

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux céramique et traitements de surface

présentée et soutenue par

Mathias GEORGES

le 15 décembre 2016

**Approche du frittage SPS de céramiques fines de carbure de bore :
rôle des poudres initiales et de la mise en forme**

Thèse dirigée par Alexandre Maître, co-dirigée par Guy Antou,
et co-encadrée par Nicolas Pradeilles

JURY :

Présidente

M. Nathalie Moncoffre, Directeur de recherche CNRS, Université de Lyon, IPNL

Rapporteurs

M. Frédéric Bernard, Professeur, Université de Bourgogne, ICB

M. Sébastien Mercier, Professeur, Université de Lorraine, LEM3

Examineurs

M. François Barthelemy, Ingénieur, DGA Bourge

M. Grégory Etchegoyen, Docteur, Directeur du CTTC

M. Nicolas Pradeilles, Maître de Conférences, Université de Limoges, SPCTS (co-encadrant)

M. Guy Antou, Maître de Conférences-HDR, Université de Limoges, SPCTS (co-directeur de thèse)

M. Alexandre Maître, Professeur, Université de Limoges, SPCTS (directeur de thèse)

A maman, partie trop tôt pour voir le fruit de son travail

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Alexandre Maître, pour sa confiance et ses précieux conseils.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes deux encadrants Guy Antou et Nicolas Pradeilles pour leurs disponibilités, leurs critiques qui m'ont permis de mener cette thèse à bien.

Je tiens à remercier aussi Monsieur François Barthelemy, Ingénieur à la DGA, pour son implication dans ces travaux. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour ses encouragements.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Frédéric Bernard, Professeur à l'Université de Bourgogne, et à Monsieur Sébastien Mercier, Professeur à l'Université de Lorraine, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie également Madame Nathalie Moncoffre, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Lyon, et Monsieur Grégory Etchegoyen, Docteur et Directeur du CTTC, pour leurs investissements dans cette étude et pour avoir participé au jury de soutenance.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon bureau, Daniel Ohin, et Loïck Bonnet pour m'avoir supporté et encouragé pendant ses trois ans et plus particulièrement pendant cette phase de rédaction.

Enfin, un merci tout particulier à ma compagne et à ma famille pour leur soutien constant durant toutes ces années.

Sommaire

Introduction	1
1 Synthèse bibliographique	5
1.1 Le carbure de bore	7
1.1.1 Diagramme de phases.....	7
1.1.2 Structure cristalline idéale du carbure de bore	7
1.1.3 Position des atomes de bore et de carbone en fonction de la stœchiométrie	10
1.2 Synthèse du carbure de bore	14
1.2.1 Synthèse par carboréduction	14
1.2.2 Synthèse par magnésiothermie.....	16
1.3 Le frittage naturel et HP du carbure de bore	17
1.3.1 Définition et généralités sur le frittage.....	17
1.3.2 Mécanismes de transport de la matière	19
1.3.3 Le frittage de B ₄ C par frittage naturel et Hot Pressing (HP).....	20
1.4 Le frittage de B ₄ C par Spark Plasma Sintering (SPS).....	22
1.4.1 Le procédé SPS	22
1.4.2 Effets spécifiques présumés en frittage SPS	23
1.4.3 Le frittage du carbure de bore par SPS	25
1.5 Simulation numérique multi-physique du procédé SPS	30
1.5.1 Couplage électro-thermique	31
1.5.2 Couplage thermo-mécanique.....	35
1.6 Conclusion	37
2 Modélisation du procédé SPS - approches expérimentale et numérique	41
2.1 Instrumentation de la machine SPS	42
2.1.1 Dispositif de frittage SPS utilisé et géométrie de l'outillage	42
2.1.2 Développement d'une instrumentation électrique et thermique spécifique	43
2.1.3 Caractéristiques de fonctionnement de la source de courant pulsé	46
2.2 Modélisation numérique électro-thermique.....	53
2.2.1 Propriétés des matériaux présents dans l'enceinte SPS	53
2.2.2 Système d'équations différentielles	55
2.2.3 Conditions aux limites.....	56
2.2.4 Effet du courant pulsé sur la cinétique de chauffage	59

2.3	Application du modèle au carbure de bore	63
2.4	Changement d'échelle et application du modèle électrothermique.....	67
2.5	Conclusion.....	71
3	Frittage SPS du carbure de bore.....	73
3.1	Caractérisations des poudres de carbure de bore.....	73
3.1.1	Caractérisations structurales.....	73
3.1.2	Caractérisations morphologiques	75
3.1.3	Analyse chimique.....	78
3.1.4	Résumé des analyses des lots de poudres de carbure de bore.....	79
3.2	Frittage du carbure de bore par SPS	80
3.2.1	Protocole expérimental.....	80
3.2.2	Evolution de la densité	81
3.2.3	Evolution de la composition au cours du frittage.....	84
3.3	Evolution de la taille des grains en fonction de la densité.....	90
3.4	Identification des mécanismes de densification	93
3.4.1	Modèle de comportement d'Olevsky	93
3.4.2	Méthode de détermination des paramètres de densification	94
3.4.3	Résultats et discussion.....	96
3.5	Conclusion.....	102
4	Rôle de la mise en forme sur le frittage SPS du carbure de bore.....	105
3.1.	Formulation des suspensions : sélection des solvants	105
3.1.1.	Bibliographie sur la mise en suspension d'une poudre de carbure de bore	106
3.1.2.	Bibliographie sur la mise en suspension du carbure de silicium.....	109
3.1.3.	Solvants sélectionnés.....	110
3.2.	Résultats des essais de préparation de suspensions à partir de la poudre commerciale HC Starck de carbure de bore	113
3.2.1.	Evaluation de la stabilité temporelle	113
3.2.2.	Evaluation de la stabilité temporelle par granulométrie laser	115
3.2.3.	Analyse morphologique	117
3.3.	Mise en forme de crus	118
3.3.1.	Coulage sur support poreux.....	118
3.3.2.	Distribution en taille des pores.....	120
3.4.	Caractéristiques microstructurale et mécanique des pièces frittées par SPS.....	122
3.4.1.	Adaptation du cycle thermomécanique de frittage.....	122

3.4.2.	Effet du mode de mise en forme sur la microstructure	123
3.4.3.	Effet du mode de mise en forme sur les propriétés mécaniques des frittés SPS	125
3.5.	Conclusion	126
5	Conclusions	129
6	Annexes	133
6.1	Analyses IGA et GDMS	133
6.2	Poussée d'Archimède	133
6.3	Protocole de polissage	134
6.4	Détermination de la taille des grains	135
7	Bibliographie	139

Introduction

Le carbure de bore est une céramique mondialement connue pour ses bonnes propriétés physiques (*e.g.* propriétés mécaniques et capacité à absorber les neutrons). En effet, les céramiques à base de carbure de bore présentent des valeurs de dureté élevées (de l'ordre de 30 GPa) et une forte incompressibilité. De plus, ces céramiques sont constituées de 80% d'atomes de bore, or l'isotope ^{10}B est connu pour être un très bon absorbeur de neutrons rapides. Ainsi, à la vue de ces propriétés et de leur faible densité ($2,52 \text{ g.cm}^{-3}$), les céramiques de carbure de bore sont envisagées comme matériau pour le blindage léger et comme constituant des barres de contrôle dans les futurs réacteurs de quatrième génération. D'autres applications, plus anciennes, concernent l'emploi de céramiques à base de carbure de bore dans le secteur de la découpe de matériaux ou des abrasifs du fait de leur bonne résistance à l'usure par frottement.

Afin de répondre à ces différentes applications, l'obtention de céramiques à base de carbure de bore totalement densifiées est requise. Néanmoins, les approches classiques de consolidation d'un matériau pulvérulent par frittage naturel ou frittage sous charge uniaxiale (ou Hot Pressing) ne permettent pas d'obtenir des céramiques denses avec un bon contrôle de la microstructure (*i.e.* taille de grains, nature et fraction volumique de phases secondaires résiduelles). Dans ce contexte, le recours à des additifs de frittage a été souvent pratiqué pour atteindre les valeurs de densité relative les plus élevées. Toutefois, cette alternative présente l'inconvénient d'introduire souvent des phases secondaires dont les performances mécaniques sont généralement bien inférieures à celles de la matrice en carbure de bore. Au final, ces phases constituent des zones d'altération des propriétés mécaniques des céramiques de B_4C .

Devant ce constat, l'utilisation du procédé de frittage SPS (ou Spark Plasma Sintering) s'est avérée prometteuse. En effet, ce procédé original couple un chauffage par effet Joule généré par un courant pulsé de forte intensité, et l'application d'une contrainte uniaxiale. Cette méthode interne de chauffage permet d'atteindre des vitesses de montée en température pouvant aller jusqu'à $1000 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Ainsi, ce procédé permet le frittage de matériaux réfractaires tout en limitant le temps de traitement thermique et en assurant ainsi un meilleur contrôle de la microstructure des frittés. Compte-tenu de son fort potentiel, le procédé SPS a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans la littérature notamment afin de mieux saisir d'une part, la distribution des propriétés thermophysiques (*e.g.* température, densité de courant) dans

l'enceinte de frittage SPS par le biais de simulations numériques et, d'autre part, les mécanismes de densification mis en jeu. Néanmoins, peu de travaux concernent ces deux aspects pour le frittage SPS de céramiques à base de carbure de bore. Ainsi, le développement d'un modèle de simulation électro-thermique du frittage SPS, utilisant des mesures fines des caractéristiques du générateur du dispositif SPS, a été réalisé au cours de cette étude.

De plus, dans le cadre de ce travail, l'accent a été mis sur la réalisation de céramiques denses de carbure de bore par frittage SPS sans utilisation d'additif, de manière à plus facilement corréler les propriétés mécaniques avec les caractéristiques microstructurales des frittés et interpréter leurs mécanismes de densification. L'un des points sensibles du procédé de fabrication de céramiques à base de carbure de bore est l'approvisionnement en matières premières et la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques (*e.g.* concentration en impuretés, granulométrie) d'un lot à un autre. En effet, ce choix des matières premières est critique pour atteindre et garantir les performances mécaniques de céramiques en carbure de bore. Ainsi, la comparaison du comportement au frittage SPS de différents lots commerciaux de poudres de carbure de bore de taille moyenne sub-micrométrique a été étudiée et a constitué une partie importante de ce travail. Enfin, l'étape de mise en forme des céramiques de carbure de bore a été plus spécifiquement étudiée dans le but d'améliorer leur réactivité au cours du traitement de frittage SPS.

Fort de ces constats, ce mémoire de thèse sera composé de quatre chapitres :

- i. Le premier chapitre présente les propriétés physico-chimiques du carbure de bore, sa structure cristallographique, ainsi que les méthodes de synthèse utilisées pour produire une poudre de carbure de bore. Une revue bibliographique des principaux résultats obtenus pour le frittage conventionnel ou non conventionnel du carbure de bore sera menée dans une deuxième phase. Pour finir, les travaux sur le développement de modèles de simulation numérique du procédé SPS seront synthétisés.
- ii. La seconde partie de ce mémoire porte sur le développement d'un modèle de simulation numérique par éléments finis utilisant le logiciel commercial COMSOL Multiphysics®. L'établissement de ce modèle électrothermique sera appuyé par des mesures fines des propriétés du générateur de courant pulsé utilisé lors des essais de frittage SPS ainsi que par des mesures radiales de température au sein de l'outillage et des échantillons.
- iii. Le troisième chapitre du mémoire traite de la densification de poudres de carbure de bore par le procédé SPS. Tout d'abord, une étude sur deux lots de poudres de carbure de bore

provenant du même fournisseur, H.C Starck et de même référence HD 20, a été réalisée. Suite à cette étude, une optimisation du cycle de frittage SPS a été menée afin d'obtenir des céramiques présentant des densités relatives supérieures à 95 %. Enfin, la détermination des mécanismes de frittage a été conduite en utilisant le modèle micromécanique d'écoulement visqueux non linéaire des solides poreux établi par Olevsky.

