



HAL
open science

Frittage de carbure de bore nano-,microstructure par Spark Plasma sintering influence des matieres premieres sur le frittage et les proprietes mecaniques

L. Roumiguier, M. Stubner, N. Pradeilles, A. Jankowiak, G. Antou, A. Maitre

► To cite this version:

L. Roumiguier, M. Stubner, N. Pradeilles, A. Jankowiak, G. Antou, et al.. Frittage de carbure de bore nano-,microstructure par Spark Plasma sintering influence des matieres premieres sur le frittage et les proprietes mecaniques. Journees Annuelles du Groupe Francais de la Ceramique (GFC - 2017), Mar 2017, Rennes, France. cea-02434034

HAL Id: cea-02434034

<https://cea.hal.science/cea-02434034v1>

Submitted on 9 Jan 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.

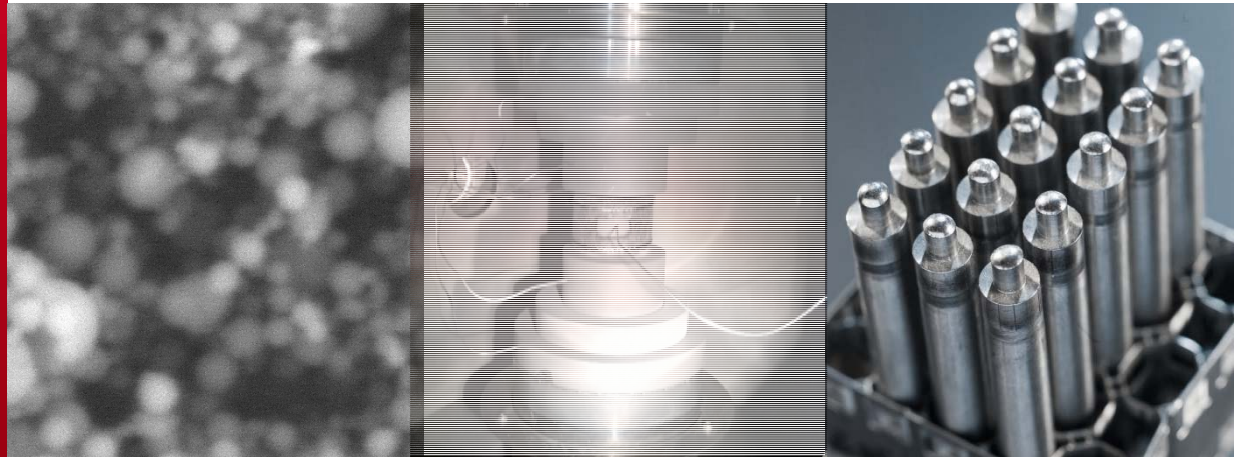
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



FRITTAGE DE CARBURE DE BORE NANO-,MICROSTRUCTURÉ PAR SPARK PLASMA SINTERING

INFLUENCE DES MATIÈRES PREMIÈRES SUR LE FRITTAGE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES



Léna ROUMIGUIER^{1,2}, Mathilde STÜBNER¹, Nicolas PRADEILLES², Aurélien JANKOWIAK¹, Guy ANTOU², Alexandre MAITRE²

¹ DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

² Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface - SPCTS, UMR CNRS 7315, LIMOGES, France

www.cea.fr

GFC Rennes | Léna Roumiguier

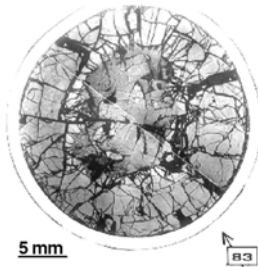


XX MARS 2017

Contexte

Carbure de bore : céramique incontournable en réacteur (RNR)

→ propriété d'absorption de l'isotope 10 du bore



Coupe d'un crayon absorbant irradié dans le réacteur Phénix [2]

Auparavant :

