques monolithiques - Propriétés générales et texturales. Partie 2 : Détermination de la masse volumique et de la porosité., (1993).
- [188] AFNOR. NF EN 843-4. Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante. Partie 4 : Essais de dureté Vickers, Knoop et Rockwell superficiel., (2005).
- [189] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*. 7 (1992) 1564–1583.
- [190] B. Hay, J.-R. Filtz, J.-C. Batsale, Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash, *Techniques de l'ingénieur*. R2955 V1 (2004).
- [191] J.A. Cape, G.W. Lehman, Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity., *Journal of Applied Physics*. 34 (1987) 1909–2200.

Annexes

Liste des annexes

Annexe 1. Caractérisations structurales et chimiques	175
Annexe 1.1. Distribution granulométrique et morphologique.....	175
Annexe 1.2. Diffraction par rayons X	175
Annexe 1.3. Analyses Raman	176
Annexe 1.4. Analyses chimiques.....	176
Annexe 2. Mesure de densité, protocole de polissage et détermination des tailles de grains	177
Annexe 3. Mesure des propriétés de dureté et d'élasticité	178
Annexe 3.1. Duretés Vickers et Knoop.....	178
Annexe 3.2. Échographies ultrasonores.....	179
Annexe 3.3. Nano-indentation	179
Annexe 4. Mesures de diffusivité thermique.....	180
Annexe 5. Propriétés mécaniques, thermiques et électriques des matériaux utilisés dans le modèle numérique	181

Annexe 1. Caractérisations structurales et chimiques

Annexe 1.1. Distribution granulométrique et morphologique

Les distributions granulométriques des poudres H.C. Starck et Tekna, ont été caractérisées au moyen de deux techniques adaptées à leur plage granulométrique. Il s'agit de la granulométrie laser (Horiba-LA-950V2, Japan) et de la diffusion dynamique de lumière (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, UK) respectivement pour les poudres HD et TK. Dans les deux cas, les poudres ont été mise en solution dans de l'éthanol absolu et dispersées par ultrasons. Les poudres ont également été observées par microscopie électronique à balayage (FEG-SEM Quanta 450, FEI, Thermo Fisher Scientific, USA) et par microscopie électronique en transmission (JEM-2100F, JEOL, Japan), en déposant des gouttes de solution sur les plots d'observation correspondants aux différents microscopes.

Annexe 1.2. Diffraction par rayons X

Afin de caractériser les poudres nanométriques par diffraction des rayons X, les échantillons ont été introduits dans des tubes de Lindemann qui ont ensuite été placés sur le porte-échantillon du montage de diffraction. Le montage utilisé est composé d'un détecteur courbe modèle INEL CPS 120 et permet de recueillir instantanément les données de diffraction sur $120^\circ-2\theta$. En effet, celui-ci possède un compteur de 4000 canaux permettant des analyses rapides. Le compteur courbe a été fixé sur le bâti externe du goniomètre de façon à pouvoir orienter de manière précise l'échantillon par rapport au faisceau incident. Les échantillons n'ont pas été mis en rotation car les poudres utilisées étant nanométriques, il a été considéré que les particules n'avaient pas d'orientation de croissance préférentielle et donc qu'il n'était alors pas utile d'augmenter la statistique de familles de plan en position de Bragg. Les échantillons ont été analysés en moyenne pendant vingt-quatre heures pour obtenir une plus grande précision des diagrammes. La contribution du capillaire a été retirée des diagrammes de diffraction de départ, ce qui permet de réduire le bruit de fond.

Les analyses du lot de poudre submicronique H. C. Starck et des différents frittés ont été réalisées sur un appareil D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un montage $\theta-2\theta$ de type Bragg-Brentano, d'un monochromateur en nickel sélectionnant un rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ et d'un détecteur LYNXEYE XE-T. L'échantillon de poudre est disposé en couche fine sur un porte-échantillon en PVC à l'aide d'une lame de verre, alors que la face polie des massifs est maintenue parallèlement au support. L'acquisition a alors été configurée de 10 à 120° avec une mesure tous les $0,02^\circ$ avec un temps de pause de $0,3$ secondes, pour une durée d'acquisition

totale de 28 minutes. L'identification des pics de diffraction a été réalisée à l'aide du logiciel EVA.