- iv. Le dernier chapitre du manuscrit concerne l'effet de la mise en forme des crus en carbure de bore sur leur comportement au frittage SPS. Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de mise en forme par coulage naturel (permettant *a priori* une meilleure homogénéité microstructurale des crus), la recherche de formulations adaptées à la préparation de suspensions stables a été l'étape la plus critique. Une fois les solvants appropriés sélectionnés et le procédé de coulage déployé, une comparaison des propriétés mécaniques des frittés SPS obtenus par différentes voies de mise en forme a été menée.

1 Synthèse bibliographique

Le développement de nouvelles technologies pousse toujours plus loin la maîtrise, voire le développement de nouveaux matériaux aux performances physico-chimiques exacerbées. C'est pour répondre à de nouvelles problématiques dans les domaines du nucléaire ou encore de la protection balistique, que le carbure de bore (B_4C) est actuellement étudié. Ce matériau présente un cumul intéressant de propriétés physiques, telles qu'une grande dureté, une faible densité et une forte capacité à absorber les neutrons [1–4]. Ainsi, le carbure de bore est le troisième matériau le plus dur (32 GPa derrière le diamant 115 GPa, le nitrure de bore cubique 76 GPa [5,6]) et devant d'autres carbures tels que le carbure de silicium ou le carbure de tungstène (dureté de 22 GPa). Ainsi, il est souvent utilisé en tant qu'abrasif afin de remplacer les meules revêtues de diamant et comme produit pour la découpe et le polissage de matériaux très durs (*i.e.* carbures, céramiques techniques, ...). Plus récemment, les interventions militaires en Afghanistan et en Irak ont montré l'importance des protections qu'elles soient personnelles ou destinées aux véhicules militaires. La recherche d'une plus grande efficacité face aux nouveaux projectiles (*i.e.* face à leur caractère de plus en plus perforant) entraîne l'augmentation des couches de blindage [7]. Une des conséquences négatives de cette augmentation est l'accroissement de la masse embarquée des dispositifs de blindage. A titre d'exemple, il y a encore quelques années, les dispositifs de blindage étaient fabriqués en acier, mais la densité de l'acier entraînait des masses embarquées très importantes pour les systèmes de protection. Afin de diminuer l'impact de cette augmentation de poids, une rupture technologique est donc envisagée à travers l'utilisation et le développement de nouveaux matériaux notamment céramiques possédant une faible densité. La première voie s'est appuyée sur l'utilisation de céramiques à base d'alumine (Al_2O_3). De manière à augmenter l'efficacité d'arrêt des projectiles et de diminuer la masse embarquée, par la suite, deux nouvelles voies « céramiques », non-oxydes, ont été développées utilisant le carbure de silicium (SiC) et le carbure de bore (B_4C). En particulier, le carbure de bore présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques (Tableau 1) et une faible masse volumique (entre 7,5 et 9,0 $g.cm^{-3}$ pour l'acier, 4,0 $g.cm^{-3}$ pour l'alumine, 3,1 $g.cm^{-3}$ pour le carbure de silicium et 2,5 $g.cm^{-3}$ pour le carbure de bore).

Tableau 1 : Principales propriétés physiques du carbure de bore [1–8].

Propriétés	B ₄ C
Température de fusion (°C)	2445±100
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,45 - 2,52
Dureté (GPa)	32
Module de Young (GPa)	440 – 470
Conductivité thermique (à 100°C W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	30 – 90
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ K ⁻¹) entre 300-1790 K	5,73
Résistivité électrique (Ohm.cm)	0,1 – 10
Ténacité (MPa. m ^{0.5})	3-4

Au-delà des applications liées à la protection balistique, le carbure de bore trouve un nouveau champ d'application avec le développement de nouveaux réacteurs nucléaires dits à sels fondus (projet de réacteur prototype « ASTRID » ou Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration). En particulier, ces réacteurs devront travailler à des températures proches de 1 000°C en fonctionnement nominal, et résister à des températures supérieures lors d'accidents. Les propriétés physiques du carbure de bore semblent répondre à ces conditions sévères d'utilisation. En effet, le ¹⁰B, isotope naturellement présent (19,8 % atomique de ¹⁰B et 80,2% atomique de ¹¹B), permet l'absorption de neutrons et cela même pour des neutrons rapides, qui seront utilisés dans cette nouvelle génération de réacteurs nucléaires. En effet, la section efficace du ¹⁰B est de 0,4 barn, soit la plus grande section efficace pour l'absorption des neutrons rapides. De plus, lors de la capture d'un neutron rapide, le noyau se scinde par désintégration alpha en noyaux d'atomes de ⁴He et de ⁷Li qui ne sont pas radioactifs. Ainsi, le carbure de bore est envisagé comme constituant des barres de contrôle (modérateur) et comme revêtement des cuves. En effet, les céramiques de carbure de bore présentent des résistances mécaniques importantes et, ce, pour toute la gamme de température envisagée [8].

1.1 Le carbure de bore

1.1.1 Diagramme de phases

Le carbure de bore présente un large domaine d'existence en fonction du rapport atomique C/B. En effet, sa stœchiométrie en carbone peut varier de 8,8 atm.% ($B_{10,4}C$) à environ 19 atm.% ($B_{4,3}C$) [4] (**Figure 1**).

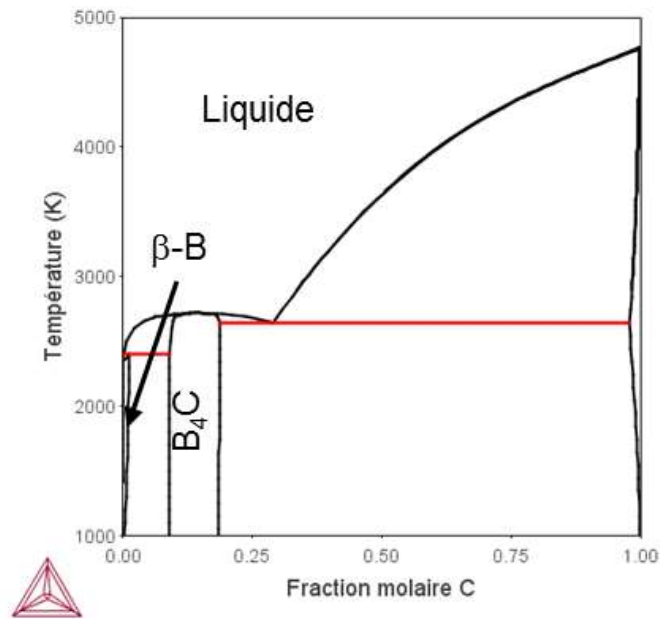


Figure 1 : Diagramme de phases Bore-Carbone [9].

1.1.2 Structure cristalline idéale du carbure de bore

La structure cristalline observée du carbure de bore est rhomboédrique dans le groupe d'espace n° 166 : $R\bar{3}m$. Cette structure a été décrite suite aux expériences de diffraction de rayons X et de diffusion élastique de neutrons [10–14]. La maille rhomboédrique est caractérisée par deux paramètres notés a_r et α_r . Ces deux seuls paramètres sont nécessaires car les trois vecteurs de Bravais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont égaux ainsi que les trois angles α , β , γ qui caractérisent la maille élémentaire (Tableau 2) [15].

Tableau 2 : Valeurs des angles et des vecteurs de Bravais de la maille rhomboédrique du carbure de bore.

	$a(\text{Å})$	α (degrés)
Rayon X [15]	5,163	65,732
Neutrons [16]	5,155	65,679

La communauté scientifique s'accorde sur une description de la maille élémentaire comportant la présence d'icosaèdres et de chaînes inter-icosaédriques. La maille idéale du carbure de bore est caractérisée par des icosaèdres de 12 atomes notés ($B_{11}C$). Cette maille cristalline répond à un réseau cristallin de type monoclinique à bases centrées. Cette substitution est possible car les atomes de bore et de carbone présentent des rayons atomiques voisins (respectivement 0,85 et 0,70 Å). Cette substitution des atomes de bore par des atomes de carbone est responsable du large domaine d'existence du carbure de bore.

La maille élémentaire est donc composée de quinze atomes dont 12 forment un icosaèdre $B_{11}C$ et d'une chaîne de 3 atomes dans l'espace inter-icosaédrique (C-B-C). On peut ainsi décrire le carbure de bore stœchiométrique selon la nomenclature ($B_{11}C$) C-B-C, avec entre parenthèse la composition de l'icosaèdre, et les tirets représentent les liaisons covalentes entre les atomes de la chaîne. La formule brute correspondante est $B_{12}C_3$. Les icosaèdres sont reliés

entre eux par des liaisons covalentes de type p-p par leurs 6 atomes en site polaire (notée p) et leurs 6 atomes en site équatorial (notée e).