- Frittée par hot pressing à partir de poudre micrométrique
- Contraintes (rétention d'hélium sous irradiation et fort gradient en température)

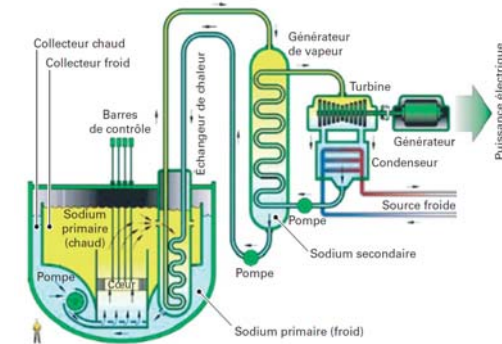


Schéma du réacteur d'ASTRID [1]

Besoin : améliorer le comportement thermomécanique des pastilles sous **gradient thermique** et sous **irradiation** dans le temps

[1] Carré, F., Renault, C., 2007. Réacteurs nucléaires du futur. Ed. Techniques Ingénieur.

[2] D. Gosset, Neutron absorber materials, in: Handb. Nucl. Eng., Cacuci, Dan Gabriel (Ed.), 2010.

Objectif

Réalisation de pièces de forme avec :

- Propriétés thermomécaniques améliorées
- Dimensions représentatives pour réacteurs de 4ème génération (pastille cylindrique avec rapport hauteur/diamètre $\geq 1,2$)

Axes de recherche

❖ Choix de la poudre de carbure de bore :

- trois poudres nanométriques disponibles industriellement
- une poudre sub-micrométrique

→ **Caractérisations physico-chimiques**

❖ Consolidation des pastilles : comportement au frittage Spark Plasma Sintering

→ **Caractérisation de la microstructure**

→ **Caractérisations mécaniques**



Caractérisation des poudres disponibles industriellement

| | |
|---------------------------------|------|
| Caractérisations structurales | P.06 |
| Caractérisations morphologiques | P.08 |
| Analyse chimique | P.09 |

Densification et caractérisation de massifs

| | |
|--|------|
| Frittage SPS des poudres pré-sélectionnées | P.11 |
| Propriétés mécaniques des massifs frittés | P.12 |

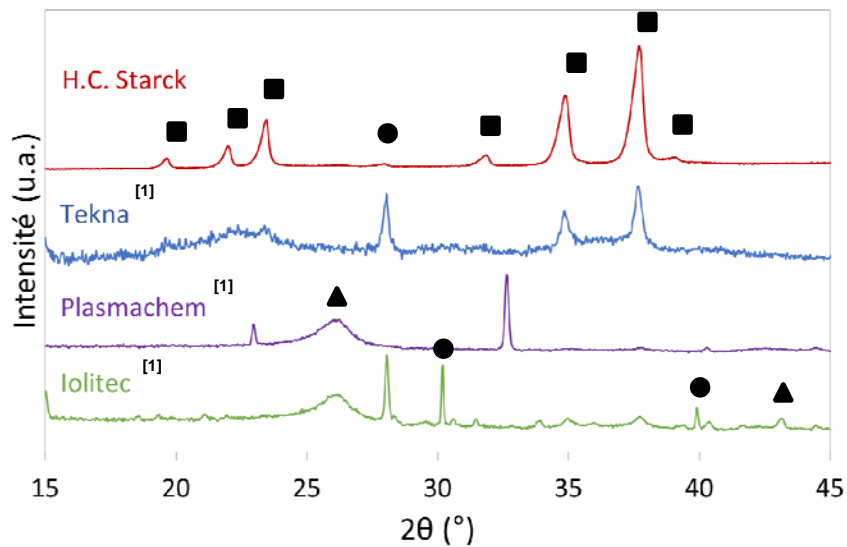
Bilan

| | |
|-----------------------------|------|
| Conclusions et perspectives | P.15 |
|-----------------------------|------|