Annexe 1.3. Analyses Raman

Les analyses Raman des poudres et des massifs ont été menées sur la plateforme d'irradiation JANNUS Saclay. Les échantillons sous forme de poudres compactées ou de massifs ont été placés sur une lame en verre puis insérés dans le spectromètre. Leur positionnement est assuré au moyen d'un microscope optique Leica DM2500 (objectif x100). Le spectromètre Raman utilisé est un appareil Renishaw Invia Reflex (UK), équipé du logiciel inVia Wire. Les analyses ont été effectuées en utilisant un laser Nd-YAG d'une longueur d'onde de 532 nm réglé sur une puissance de 5 %, sur une gamme de 100-1800 cm^{-1} .

Annexe 1.4. Analyses chimiques

Une analyse chimique élémentaire des poudres et des massifs (après un broyage grossier des pastilles) a été réalisée par combustion ménagée des matières premières couplée à de la spectrométrie d'absorption (*i.e.* analyse IGA, Instrumental Gas Analysis). Les dosages de carbone ont été opérés à l'aide d'un appareil EMIA-321V (HORIBA, Ltd., Japon) et les dosages d'oxygène et d'hydrogène à partir d'un appareil EMGA-830 (HORIBA, Ltd., Japon).

Annexe 2. Mesure de densité, protocole de polissage et détermination des tailles de grains

Après l'ablation de la fine couche de Papyex[®] résiduelle en fin de frittage à l'aide d'un drap de polissage P120, les pastilles ont été nettoyées au bain d'ultrasons puis séchées en étuve. La densité de chaque massif fritté a été mesurée par pesée hydrostatique, dans l'éthanol pur à 96 %, suivant la norme NF EN 632-2 [187].

Les matériaux sont au préalable découpés perpendiculairement à la hauteur de la pastille à l'aide d'une scie diamantée, afin de caractériser leur microstructure à cœur. Les faces découpées sont pré-polies successivement sous eau à l'aide de draps de polissage (P120, P220, P500, P1200 et P4000), puis polies miroir à l'aide de suspensions diamantées (6 μm , 3 μm et 1 μm).

Afin d'observer la microstructure par microscopie électronique à balayage (FEG-SEM Quanta 450, FEI, Thermo Fisher Scientific, USA et FEG-SEM LEO 1530 VP, Zeiss, Allemagne), l'échantillon a subi au préalable une révélation thermique dans un four graphite sous vide (Narbertherm, Allemagne) afin de révéler les joints de grains [55]. Celui-ci a été adapté en fonction de la température de frittage de chaque matériau, en se plaçant à une température jusqu'à 200 °C en-dessous de la température maximale vue par le matériau, estimée à partir de l'étude de Antou *et al.* [119]. Cette température est alors atteinte en 10 °C/min et maintenue pendant 2 heures, et cette opération est répétée à deux reprises. Les distributions en tailles de grains ont alors été déterminées sur 300 grains au minimum par la mesure du diamètre de Feret, correspondant à la mesure de la plus grande dimension des grains. Cette technique a été choisie de manière à ne pas sous-estimer les tailles de grains mesurées. Les images microscopiques utilisées ont été prises sur différentes zones de la face polie, à l'aide du logiciel de traitement et d'analyse d'image ImageJ. Après calibration de l'échelle microscopique et ajustement du contraste et de la luminosité, le diamètre de chaque grain a été mesuré individuellement.

Annexe 3. Mesure des propriétés de dureté et d'élasticité

Annexe 3.1. Duretés Vickers et Knoop

À l'échelle macroscopique, les valeurs de dureté ont été déterminées à l'aide d'un indenteur Vickers, présentant une géométrie à base carrée, ainsi qu'avec un indenteur Knoop, de forme plus allongée à base rhomboïdale. En effet, si cette première méthode est largement utilisée dans la littérature, la géométrie du second indenteur est plus adaptée aux céramiques fragiles. La dureté des échantillons a été calculée sur une moyenne de 10 indentations au minimum, les essais étant validés selon les préconisations de la norme NF EN 843-4 [188] (sont invalidés notamment les essais présentant de multiples fissures étendues au niveau des pointes, des arrêtes irrégulières ou éclatées, des pores au niveau des pointes). Comme illustré en **Figure A3.1**, il a été difficile d'obtenir un nombre suffisant d'empreintes acceptables selon la norme, *i.e.* sans présenter de multiples fissures étendues aux pointes ou de fissures longeant les arêtes. Au contraire, les empreintes Knoop sont dites de type « métalliques », *i.e.* exemptes de fissures de tailles importantes. Afin de limiter l'endommagement du carbure en cours d'indentation, la charge imposée est de 300 g pendant 30 s.