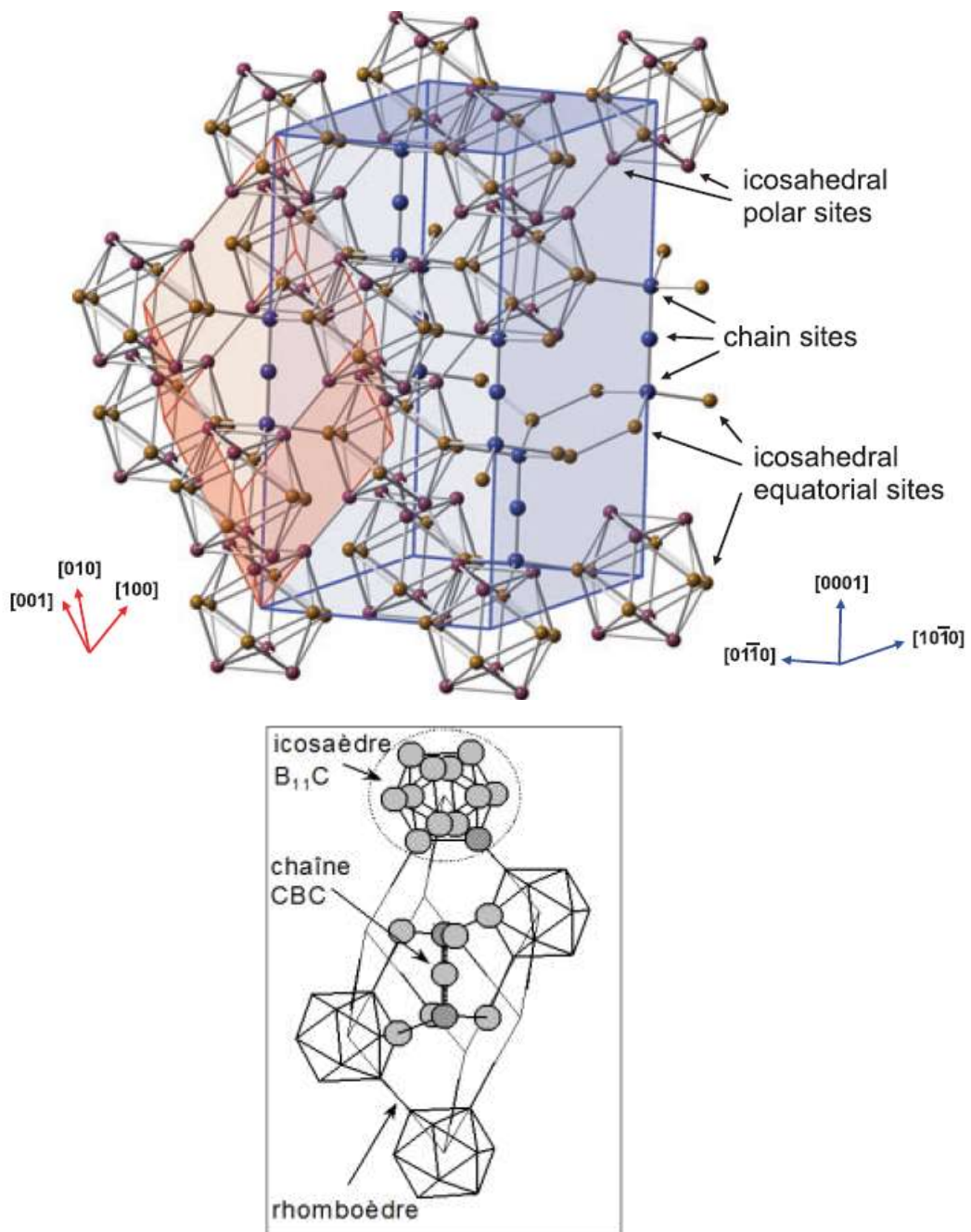


Figure 2 : Représentation des différentes géométries spatiales. Rond bleu : atome de carbone de la chaîne. Rond rouge : atome de bore des icosaèdres. Hexagone bleu : représentation hexagonale de la maille cristalline. Rhomboèdre rouge : représentation rhomboédrique de la maille cristalline [16,17].

Comme présenté à la **Figure 2**, il existe deux représentations de la maille cristalline : la première rhomboédrique (groupe d'espace : $R\bar{3}m$) décrite plus tôt et la seconde hexagonale.

Pour la maille hexagonale, les normes des vecteurs de Bravais \vec{a} et \vec{b} sont égales et les angles valent $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Ainsi, la maille hexagonale est, elle-aussi, définie par deux paramètres a_h (environ 5,657 Å) et c_h (environ 12,137 Å), qui dépendront de la stœchiométrie [18]. Cette maille hexagonale a un volume trois fois plus grand (45 atomes dans cette maille contre 15 dans la maille rhomboédrique). La maille rhomboédrique est la maille élémentaire et la maille hexagonale est dite conventionnelle.

1.1.3 Position des atomes de bore et de carbone en fonction de la stœchiométrie

A. Le carbure de bore stœchiométrique (20 atm.% (B₄C))

Historiquement [18,19], la maille élémentaire du carbure de bore (ou B₁₂C₃) a été considérée comme l'assemblage d'icosaèdres (B₁₂) reliés entre eux par des chaînes C-C-C. La maille est alors notée (B₁₂)C-C-C. Cette hypothèse résulte d'expérimentations menées par diffraction des rayons X et diffusion inélastique des neutrons. Ces campagnes d'essais ont conduit à la mise en évidence de mailles rhomboédriques [10,20–22]. Néanmoins, il a été admis une possible substitution entre l'atome de carbone central de la chaîne et un atome de bore en situation polaire de l'icosaèdre formant ainsi la maille (B₁₁C_p)C-B-C.

Quelques années plus tard, de nouvelles études par diffraction des rayons X ont permis de vérifier la réalité de ce postulat. Ces expériences ont notamment conduit à l'établissement d'une formule pour déterminer le taux de carbone substitué en position polaire de l'icosaèdre : (B_xC_{1-x})₆(B_yC_{1-y})₆ avec p et e respectivement les positions polaire et équatoriale dans l'icosaèdre, et avec $0,93 < x < 1$ et $0,74 < y < 0,86$ [23]. Il à noter que la substitution se fait principalement sur le site polaire et non sur le site équatorial. Cette hypothèse a été confirmée par des analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [24–26]. En effet, cette méthode d'analyse permet de connaître l'entourage proche (de l'ordre de quelques Å) d'un atome de carbone ou de bore. Ainsi, il a été montré la possible substitution du bore par un atome de carbone. Suite à ces résultats, la structure cristalline de B₄C à 20% a été représentée par une combinaison de mailles élémentaires constituées de (B₁₂)C-C-C et de (B₁₁C^p)C-B-C.

Plus récemment, des calculs *ab initio* [9,27–33] ont permis de mesurer et de comparer les énergies totales de formation des différentes mailles proposées précédemment. Ainsi, la maille de type (B₁₁C^p)C-B-C semble être la plus stable car d'énergie de formation la plus basse suivie par la maille double (B₁₀C₂)C-B-C+(B₁₂)C-B-C, puis (B₁₂)C-C-C d'énergies de formation plus

élevées. Il est intéressant de noter que les mailles contenant des icosaèdres formés avec 0, 2 ou 3 atomes de carbone sont celles avec les plus grands potentiels énergétiques (et donc les moins stables) [27]. Finalement, des calculs menés à partir des expériences de RMN [34] ont permis une meilleure analyse des spectres. C'est ainsi que la présence majoritaire de la maille $(B_{11}C^p)C-B-C$ a pu être prouvée. De plus, ces analyses ont aussi permis aux auteurs de préciser que : i) les chaînes C-B-C sont toujours présentes ; ii) les atomes de carbone ne sont jamais en position équatoriale dans l'icosaèdre ; iii) 95% des icosaèdres sont de type $(B_{11}C^p)$, 2,5% de type (B_{12}) et les 2,5% restant de type $(B_{10}C^p_2)$ avec les atomes de carbone en position polaire et aux antipodes l'un de l'autre.

Dans une étude théorique récente menée par Raucoules *et al.* [35], une analyse des défauts ponctuels a été réalisée. Sur la courbe d'énergie de formation des défauts en fonction du potentiel chimique (**Figure 3**), il apparaît que le défaut de plus basse énergie de formation est le défaut bipolaire. Ainsi, le défaut le plus probable est lié à la présence d'un icosaèdre doublement substitué $(B_{10}C^p_2)$ entouré par des icosaèdres (B_{12}) . Cela confirme l'analyse RMN [34] citée précédemment où 2,5% des icosaèdres était de type (B_{12}) et 2,5% de type $(B_{10}C^p_2)$. Le défaut présentant une lacune neutre (notée V) dont l'énergie est la plus basse est $(B_{11}C^p)C-V-C$. Ceci confirme les résultats de Morosin *et al.* [23], obtenus par diffusion élastique des neutrons, qui indiquent une concentration en lacunes pour ce site de 15 à 25% en fonction de la stoechiométrie (15% pour B_4C et 25% pour B_9C). En effet, la faible énergie de liaison de l'atome central de la chaîne a déjà été démontrée [4].

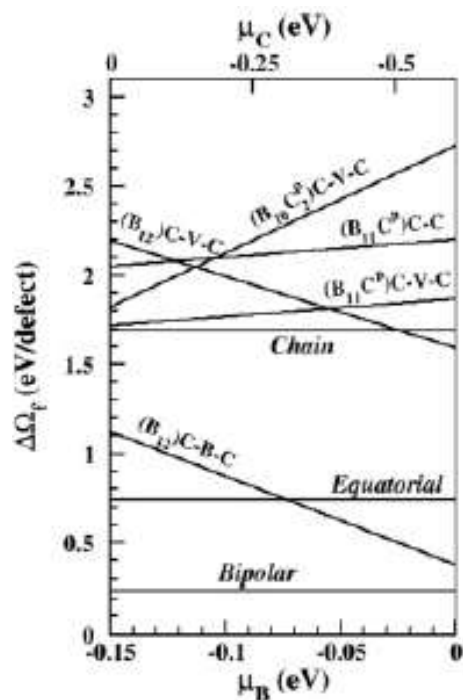


Figure 3 : Variation de l'énergie de formation d'un défaut dans le carbure de bore en fonction du taux de carbone [35].

B. Autres stœchiométries

Au début de ce chapitre il a été montré que la concentration atomique en carbone dans le carbure de bore pouvait varier entre 8,8 et 19% [4] en fonction des conditions de synthèse. Sur cette plage de variation, il est admis que la symétrie du carbure de bore $R\bar{3}m$ demeure. Il est particulièrement difficile de connaître la limite supérieure de concentration en carbone [4,36–38] car, avec les techniques d'analyse élémentaire actuelles, il n'est pas possible de différencier le carbone libre et le carbone lié.

Pour tenter de déterminer la stœchiométrie du carbure de bore, la méthode la plus utilisée dans la littérature s'appuie sur la détermination des paramètres de maille par diffraction des rayons X [35]. Cette méthode permet d'obtenir une estimation de la stœchiométrie sous réserve de certaines hypothèses telles que l'absence d'oxygène et le fait que les atomes substitués sont considérés comme indépendants les uns des autres (pas d'interactions énergétiques entre eux). En effet, comme le rayon atomique du bore est supérieur de 0,15 Å par rapport à l'atome de carbone (0,85 Å pour le bore et 0,70 Å pour le carbone), la diminution du taux de carbone dans la maille va engendrer une augmentation des paramètres de maille [4] a_h et c_h .

Lorsque la concentration en atomes de carbone diminue sous les 20%, les sites de Wyckoff précédemment occupés par le carbone vont alors être occupés par des atomes de bore, en commençant par les sites des icosaèdres puis par ceux des chaînes donnant ainsi des icosaèdres (B_{12}) et des chaînes C-B-B [39]. Par exemple, le carbure de bore de stœchiométrie $B_{13}C_2$ (taux de 13,3% en carbone) présente une maille élémentaire observée expérimentalement et interprétée comme $(B_{12})C-B-C$ [40] ou comme $(B_{11}C)C-B-B$ (type de chaîne vu par Morosin *et al.*[41]). A cette stœchiométrie, les calculs *ab initio* attribuent la configuration $(B_{12})C-B-C$ [42] comme celle de plus basse énergie. Cependant, des calculs *ab initio* ont permis de définir cette liaison comme métallique [43], or le carbure de bore est un semi-conducteur et la structure $(B_{11}C)C-B-B$ a une énergie de formation positive et est instable [32,44]. Il existe de nombreuses substitutions envisageables en fonction de la composition chimique de la poudre.

D'autres auteurs suggèrent que la stœchiométrie B_4C n'est jamais atteinte. Il considère que la borne supérieure est à $B_{4,3}C$ [45]. En effet, pour ce ratio, la répartition des atomes de bore et de carbone est alors de 100% d'icosaèdres ($B_{11}C$), eux-mêmes constitués autour de 81% de chaînes C-B-C et de 19% de chaînes C-B-B. Ces mêmes auteurs ont déterminé, en mesurant simultanément les spectres d'absorption et de réflexion, la répartition des différents types d'icosaèdres et de chaînes en fonction de la concentration en carbone (**Figure 4**). Ces travaux révèlent que, lorsque l'on s'approche de 20% atomique en carbone, les icosaèdres sont majoritairement de type $(B_{11}C)$ et les chaînes plutôt de type C-B-C, ce qui est cohérent avec les résultats des précédentes expériences. Il est à noter que des chaînes présentant des lacunes (comme C-V-C) ou que l'absence même de chaîne ont pu être observées expérimentalement lorsque la concentration en carbone diminue. La concentration en défaut est en moyenne de 9,3% pour une stœchiométrie de référence de type $B_{13,3}C_2$.