CARACTÉRISATION DES POUDRES DISPONIBLES INDUSTRIELLEMENT

Analyses par diffraction des rayons X

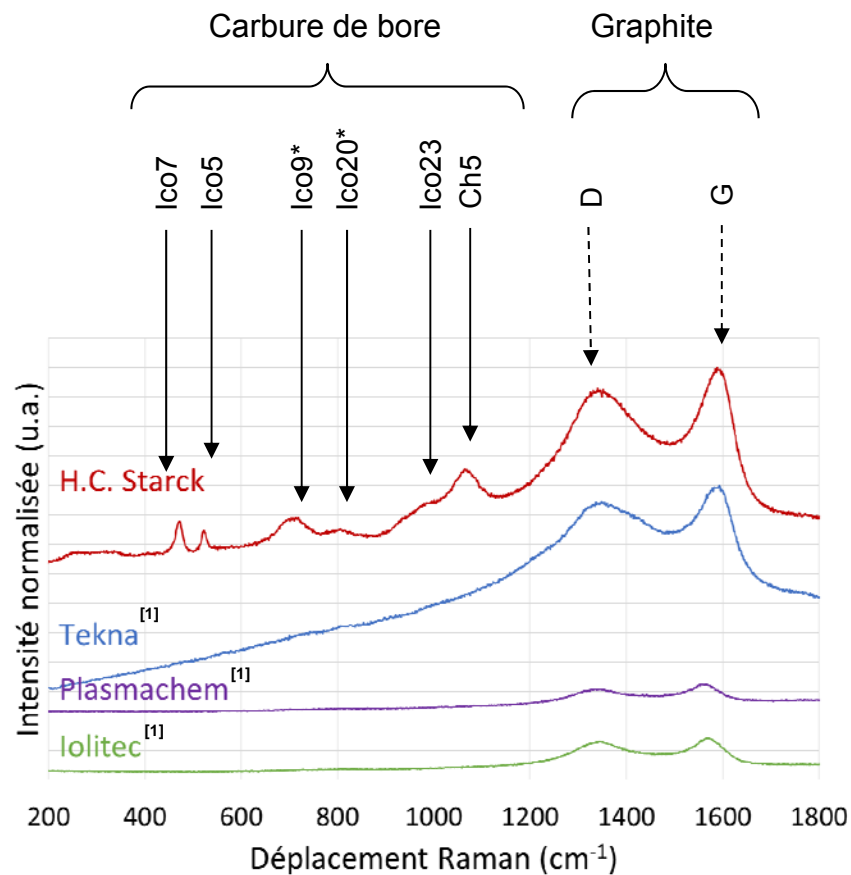


- B₄C JCPDS 01-075-0424
- B(OH)₃ JCPDS 00-030-0199
- ▲ C graphite JCPDS 01-075-0424

Comparaison poudres différents fournisseurs

- H.C. Starck et Tekna : carbure de bore à l'état cristallisé
- Plasmachem et lolitec : peu de carbure de bore, phases secondaires

Analyses Raman



| Nom | Déplacement des atomes [2] |
|-------|---|
| Ico5 | Libration X et Y de l'icosaèdre |
| Ico7 | Translation selon X et Y des liaisons inter-icosaèdres (pseudo-rotation de la chaîne) |
| Ico9 | Translation selon Z des triangles équatoriaux en antiphase |
| Ico20 | Étirement en phase des liaisons intra-icosaèdres |
| Ico23 | Élongation antisymétrique inter-icosaèdres polaire-polaire |
| Ch5 | Allongement symétrique de la chaîne selon l'axe Z |