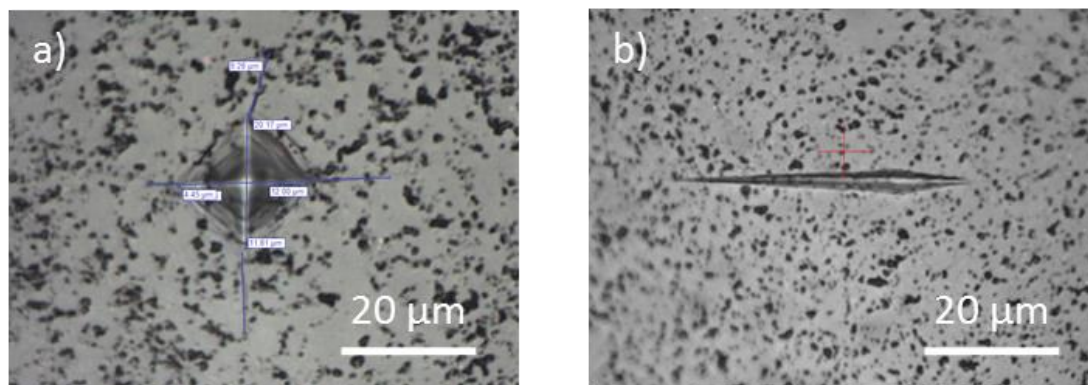


Figure A3.1 : Image par microscopie optique des empreintes Vickers (a) et Knoop (b) sur des céramiques de carbure de bore.

Les indices de dureté Vickers HV_F et Knoop HK_F pour une force appliquée F sont obtenus à partir des équations suivantes [188] :

$$HV_F = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (A3.1)$$

$$HK_F = 14,229 \frac{F}{d^2} \quad (A3.2)$$

avec la force F appliquée, exprimée comme la masse en kg, et d la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte Vickers ou la longueur de la grande diagonale de l'empreinte Knoop, exprimées en mm. Pour obtenir la dureté en MPa, la valeur de F est multipliée par 9,807 N.

Annexe 3.2. Échographies ultrasonores

Les constantes élastiques apparentes (module de Young et module de cisaillement) ont été déterminées par échographie ultrasonore en mode réflexion sur les pastilles frittées, après polissage grossier des faces à l'aide du papier P120. Deux transducteurs de fréquence 10 MHz (WC37-10 and SW37-10, Ultrason, State College, USA) ont été utilisés, l'un pour les ondes longitudinales et l'autre pour les ondes transversales. Les valeurs des constantes élastiques ont été obtenues à partir des équations suivantes :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1\right)} \quad (A3.3)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (A3.4)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (A3.5)$$

avec E le module de Young (GPa), G le module de cisaillement (GPa), ν le coefficient de Poisson (s.u.), V_L et V_T les vitesses longitudinales et transversales (m.s^{-1}), obtenues à partir du temps de propagation des ondes mesuré sur l'oscilloscope et de l'épaisseur des échantillons mesurées au pied à coulisse.

Annexe 3.3. Nano-indentation

À l'échelle granulaire, les propriétés de dureté et d'élasticité ont été mesurées par nano-indentation (Nano-Indenter XP™, MTS Nano-Instruments, USA). Cette technique permet d'accéder à la dureté et au module de Young par un suivi continu de la charge et de la profondeur de pénétration d'un indenteur de type Berkovich. Les valeurs d'élasticité et de dureté ont été estimées selon l'approche d'Oliver et Pharr [189]. Les profondeurs et charges maximales atteintes au cours des mesures sont respectivement de 1000 nm et environ 400 mN. La plage de profondeur considérée pour les valeurs de module de Young et de dureté est de 200-300 nm. Pour ces faibles profondeurs d'indentation, on peut considérer que la réponse mécanique observée correspond majoritairement à la réponse intrinsèque du carbure de bore et, que l'effet des joints de grains est mineur. Les valeurs de coefficient de Poisson considérées pour le calcul du module de Young intrinsèque sont issues des mesures des constantes d'élasticité par échographie ultrasonore. Pour chaque échantillon, les résultats correspondent à la moyenne de 30 indentations au minimum.