Ainsi, les études menées sur la stœchiométrie du carbure de bore permettent de dire que la majorité des icosaèdres est de forme $(B_{11}C_p)$ avec des chaînes C-B-C, que les défauts sont principalement situés dans les icosaèdres (les défauts de la chaîne n'intervenant que dans les cas où la stœchiométrie n'est pas atteinte). De plus, il est admis que les lacunes sont majoritairement situées sur le site central de la chaîne. Néanmoins, il reste beaucoup d'incertitudes structurales autour du carbure de bore telles que la borne supérieure de concentration en carbone, sa structure cristalline dans le cas d'une large sous-stœchiométrie. Ces différents désaccords trouvent leurs sources dans les différentes méthodes d'obtention de la poudre de carbure de bore.

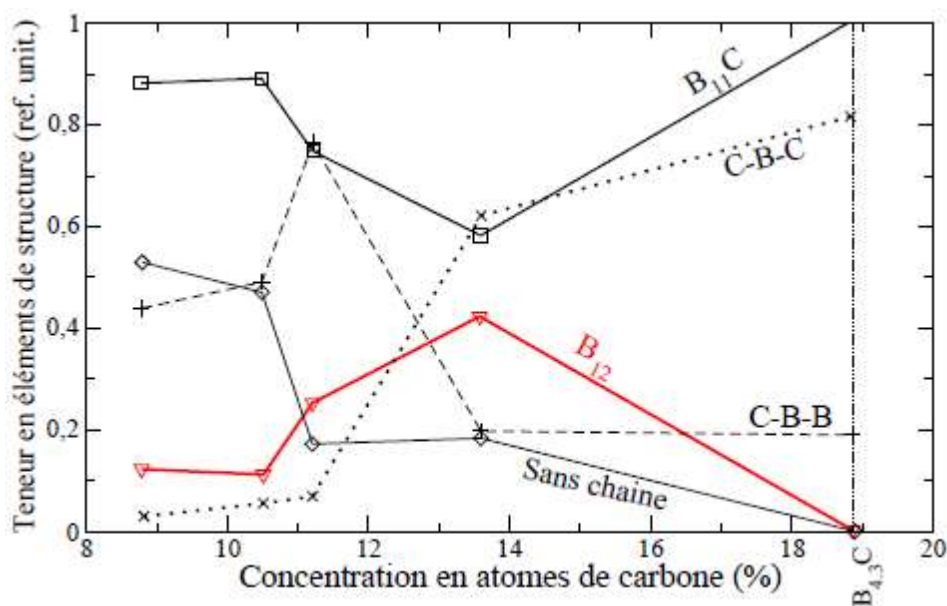


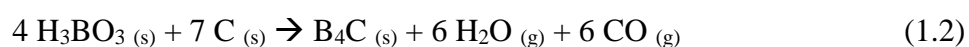
Figure 4 : Variation de la microstructure du carbure de bore en fonction du taux de carbone [46].

1.2 Synthèse du carbure de bore

Le carbure de bore n'est pas un composé naturellement présent. Depuis plus d'une vingtaine d'années, des méthodes de synthèse ont donc été développées, avec pour chacune d'entre elles des avantages et des inconvénients [19,47,48]. Chacune de ces voies de synthèse est évoquée de manière plus détaillée dans les paragraphes qui suivent.

1.2.1 Synthèse par carboréduction

La voie de synthèse du carbure de bore par carboréduction est la méthode la plus utilisée actuellement dans l'industrie. En effet, les faibles coûts d'approvisionnement en matières premières (oxyde(s) de bore et carbone) en font la voie la plus attractive du point de vue économique. Les réactions globales correspondant à cette voie de synthèse, s'écrivent sous la forme suivante :



En réalité, il est possible de décomposer chaque réaction globale en plusieurs réactions successives afin de mieux expliciter les processus réactionnels. Ainsi, la réaction à partir de

Synthèse bibliographique

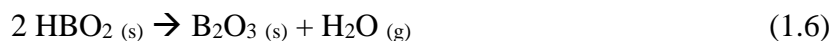
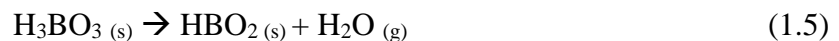
l'oxyde de bore (B_2O_3) (Eq. 1) est réalisée dans un four dont la température est comprise entre 2200 à 2500 °C. A cette température, l'oxyde de bore se décompose, en présence de monoxyde de carbone, présent initialement dans le four, suivant la réaction suivante :



Une fois le bore créé *in situ*, il va réagir avec le carbone libre introduit dans le mélange réactionnel selon la réaction suivante :



Si le produit initial est l'acide borique (H_3BO_3), il y a alors deux réactions supplémentaires qui viennent s'intercaler avant la réaction globale (1). Ces réactions de décomposition se déroulent à faible température (entre 300 et 400 K) :



La poudre de carbure de bore, obtenue avec la mise en place de cycles thermiques optimisés et contrôlés permet l'obtention de poudre de B_4C avec de faibles traces de carbone libre [49–51]. La poudre de carbure est ensuite broyée afin d'obtenir la granulométrie voulue. Les impuretés de broyage sont éliminées par un lavage à l'acide. Il est possible d'obtenir par cette méthode des grains de carbure de bore de taille micrométrique ou submicronique, avec une stœchiométrie de type $B_{4,3}C$, ainsi que des traces de carbone libre résultant de l'évaporation précoce du bore (sous la forme d'oxydes ou sous-oxydes de bore) lors des premières étapes du traitement thermique.

1.2.1.1.1 Amélioration de la voie par carboréduction

De nouvelles recherches sont menées afin d'optimiser la voie de synthèse par carboréduction [2,52–54]. Une voie d'amélioration possible repose sur la diminution de la température de réaction. En effet, la réaction de carboréduction débute vers 2000 °C ce qui nécessite des équipements coûteux qui plus est car les temps de traitement thermique sont souvent longs. Dans ce contexte, la recherche d'une plus grande réactivité entre les espèces réactantes (oxyde de bore et carbone) a constitué une priorité. Ainsi, une nouvelle voie de synthèse combine l'emploi de l'oxyde de bore avec différents polyol, molécules présentant

Synthèse bibliographique

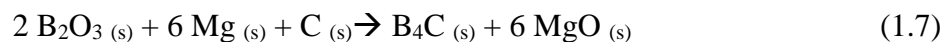
plusieurs fonctions alcool (-OH) (éthylène glycol, acide citrique, mannitol et alcool polyvinylique (PVA)). Ce nouvel axe de recherche consiste, dans un premier temps, à greffer à une particule d'oxyde de bore une fonction alcool permettant la formation de chaîne B-O-C. Ce greffage permet une meilleure répartition du bore dans une matrice carbonée et, ainsi, de diminuer la température de réaction [2,52–54]. Le Tableau 3 résume les différents résultats obtenus par cette méthode en fonction de la source de carbone utilisée. On note en particulier une diminution de la température d'obtention du carbure de bore (de 2000 °C pour le carbone à 1350°C avec de l'éthylène glycol). Néanmoins, cette technique ne permet pas de s'affranchir de l'évaporation du bore lors du traitement thermique. En résumé, cette méthode combinant une poudre minérale d'oxyde de bore et un précurseur organique de carbone produit des poudres de carbure de bore à plus basse température sans effet toutefois sur le taux de carbone libre et la granulométrie.

Tableau 3 : Récapitulatif des améliorations obtenues en fonction de la source de carbone.

Sources de carbone	Température (°C)	Taux de carbone libre (%m)	Granulométrie (µm)
Carbone	2000	5	> 1
Ethylène glycol [51,52]	1350	< 4	7,10
Acide citrique [53]	1450	11,1	2,25

1.2.2 Synthèse par magnésiothermie

Ce type de réaction permet la synthèse de poudres par l'utilisation d'une réaction d'oxydoréduction en présence de magnésium qui apporte de l'énergie au système et permet de diminuer les températures de réaction [55]. Ainsi, cette méthode de production d'une poudre de carbure de bore requière des plus basses températures (comprises entre 1273 et 1473K). La réaction globale liée à ce mode de synthèse est portée ci-après :



Cette réaction bilan repose en réalité sur deux étapes successives :



Les différents réactifs vont réagir une fois la température d'initiation atteinte. La réaction va alors s'auto-propager, la réaction d'oxydation du magnésium étant fortement exothermique. Néanmoins, des produits de réaction doivent ensuite être éliminés. Ainsi, des lavages à l'acide (sulfurique ou chlorhydrique) et un lavage à l'eau chaude sont nécessaires pour enlever les borures, les dérivés de magnésium produits et les réactifs en excès. La taille des grains obtenue directement par cette méthode est comprise entre 0,5 et 5 μm . Théoriquement, les poudres ainsi produites ne devraient pas présenter de carbone libre. Néanmoins, des teneurs en carbone libre proches de 2% en masse sont expérimentalement obtenues [47]. Dans ce cas, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique sous vide (1600 °C, 2h) et ainsi éliminer les dernières traces de carbone libre, d'azote et de magnésium. Toutefois, ce traitement thermique ultime conduit à une réduction de la surface spécifique de la poudre passant de 21 à 5 m^2/g après un traitement d'une heure. Il faut donc réaliser une étape de broyage et un lavage à l'acide pour obtenir une poudre de plus faible granulométrie (de 0,5 à 5 μm) sans impuretés [56,57].

1.3 Le frittage naturel et HP du carbure de bore

1.3.1 Définition et généralités sur le frittage

Le frittage est l'étape de consolidation d'un matériau pulvérulent, initialement mis en forme à cru [58]. Cette étape qui conditionne pour une large part les propriétés finales du matériau débute généralement à une température voisine de la température d'initiation des phénomènes de diffusion atomique, soit à 0,4-0,5 fois la température de fusion (exprimée en Kelvin) du même matériau. Plus précisément, un traitement thermique isotherme de frittage naturel (*i.e.* en l'absence de pression extérieure notamment supérieure à la pression atmosphérique) est généralement associé à 3 grandes étapes successives :

- i) la formation de liaisons inter-particulaires ou « cous » entre les particules qui entraîne un faible retrait de la pièce ;
- ii) puis, la densification de la pièce par l'élimination de la porosité ouverte. Cette seconde étape est donc associée globalement à la phase de densification. Les pores migrent aux joints de grains lors de cette étape créant ainsi un réseau interconnecté de pores ouverts. La seconde étape se termine lorsque les pores commencent à se fermer soit pour un taux de porosité résiduel voisin de 8% ;
- iii) et, enfin, l'élimination de la porosité fermée (*i.e.* non débouchante vers l'extérieur), (**Figure 5**). Il est à noter que cette troisième étape est caractérisée par l'élimination de la porosité fermée.

Synthèse bibliographique

Dans ce cas, la source de matière est liée soit aux joints de grains, soit au cœur des grains. Pendant cette dernière étape, un phénomène de croissance granulaire peut être concomitant à la densification puisque que les traitements thermiques imposés sont souvent prolongés pour atteindre la densité théorique du matériau. Plus précisément, la croissance granulaire se produit par migration des joints de grains ce qui peut entraîner la séparation des pores et créer *in fine* de la porosité intragranulaire. En effet, une plus faible mobilité des pores par rapport à celle des joints de grains peut conduire à une situation critique où le pore va se séparer du joint de grains. Il est à noter pour finir que l'élimination de la porosité intragranulaire ne se fait que par des mécanismes de diffusion en volume beaucoup plus lents que les mécanismes de diffusion aux joints de grains. Ce constat rend plus difficile l'élimination de la porosité fermée.