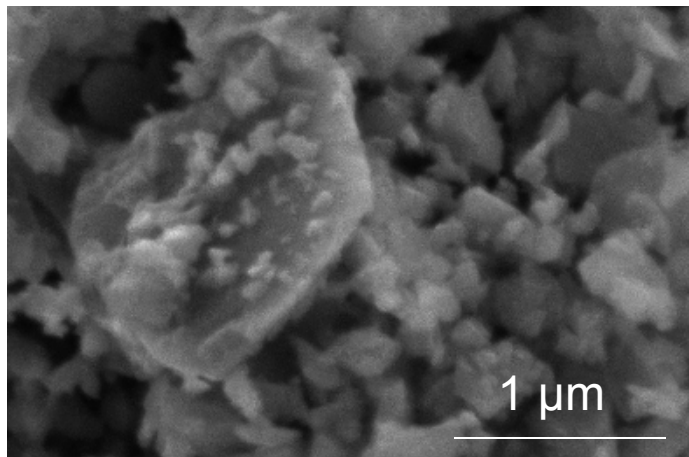
- Poudres nanométriques : écrasement des pics dû au fort taux de carbone libre
- **Élimination des poudres lolitec et Plasmachem au vu de leur composition chimique**

[1] Stübner, M., 2016. *Élaboration et caractérisation de B4C fritté par SPS à partir de poudres nanométriques disponibles industriellement.* Stage de master au CEA Saclay

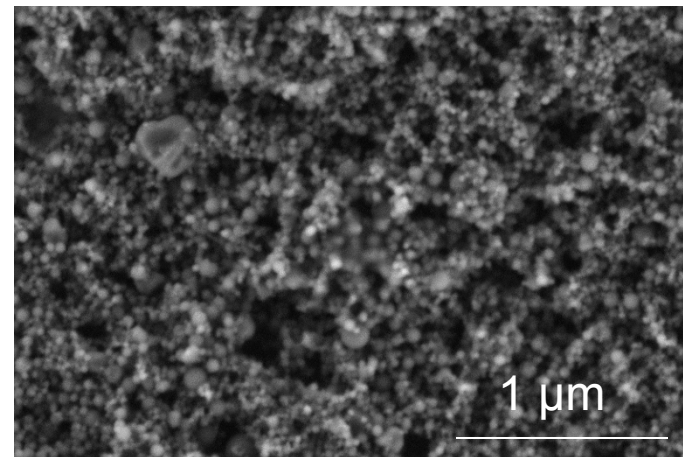
[2] Jay, A., 2015, *Conception in silico d'une nouvelle phase de carbure de bore.* Thèse à l'École Polytechnique, Université Paris-Saclay.

Granulométrie et observations microscopiques

| Poudre | Granulométrie (en nm) | | | Observations microscopiques |
|-------------|-----------------------|-------|-------|---|
| | D[90] | D[50] | D[10] | |
| H.C. Starck | 5000 | 800 | 260 | Formes différentes, grains angulaires |
| Tekna | 334 | 170 | 96,7 | Particules sphériques La plupart < 50 nm, quelques grains plus gros jusqu'à 170 nm |



Poudre H. C. Starck



Poudre Tekna

| Poudre | m% O | m% N | m% H | m% C | |
|--------------|---------------|---------------|---------------|------|----|
| H. C. Starck | 2,514 ± 0,066 | 0,232 ± 0,011 | 0,190 ± 0,004 | XX | XX |
| Tekna | 6,020 ± 0,163 | 0,226 ± 0,010 | 0,346 ± 0,008 | XX | XX |

Incertitudes de mesure :

- %O : 0,071
- %N : 0,076
- %H : 0,043
- %C : XXX

Appareils de mesure :

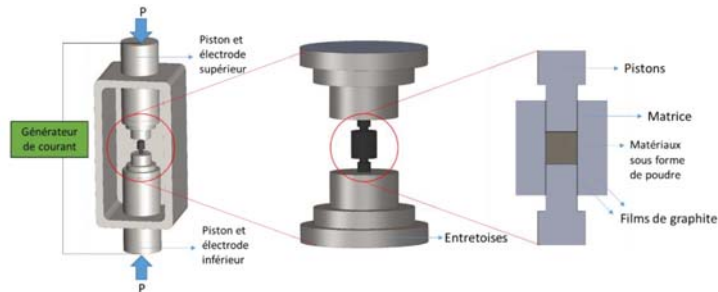
- O, N, H :
- C :