Annexe 4. Mesures de diffusivité thermique

Les mesures de diffusivités thermiques ont été effectuées par la méthode flash. Une impulsion de chaleur de courte durée est appliquée sur l'une des faces de l'échantillon, et l'évolution temporelle de la température au niveau de la face opposée permet de remonter à la diffusivité thermique au moyen de modèles analytiques [190].

L'équipement utilisé est une machine LFA 427 de Netzsch, équipée d'un laser Nd :YAG et d'un détecteur infrarouge InSb. Un four en graphite permet d'atteindre des températures jusqu'à 1800 °C. Les échantillons sous forme de disques de 10 mm de diamètre ont été placés au sein de la chambre à l'aide de supports en graphite et un flux d'hélium a été appliqué tout au long des essais. Après une première mesure à 25 °C, deux paliers à 50 °C puis 100 °C ont été atteints en 2 °C.min⁻¹, puis des mesures ont été réalisées tous les 100 °C avec des vitesses de chauffes de 5 °C.min⁻¹ entre chaque palier. Trois mesures par palier de température ont été réalisées.

Les thermogrammes obtenus ont ensuite été comparés par le logiciel LFA Analyse au modèle thermocinétique de Cape Lehman [191], qui prend en compte la durée et la forme du pic d'impulsion, afin d'en déduire la valeur de diffusivité. Pour chaque température, les valeurs présentées sont une moyenne sur les trois essais.

Annexe 5. Propriétés mécaniques, thermiques et électriques des matériaux utilisés dans le modèle numérique

Avec ρ la valeur masse volumique, T la température en K

Carbure de bore

Propriété	Expression ou valeur	Source
Coefficient de Poisson (sans unité)	0,19	Mesure expérimentale
Énergie d'activation de la poudre HD (kJ.mol ⁻¹)	916	
Module de Young (GPa)	$460 \times \frac{\rho}{1 + 2,999(1 - \rho)}$	Interpolations à partir de Thévenot [15]
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	$3,016 \cdot 10^{-6} + 4,30 \cdot 10^{-9} \times (T - 273)$ $-9,18 \cdot 10^{-13} \times (T - 273)^2$	
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	$\rho/\rho_0 \times \begin{bmatrix} -463,6 + 6,678 \times T \\ -6,890 \cdot 10^{-3} \times T^2 \\ +3,578 \cdot 10^{-6} \times T^3 \\ -8,791 \cdot 10^{-10} \times T^4 \\ +8,222 \cdot 10^{-14} \times T^5 \end{bmatrix}$	
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	$2,8114 \cdot 10^3 \times \ln(T) - 1,6055 \cdot 10^4$	
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\exp\left(-1,5 * \frac{1 - \rho/\rho_0}{\rho/\rho_0}\right)$ $\times (4,8746 \cdot 10^{-6} \times T^2 - 2,1839 \cdot 10^{-2} \times T + 37,842)$	

Feuillet de Papyex – grade N998

Propriété	Expression ou valeur	Source
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Plan : 140-160 Épaisseur : 4-6	Documentation fournisseur
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Plan/Épaisseur : 711	
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	Plan : 100000 Épaisseur : 1666	
Masse volumique (kg.m ⁻³)	Plan/Épaisseur : 1120	
Coefficient d'émissivité (-)	Plan/Épaisseur : 0,8	

Graphite - grade 2333

Propriété	Expression ou valeur	Source
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	$-34,27 + 2,72 \times T - 9,6.10^{-4} \times T^2$	Wolff [124]
Résistivité électrique (Ω.m)	$5,81004340.10^{-16} \times T^3 + 1,29101557.10^{-12} \times T^2$ $- 9,17654490.10^{-9} \times T + 1,84024743.10^{-5}$	
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$-6,13233037.10^{-9} \times T^3 + 3,74876934.10^{-5} \times T^2$ $- 8,55642194.10^{-2} \times T + 100,052056$	
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1860	
Module de Young (GPa)	180	
Nombre de Poisson	0,262	
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	$6,0.10^{-6}$	