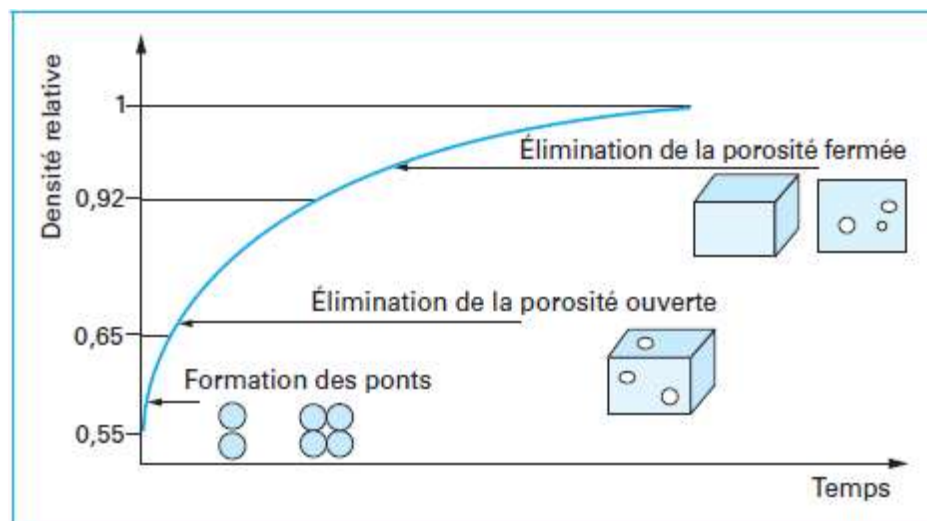


Figure 5 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de frittage. [59]

Le frittage peut mettre en jeu quatre procédés différents à savoir : i) le frittage naturel en phase solide qui est actuellement la technique la plus utilisée industriellement ; ii) le frittage naturel en phase liquide, qui s'appuie sur l'apparition d'une phase fluide transitoire ou permanente pendant le cycle thermique. Enfin, les deux dernières méthodes sont le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide sous charge (**Figure 6**).

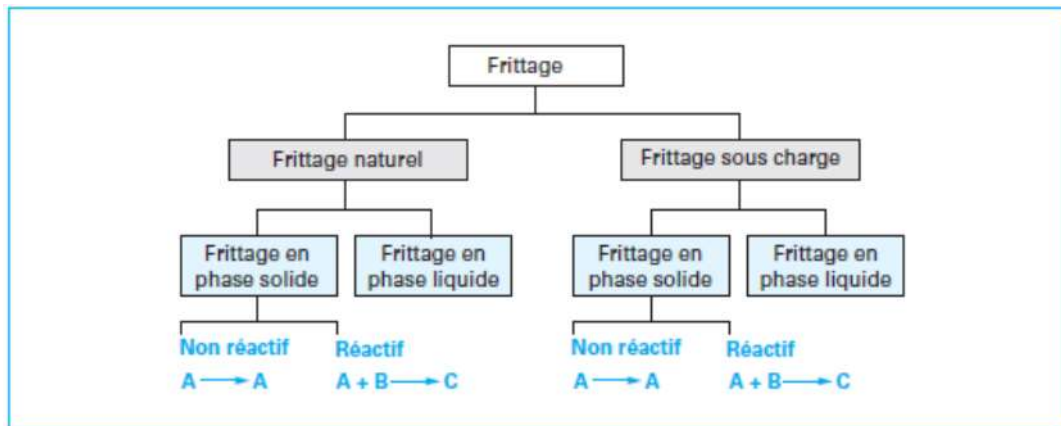


Figure 6 : Les différents types de frittage [59].

1.3.2 Mécanismes de transport de la matière

Plusieurs mécanismes de diffusion permettant le transport de matière peuvent être activés lors du frittage notamment pendant la première étape de formation des cous ou des joints de grains entre particules élémentaires. Ainsi, ces différents mécanismes peuvent être classés en deux grandes catégories se distinguant par l'origine de la source de matière. Ainsi, la source de matière peut provenir d'une part, de la surface des grains (diffusion superficielle) et, d'autre part, des joints de grains (diffusion volumique). Au total, il existe 5 voies différentes de diffusion de la matière, résumées dans la **Figure 7**.

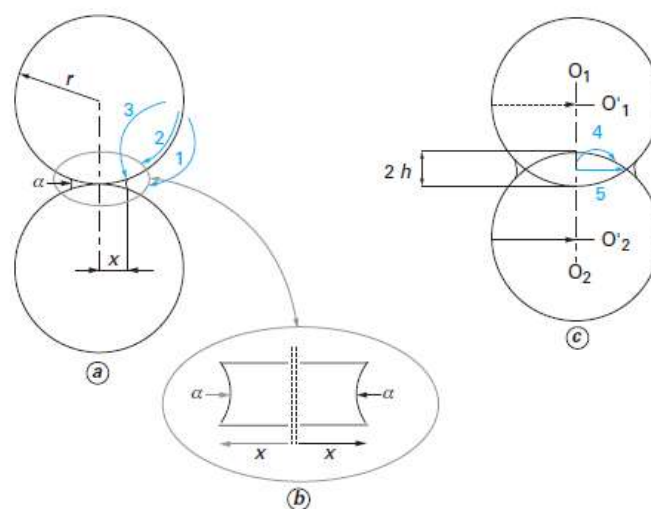


Figure 7 : Représentations schématiques des différentes voies de déplacement de matière au cours du frittage. [59]

Dans le premier cas (voie 1), la diffusion de matière se fait par une phase gazeuse. Les deuxième et troisième cas (voies 2 et 3) correspondent à une diffusion de la matière *via* le volume des grains vers les cous. La différence entre ces deux voies est le chemin pris pour le déplacement des espèces diffusantes. Ainsi, soit la matière diffuse par la surface des grains vers les cous (voie 2) soit la matière va diffuser par l'intérieur des grains pour aller vers les cous (voie 3). Ces 3 mécanismes de transport de la matière amènent à une croissance des cous et, donc, à une consolidation de l'empilement granulaire, sans pour autant faire varier la distance entre les grains. On observe donc aucun retrait et donc aucune densification avec ces voies de transport.

Le retrait (ou la densification de l'empilement granulaire) est généralement dû au transport de la matière provenant des joints de grains (voies 4-5). En effet, ce chemin de transport de matière vers les cous implique un retrait du matériau afin de garantir la cohésion de l'ensemble des grains en contact. La différence entre ces deux voies est le chemin pris par le flux de matière, soit à travers les grains (voie 4) soit à travers les joints de grains (voie 5).

1.3.3 Le frittage de B₄C par frittage naturel et Hot Pressing (HP)

L'obtention de céramiques denses à base de carbure de bore a fait l'objet de nombreuses études. Le carbure de bore est un matériau difficile à densifier par frittage naturel. En effet, de très hautes températures sont nécessaires (>2000°C) car les liaisons entre les atomes sont majoritairement de nature covalente et donc de forte énergie, limitant la mobilité intrinsèque des atomes. Afin de faciliter la densification de compacts de carbure de bore, plusieurs voies d'étude ont été testées en parallèle. Premièrement, l'utilisation d'un four combinant l'application d'un cycle thermique et d'une charge uniaxiale (Hot Pressing) a été étudiée. Deuxièmement, l'emploi d'ajouts de frittage aussi bien en frittage naturel qu'en frittage sous charge uni-axiale a été évalué. A ce sujet, le Tableau 4 résume les principales expériences réalisées en frittage naturel. Sur la base de ce tableau, il est à noter que, malgré les hautes températures utilisées (supérieures à 2000 °C), la densité relative finale des céramiques ne dépasse pas 97%. En effet, à haute température, l'élimination de la porosité et la croissance granulaire entrent en compétition. Dans le cas du frittage naturel, l'élévation de la température favorise la croissance granulaire par rapport à l'élimination de la porosité fermée. Cette valeur de densité relative maximale est enregistrée quels que soient l'atmosphère et les ajouts de frittage utilisés. Afin d'améliorer la densité des céramiques, le recours au procédé de frittage sous charge a été nécessaire.

Tableau 4 : Principales expériences et résultats sur le frittage naturel du carbure de bore.

Poudres	Température (°C)	Temps de palier (min)	Atmosphère	Taille de grains (µm)	Densité	Références
B₄C	2170-2230	15	Ar	nc	94-95,6%	Thevenot [60]
	2250			nc	65%	Dole [61]
	2300			nc	70-72%	Dole [61]
	2250			2,58-3,11	91,3-92,7%	Lee [62]
B₄C+6%C	2300	60			95%	Bangyue [63]
B₄C+3%C	2250				92%	
B₄C+5%C	2250				93%	
B₄C+7,5%C	2250				89%	
B₄C+5%TiB₂	2150	60	Vide		90%	Bahervandi [64]
B₄C+10%TiB₂	2150		Vide		93%	
B₄C+2,5%ZrO₂	2275	60	Vide		94,9%	Subramanian [65]
B₄C+5%ZrO₂	2275		Vide		96,6%	

Dans un premier temps, on relève une augmentation significative de la densité relative des céramiques de carbure de bore lorsqu'un cycle de frittage sous charge est employé (voir Tableau 5). Il est intéressant de comparer les études menées par Roy *et al.* [66] sur le frittage naturel et celle de Jianxin *et al.* [67] sur le frittage HP de poudre de carbure de bore sans additif. Les travaux menés par Roy *et al.* en 2003 [66] ont permis l'obtention de céramiques de carbure de bore présentant une densité relative de 93% pour une température de frittage de 2375 °C pendant 60 minutes. Les céramiques présentent une taille des grains de 0,8 µm soit très proche de celle de la poudre initiale (0,5 µm). Les travaux menés par Jianxin *et al.* en 2005 [67], ont permis l'obtention de céramiques de carbure de bore par frittage HP à une température de 2150 °C, avec un palier de 60 minutes et sous une pression appliquée de 36 MPa. Des céramiques présentant une densité relative de 95,9% et une taille de grains moyen de 6 µm ont pu être ainsi obtenues, la poudre initiale présentant une granulométrie moyenne de 3,0 µm. On constate donc

que l'application d'une pression uniaxiale conduit à l'obtention de céramiques de carbure de bore présentant une densité plus importante que par frittage naturel et ce pour des températures de frittage plus faibles, (2150 °C et 2375 °C pour le frittage HP et le frittage naturel respectivement). D'un point de vue microstructural, on relève que la croissance des grains est globalement inhibée dans les conditions de frittage sous charge préconisées dans la littérature. Ceci peut s'expliquer en première approche par le fait que les traitements thermiques imposés en Hot Pressing sont moins sévères qu'en frittage naturel (pour atteindre le même niveau de densité).

Tableau 5 : Principales expériences et résultats sur le frittage HP du carbure de bore.