- Conclusion sur le taux de C
- Poudre Tekna très oxydée (pot accidentellement ouvert à l'air)



DENSIFICATION ET CARACTÉRISATION DE MASSIFS

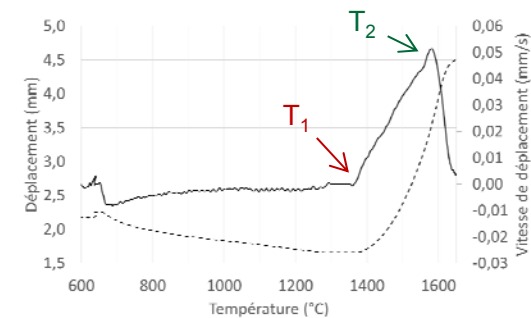
Frittage par Spark Plasma Sintering



→ Limitation du grossissement des grains dans des conditions optimisées

Poudre H.C. Starck ($m \approx 4$ g) - 1650 °C, 5 min, 75 MPa

- Initiation du frittage T_1 : 1360 °C
- Frittage optimal T_2 : 1580 °C
- Porosité relative > 99%



Poudre Tekna ($m \approx 2,8$ g) - 1500 °C, 5 min, 75 MPa

- Initiation du frittage T_1 : 1200 °C
- Frittage optimal T_2 : 1420 °C
- Porosité relative à déterminer

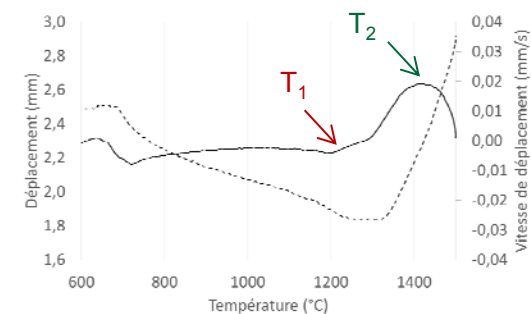


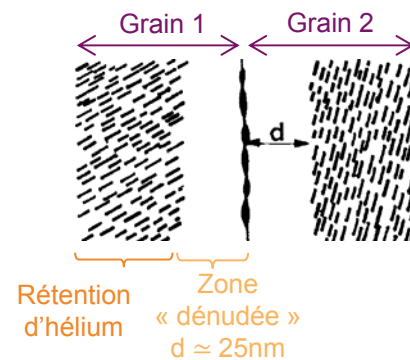
Photo MEB
microstructure

Photo MEB
microstructure

| | | |
|---|--------------|-------|
| Caractérisations | H. C. Starck | Tekna |
| Nano-indentation | | |
| Microdureté | | |
| Constante d'élasticité dans le plan de pressage | | |
| Taille des grains | | |

➤ Conclusions

- Discussion propriétés mécaniques : faire un lien entre les différentes caractérisations, les différences, ce qu'on attend, contextualiser
- Discussion par rapport à la bibliographie : Répartition de l'hélium dans le matériau, comment se fracture la pastille



Publication
Zuppiroli à citer



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

- Sélection de deux poudres au vu de leur composition chimique
Tekna (nanométrique) et H. C. Starck (sub-micrométrique)
- Essais de frittage SPS
 - Détermination des températures optimales de frittage
 - Conclusions sur les propriétés mécaniques des frittés

Perspectives

- Essais de frittage SPS
 - Évolution de la taille des grains en fonction du temps de palier
 - Détermination des paramètres de densification
- Simulation numérique du procédé SPS
 - Confrontation avec les données expérimentales
 - Intégration des processus de densification/grossissement granulaire du B_4C



lena.roumiguier@unilim.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 34 28 | F. +33 (0)1 69 08 82 52

Direction : DEN
Département : DMN
Service : SRMA

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019