Feutre - grade RVG 2000

Propriété	Expression ou valeur	Source
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Si T < 1273 K : $2,00287916.10^{-7} \times T^2 - 1,90654633.10^{-4} \times T$ $+ 0,141867898$ Si T > 1273 K : 0,217	Wolff [124]
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Si T < 1673 K : $0,69782609 \times T + 507,53695652$ Si T > 1673 K : 1675	
Masse volumique (kg.m ⁻³)	88,0	
Coefficient d'émissivité (-)	0,99	Documentation fournisseur

Inconel

Propriété	Expression ou valeur	Source
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$10,09 + 1,57. 10^{-2} \times T$	Pavia [153]
Conductivité électrique (S.m^{-1})	$(9,82. 10^{-7} + 1,6e. 10^{-10} \times T)$	
Capacité thermique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$344 + 2,50. 10^{-1}e \times T^2$	
Masse volumique (kg.m^{-3})	8430	

Acier 316L

Propriété	Expression ou valeur	Source
Conductivité électrique (S.m^{-1})	16	Données AK Steel
Capacité thermique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	500	
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	16	
Masse volumique (kg.m^{-3})	7990	

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

Cette étude a pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux de carbure de bore utilisés en tant qu'absorbants neutroniques en réacteurs à neutrons rapides. La stratégie adoptée vise l'affinement de la microstructure des matériaux afin de limiter le phénomène de déformation anisotropique des grains sous irradiation qui est responsable de la dégradation des pastilles en fonctionnement. Deux nuances de matériaux ont été élaborées par le procédé SPS avec des microstructures submicroniques et nanométriques, permettant une diminution des tailles de grains par rapport au matériau de référence historiquement utilisé par le CEA. Les matériaux SPS ainsi que le matériau de référence ont été caractérisés et comparés du point de vue chimique, mécanique et thermique. Ce second volet de l'étude a permis de sélectionner le matériau SPS submicronique et d'approfondir les caractérisations en matière de résistance à la rupture et de tenue aux chocs thermiques. Il a ainsi été montré un gain de performance par rapport au matériau de référence. D'autre part, le comportement au fluage à haute température du matériau SPS a été évalué et les mécanismes de déformation associés identifiés. Par ailleurs, la fabrication des pastilles d'absorbant nécessitant un accroissement du rapport hauteur sur diamètre par rapport aux pastilles SPS classiques, un modèle numérique a été développé. L'acquisition des différentes données du procédé nécessaire à cette modélisation a reposé sur une instrumentation spécifique aux mesures thermiques et électriques. D'autre part, les paramètres de densification du matériau SPS ont été déterminés à partir d'un modèle d'écoulement visqueux non linéaire. Les phénomènes thermiques, électriques et mécaniques décrits par le modèle ont alors été validés par la confrontation au suivi expérimental du retrait d'un échantillon de carbure de bore.

Mots-clés : carbure de bore, Spark Plasma Sintering, stœchiométrie, propriétés mécaniques, fluage, modélisation numérique

Spark Plasma Sintering of boron carbide ceramics: numerical modeling of process and optimization of nano,micro-structures to enhance absorber materials behavior in fast neutron reactors

This study aims at developing new boron carbide materials, used as neutron absorbers for fast neutron reactors. The defined strategy is to refine the microstructure to limit the anisotropic swelling of grains under irradiation, responsible for the premature deterioration of pellets. To this end, submicronic and nanometric powders were densified by Spark Plasma Sintering. Two materials were elaborated by Spark Plasma Sintering with submicronic or nanometric microstructures, allowing a reduction in grain sizes compared to the reference material historically used in fast reactors by the CEA. SPS and reference materials were characterized and compared in terms of chemical composition, mechanical and thermal properties. This study led to the selection of the submicronic material and to further investigation regarding flexural strength and thermal shock resistance. The performance was improved compared to the reference. Moreover, the creep behavior at high temperature was characterized and creep parameters were identified. Furthermore, the production of absorbent pellets require to increase the height/diameter ratio compared to classical SPS pellets. Process data necessary for this modeling were obtained using specific thermal and electrical measurements. In addition, the densification parameters of the SPS material were determined from a nonlinear viscous flow model. The thermal, electrical and mechanical phenomena numerically described were then validated by confrontation with experimental monitoring of boron carbide sintering.

Keywords: boron carbide, Spark Plasma Sintering, stoichiometry, mechanical properties, creep, numerical modeling