Poudres	Température (°C)	Contrainte (MPa)	Taille de grains (µm)	Densité relative	Références
B₄C	2048	34,4	6,0	65.1%	Angers [55]
	2248	34,4	7,0	72.4%	
	2598	34,4	12,1	98.5%	
	2748	34,4	13,5	99.6%	
	2150	36,0	4-8	95,5%	Jianxin [67]
B₄C+5%TiO₂+C	2100	35		95%	Koval'chenko [68]
B₄C+10%TiO₂+C	-	-		95%	

1.4 Le frittage de B₄C par Spark Plasma Sintering (SPS)

1.4.1 Le procédé SPS

Le frittage SPS est une technique de frittage qui combine l'application d'une contrainte mécanique uniaxiale et le passage d'un courant électrique pulsé de forte intensité (plusieurs milliers d'ampères) et de faible tension (moins d'une dizaine de volts), ce qui le classe parmi les procédés de frittage regroupés sous le terme générique d'ECAS (Electric Current Assisted Sintering) (**Figure 8**). Le courant pulsé permet le chauffage direct de l'outillage en graphite par effet Joule, contrairement aux méthodes de frittage plus conventionnelles (frittage naturel, HP) qui eux s'appuient sur un mode d'échauffement essentiellement radiatif. Le mode de chauffage du matériau sous forme pulvérulente va dépendre de la conductivité électrique de celle-ci.

Ainsi, si la poudre est conductrice, alors celle-ci sera chauffée par effet Joule. A contrario, si elle est isolante, alors la génération de chaleur se produira au sein de l'outillage et la poudre sera chauffée par conduction avec un flux de chaleur provenant de la matrice et des pistons. Le procédé SPS présente, comme avantages, une vitesse de montée en température rapide et un temps de maintien isotherme généralement court. Ce type de traitement thermique permet généralement de limiter la croissance granulaire et ainsi de conserver une microstructure fine voire nanométrique [69–71], et également de densifier des matériaux réfractaires, difficiles à consolider par frittage naturel.

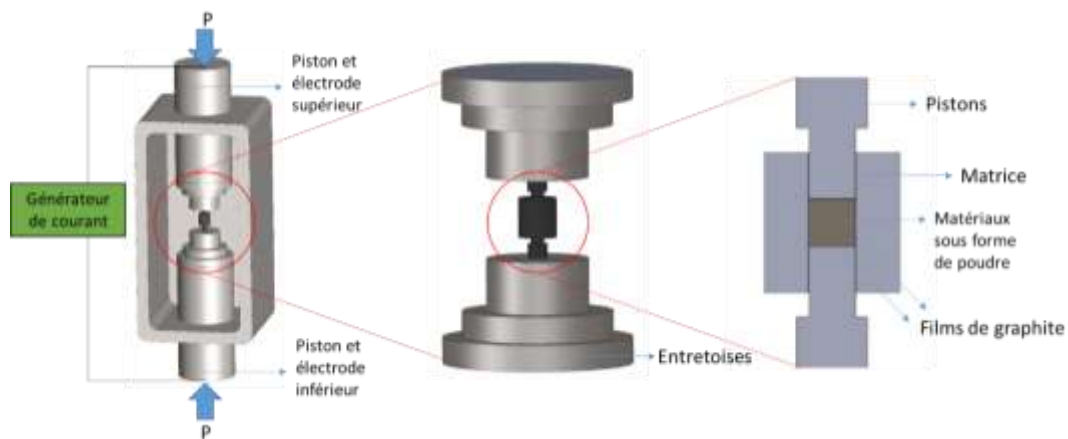


Figure 8 : Schémas de principe du procédé SPS.

1.4.2 Effets spécifiques présumés en frittage SPS

L'application en frittage SPS d'un courant électrique pulsé de forte intensité conduisant à des vitesses de chauffage élevées pourrait dans certaines conditions entraîner des processus spécifiques, tels que la génération d'un plasma au niveau des contacts intergranulaires [8,69,72], la création de gradients thermiques locaux [73–75] ou encore des effets liés au champ électrique appliqué [76–79]. Ces potentiels effets spécifiques, encore débattus à l'heure actuelle par la communauté scientifique, sont détaillés dans les paragraphes suivants.

A. Gradients de température locaux

L'utilisation d'une méthode de chauffage rapide entraîne généralement la non mise à l'équilibre thermique du système. Ainsi, lors du frittage SPS, la présence de gradients de température au niveau macroscopique a été démontrée [73,74]. Par ailleurs, Olevsky et Froyen [80] ont suggéré l'apparition de gradients de température au niveau des contacts intergranulaires et ont cherché à identifier l'effet de ces gradients à l'échelle microscopique. Ils ont montré que,

lors d'un traitement SPS, ces gradients de température locaux pouvaient participer au transport de matière (effet Ludwig-Sorret initialement décrit par Chipman [76]), et donc au processus de densification en facilitant la formation des joints de grains.

B. Effets du champ électrique

De nombreuses études menées ont permis d'associer l'effet bénéfique du frittage SPS au champ électrique appliqué [77–79].

On peut tout d'abord citer les travaux de Munir *et al.* [77] et, plus récemment, les travaux de Albino *et al.* [78] qui ont mis en évidence un phénomène d'électromigration, c'est-à-dire la migration d'espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique externe. Pour ce faire, les auteurs ont travaillé sur un assemblage de deux couches, une couche de $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (BST65/35) et une couche de TiO_2 . Cet assemblage a été recuit à 1200°C puis à 1300°C pendant 10 minutes sous une contrainte uniaxiale de 90 MPa (**Figure 9**). Les observations microstructurales réalisées suite à ces expériences ont montré que la couche générée à l'interface des deux couches originales présente une épaisseur qui varie en fonction de la température et de la direction du courant. En effet, une réduction de 100°C entraîne une diminution de l'épaisseur d'un facteur 2 à un facteur 10 en fonction du sens du courant. Ainsi, il existe une corrélation entre le sens du courant électrique pulsé (*i.e.* du champ électrique induit par ce courant) et la migration des espèces chargées.

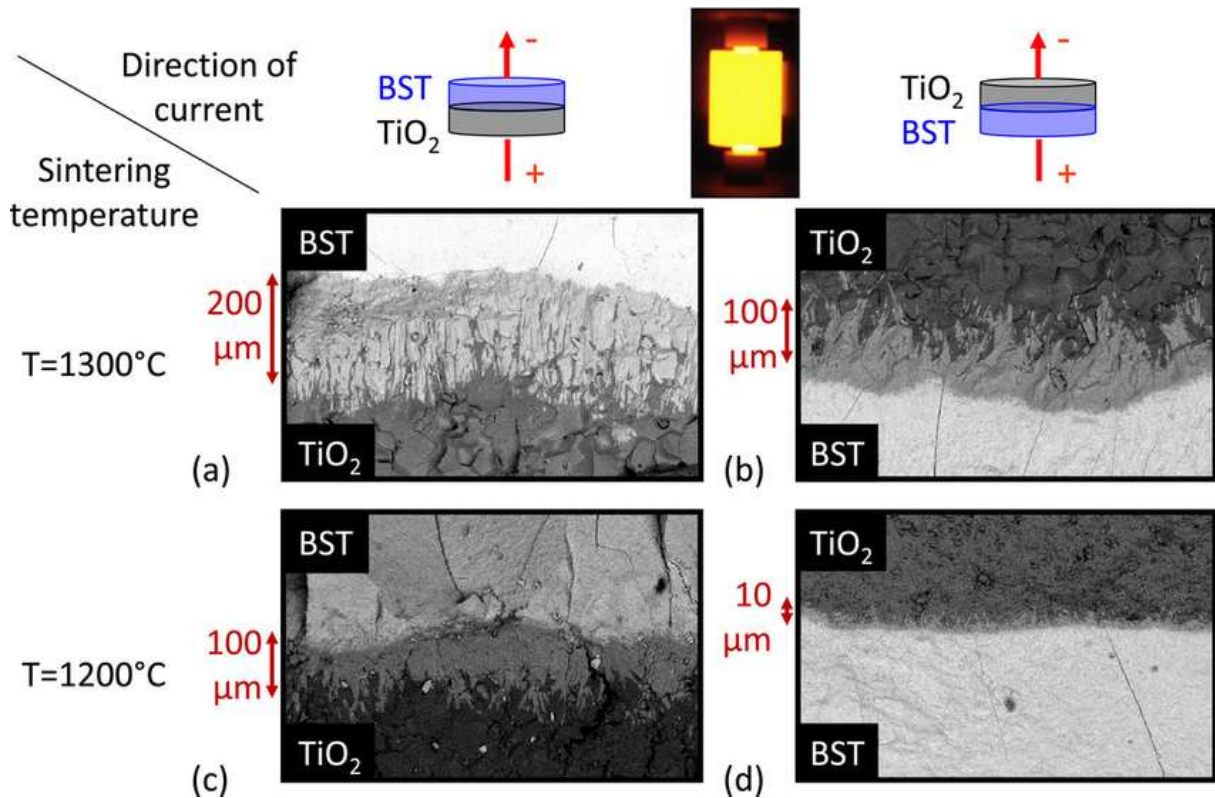


Figure 9 : Mise en évidence du phénomène d'électromigration en frittage SPS [78].

De même, Kondo *et al.* [79] ont confirmé ce phénomène d'électromigration sur la base d'une expérience qui consistait à mettre en contact une couche de carbone et une couche de zirconium. En effet, en mettant en contact ces deux couches à 1500°C pendant 30 minutes, ils ont comparé les épaisseurs de couche d'interface formée (de type ZrC) lorsque le courant traverse l'échantillon et lorsque ce dernier est isolé électriquement de l'outillage. Dans ce second cas, le chauffage de l'assemblage est assuré par conduction. Il ressort de ces différentes configurations que l'épaisseur de la couche formée de carbure de zirconium est fortement réduite dans le cas où l'assemblage est isolé électriquement.

1.4.3 Le frittage du carbure de bore par SPS

Hayun *et al.* [81] ont étudié l'influence de différents paramètres de frittage SPS (*i.e.* vitesse de montée en température, temps de palier, pression appliquée et température de frittage) sur la densité finale de céramiques à base de carbure de bore (**Figure 10**). Dans les conditions de traitement appliquées (vitesse de chauffe de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temps de palier de 6 min et pression de 32 MPa) à la poudre commerciale utilisée (grade HS, H.C. Starck, Allemagne) présentant un diamètre moyen des particules de $0,8 \mu\text{m}$, ils constatent que le frittage du carbure de bore

Synthèse bibliographique

commence vers 1800°C et est achevé pour des températures de palier supérieures à 2100°C. De plus, pour une vitesse de chauffe 50 °C/min, une température de palier de 2100 °C et un temps de palier 10 minutes, une augmentation de la pression de 32 MPa à 50MPa conduit à une augmentation de la densité relative finale de 83% à 89%. L'augmentation du temps de palier accroît également la densité finale. Néanmoins, l'effet de la vitesse de montée en température sur la densité finale des frittés est moins marqué dans cette étude. Ce résultat est lié aux conditions thermomécaniques choisies (2200 °C, 32 MPa) qui conduisent à une densité relative finale de 100% quelle que soit la vitesse de chauffage appliquée. Toutefois, après observation au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons frittés à 50, 400 et 600 °C/min (**Figure 11**), il apparaît que la taille des grains est plus importante pour les vitesses de montée en température les plus faibles. Ils ont ainsi confirmé l'effet bénéfique d'un chauffage rapide, effet déjà mis en évidence lors du frittage naturel et HP de B₄C par Dole *et al.* [61], par la diminution du temps passé à haute température.

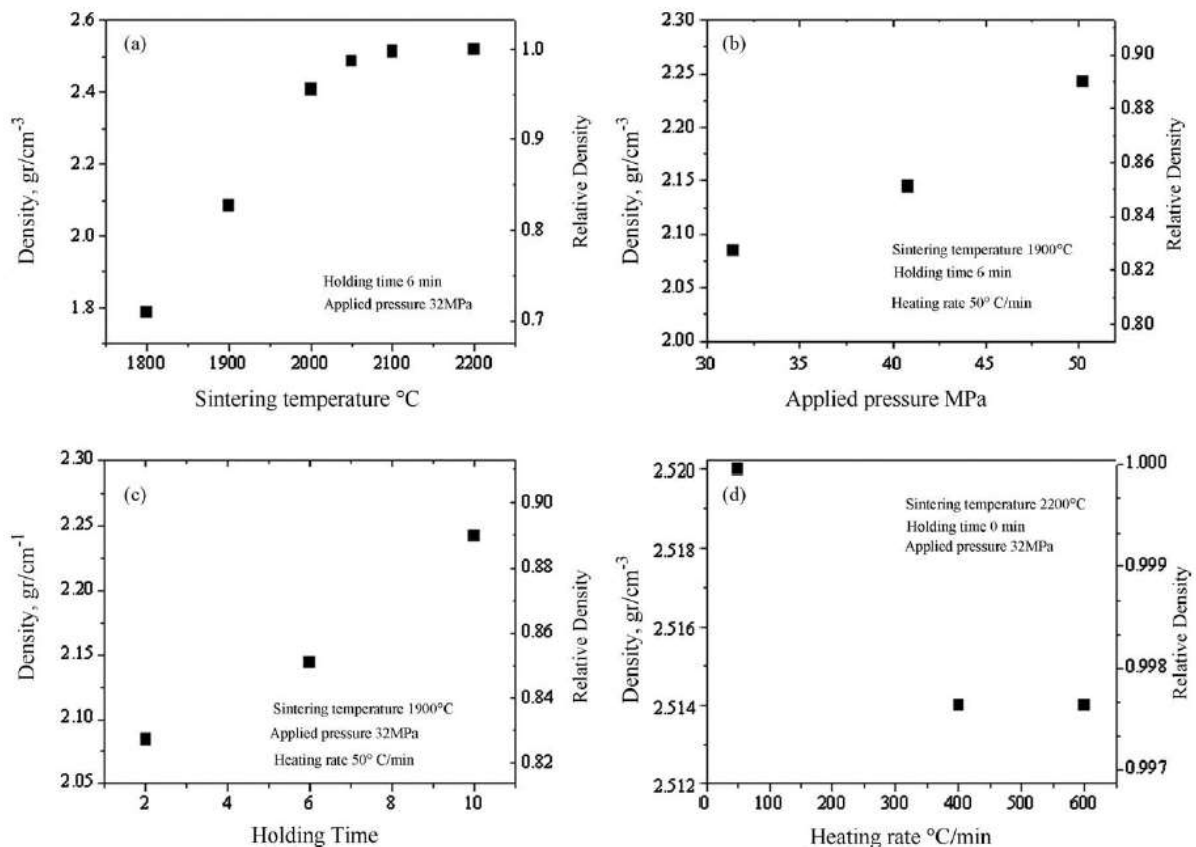


Figure 10 : Effet de différents paramètres de frittage SPS sur la densité de pièces en carbure de bore [81].

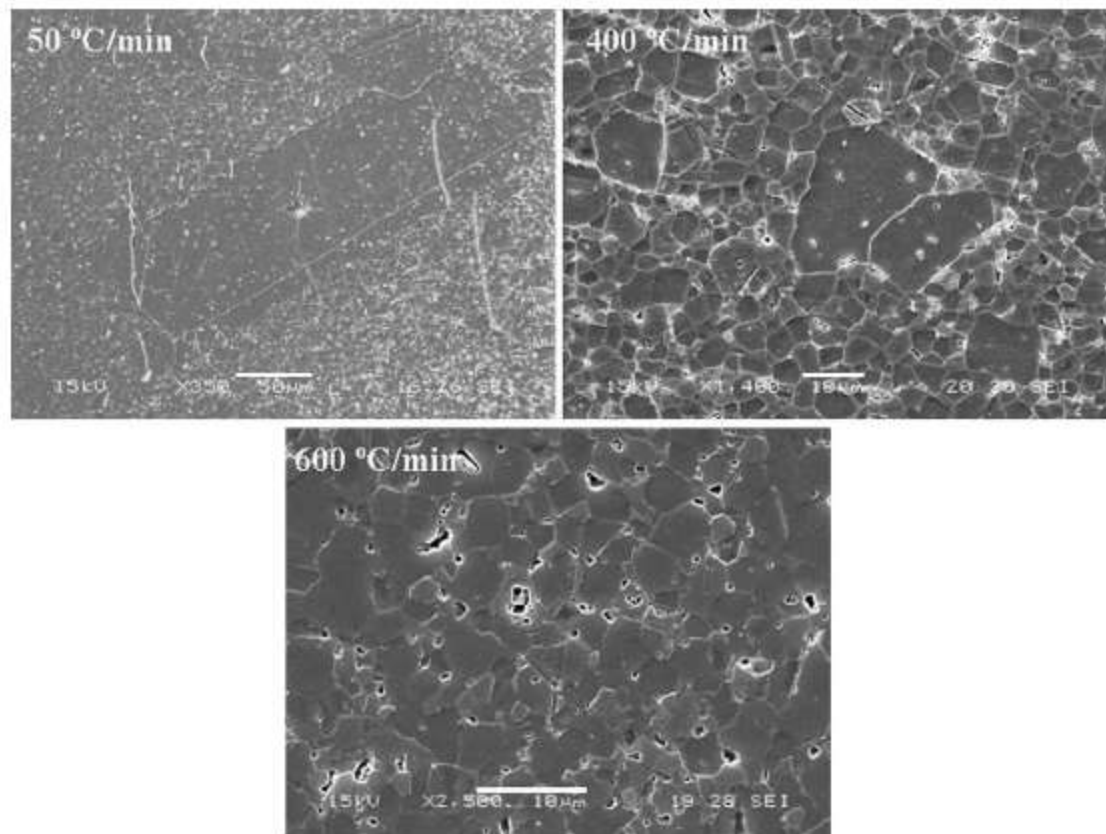


Figure 11 : Effet de la rampe de température sur la croissance granulaire [81].

Des additifs de frittage ont été testés en frittage SPS, notamment l’ajout de silicium dans le cadre des travaux de Ye *et al.*[82] (Tableau 6). Différentes teneurs initiales en silicium ont été étudiées, allant de 4 à 10% massique. La présence de Si lors du frittage permet de diminuer la température de frittage, avec un retrait démarrant dès 1310°C. Cet effet est expliqué par la formation d’une phase liquide riche en silicium favorisant le transport de matière et donc le frittage à plus basse température. Les observations au MEB (**Figure 12**) ont permis de montrer une légère diminution de la taille moyenne des grains avec l’ajout de silicium (3,2 µm pour B₄C pur contre 2,1µm pour B₄C +4 wt% Si). La réduction de la taille des grains est expliquée par la formation en cours de frittage d’une phase SiC aux joints de grains, phase provenant de la réaction entre le silicium et le carbone libre [81]. La formation aux joints de grains de cette phase SiC semble donc limiter au final la mobilité des joints de grains.

Tableau 6 : Composition, densité relative et phases ((-) : peu fréquent, (+) : fréquent, (++) : très fréquent) des différentes céramiques élaborées par frittage SPS avec ajout de silicium [82].

Echantillons	Densité relative (%)	Phases présentes
B₄C	99,00	B ₄ C
B₄C+4 wt% Si	99,53	B ₄ C, SiC (-), Si (-)
B₄C+8 wt% Si	99,78	B ₄ C, SiC (+), Si (-)
B₄C+10 wt% Si	99,93	B ₄ C, SiC (++), Si (+)

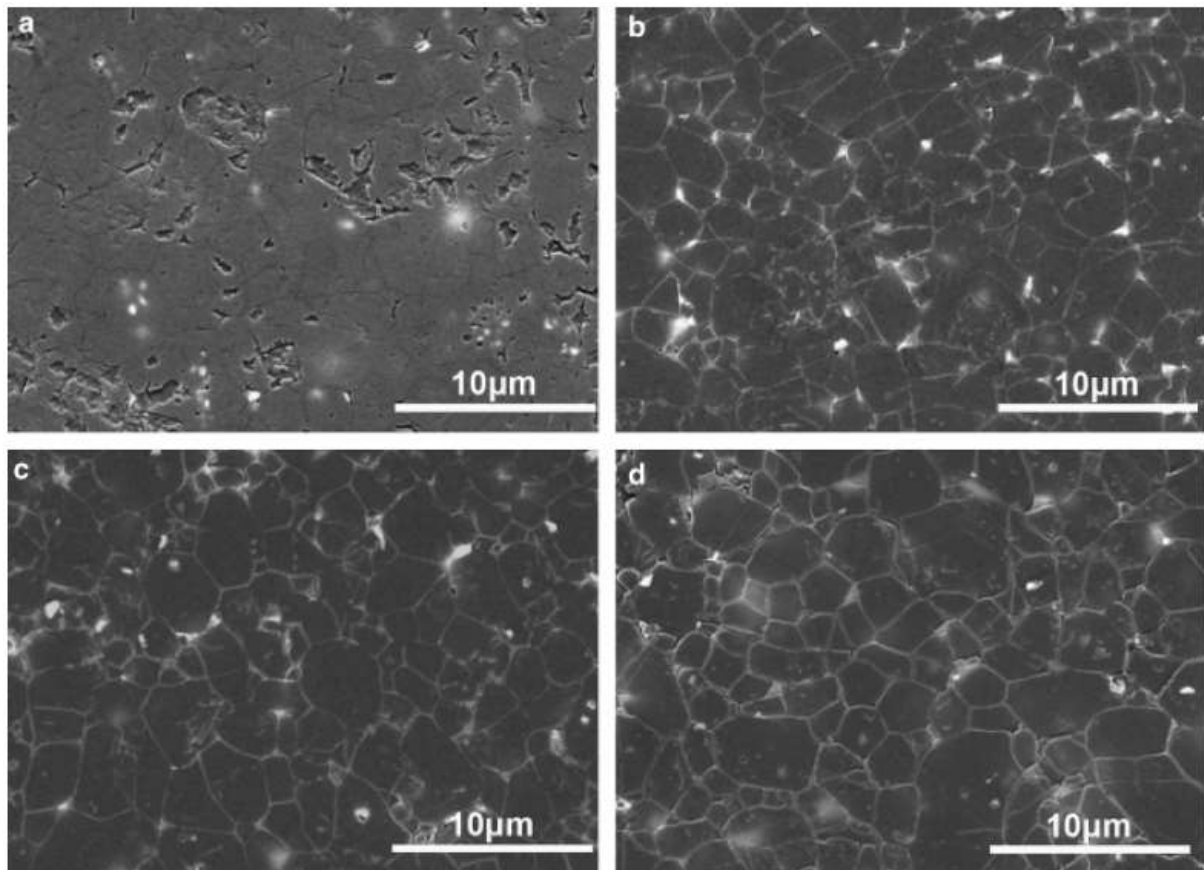


Figure 12 : Micrographies MEB des différentes céramiques dopées Si. (a) B₄C, (b) 4 wt% Si, (c) 8 wt% Si, (d) 10 wt% Si [82].

D'un point de vue mécanique, l'ajout de Si et donc la formation de SiC va, dans une certaine mesure, améliorer les propriétés mécaniques de ces céramiques. En effet, Ye *et al.* ont noté une amélioration de la dureté, de la résistance à la flexion et de la ténacité de ces céramiques (**Figure 13**). Cet effet est expliqué par la limitation de la taille des grains. Néanmoins la diminution des propriétés mécaniques pour les céramiques dopées à 10% s'explique par des contraintes résiduelles résultant des différences de coefficients d'expansion thermique entre B₄C et SiC. De plus, les mesures de ténacité ont montré que, pour une

céramique de B_4C obtenue sans additif, la rupture est majoritairement transgranulaire. La présence de SiC va conduire à une propagation de fissures intergranulaire améliorant la ténacité du composite. Cet effet a récemment été confirmé par Moshtaghioun *et al.* [83] lors d'ajouts dosés de SiC. Comme montré à la **Figure 14**, le chemin de fissuration traverse les grains de phase B_4C mais contourne les grains de SiC, ce qui augmente l'énergie dissipée et améliore donc la ténacité de cette céramique.

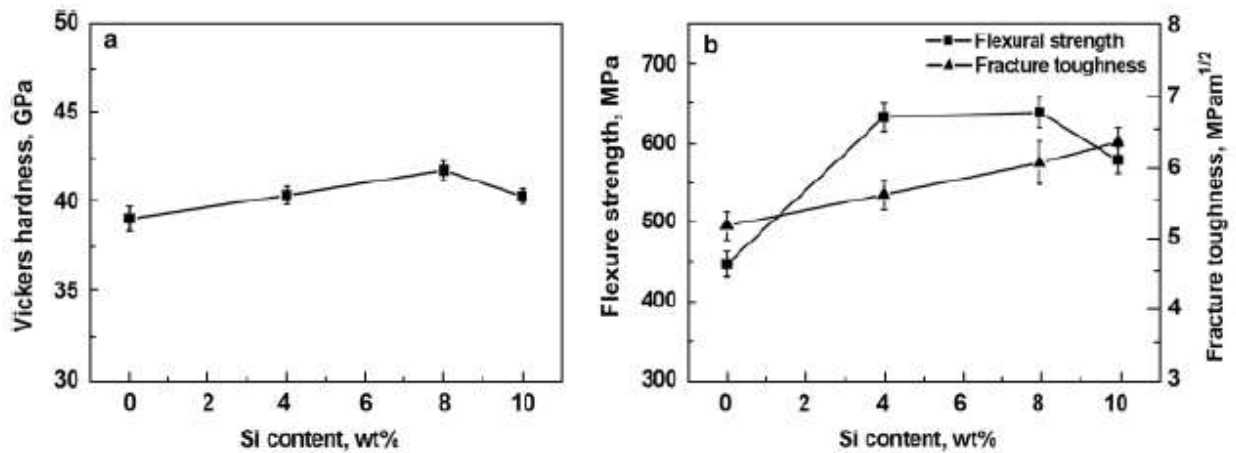


Figure 13 : Evolution de la dureté, de la résistance à la flexion et à la ténacité en fonction du taux de Si [83].

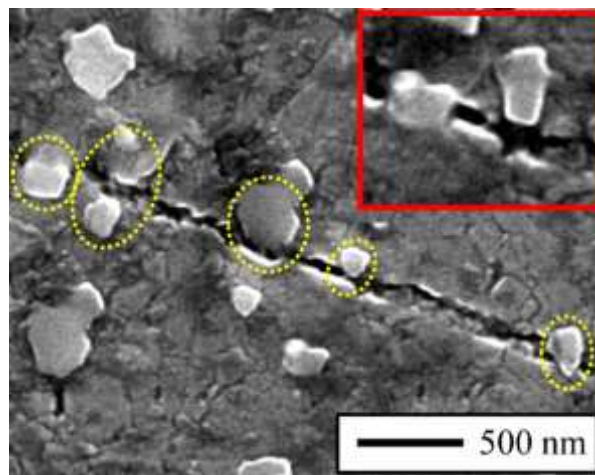


Figure 14 : Chemin de propagation de fissures dans une céramique B_4C -SiC. Les grains blancs sont du carbure de silicium [83].

D'autres ajouts ont été testés, notamment le fer par Frage *et al.* [84]. Le choix de cet ajout est lié au fait que les auteurs de cet article ont voulu évaluer le comportement thermochimique

du carbure de bore au contact avec les gaines de combustibles en acier qui seraient utilisées dans les futurs réacteurs nucléaires. Malheureusement, bien que cet ajout diminue la température de frittage en formant une solution solide de Fe-B-C (**Figure 15**), la formation de FeB entraîne l'apparition de microfissures du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique entre B₄C et FeB ($5,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour B₄C et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour FeB).

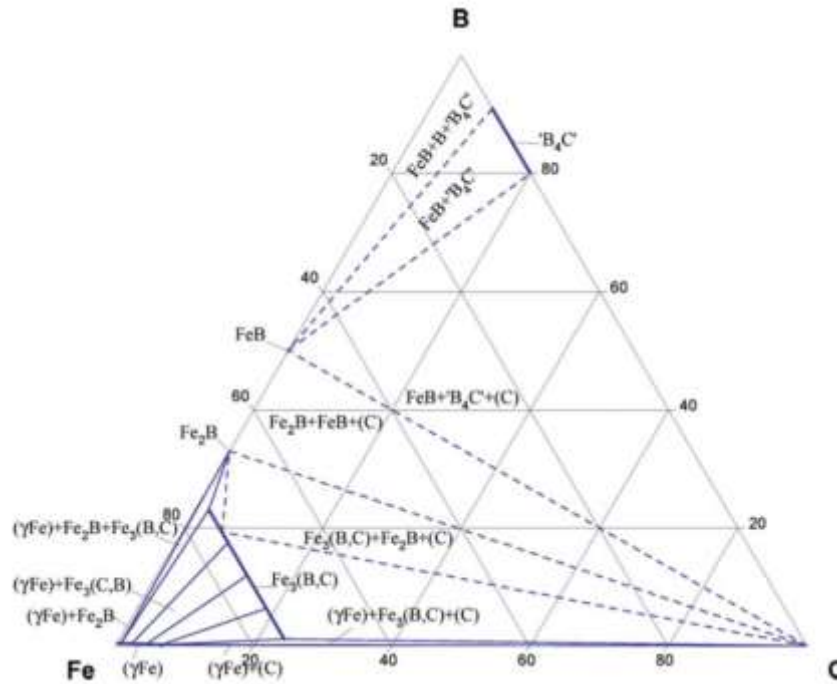


Figure 15 : Diagramme de phases ternaire B-C-Fe, en % atm. à 1050°C. [85]

1.5 Simulation numérique multi-physique du procédé SPS

Le frittage du carbure de bore par le procédé SPS permet l'obtention de céramiques denses tout en limitant le recours à des ajouts. Néanmoins, l'optimisation et la prédiction des conditions de frittage, contrôlant les caractéristiques microstructurales et donc les propriétés finales des pièces en carbure de bore ainsi élaborées, nécessitent l'utilisation de modèles numériques permettant de cartographier les champs physiques (densité de courant, température, contrainte) appliqués au lit de poudre durant un traitement SPS.

1.5.1 Couplage électro-thermique

La modélisation du chauffage par effet Joule induit en frittage SPS est régie par les équations aux dérivées partielles, correspondant respectivement à l'équation de conservation de la charge électrique et l'équation de la chaleur :

$$\nabla \cdot \vec{J} = \nabla(-\sigma \nabla U) = 0 \quad (1.10)$$

$$\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{J} \cdot \vec{E} \quad (1.11)$$

avec J la densité de courant, E le champ électrique, U le potentiel électrique, σ la conductivité électrique, C_p la chaleur spécifique, λ la conductivité thermique et T la température.

C'est en 1989 que la première étude de modélisation a été réalisée par Raichenko et Cherkova [86] qui ont réalisé une résolution analytique unidimensionnelle. Cette première brique posée, de nombreux modèles électrothermiques ont été développés depuis les années 2000. En 2001, Yoneya *et al.* [87] ont modélisé une partie des pistons et de la matrice ainsi que l'échantillon (**Figure 16**). Lors de ces travaux, les auteurs ont pris en compte les pertes thermiques par conduction et par rayonnement en considérant des échantillons conducteurs de cuivre et de graphite. Une de leurs conclusions est que la génération de chaleur se fait au niveau des pistons et que les gradients de température radiaux sont faibles, la différence de température entre le bord de l'échantillon et le centre étant de l'ordre d'une dizaine de Kelvin et, ce, pour les deux matériaux testés.

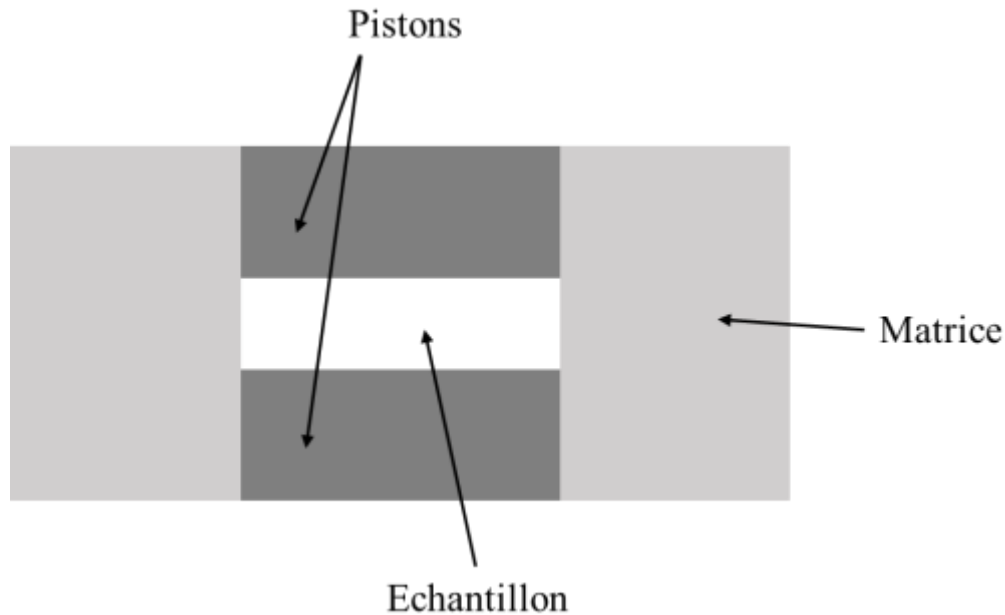


Figure 16 : Géométrie considérée pour la simulation du procédé SPS
par Yoneya et Ikeshoji [87]

La présence d'une différence de température radiale a été observée par Yucheng et Zhengyi [88] en 2002. En effet, les auteurs ont travaillé sur un échantillon de TiB_2/BN de 40 mm de diamètre. Ils ont alors mesuré, à l'aide de thermocouples, un gradient de température radial de $345\text{ }^\circ\text{C}$ entre le centre et le bord de l'échantillon pour une température mesurée de la poudre de $1700\text{ }^\circ\text{C}$. L'apparition de ce gradient est expliquée par la faible conductivité thermique de TiB_2/BN . Cette hypothèse est confirmée en 2009 par Tiwari *et al.* [89]. Ces auteurs ont constaté que, plus la conductivité thermique du matériau est faible, plus les gradients de température sont importants.

A partir de 2003, les différents modèles développés s'étoffent. Une première étude est menée par Matsugi *et al.* [90] dont le modèle prend en compte la totalité des pistons et les résistances de contact. Les températures calculées sont confrontées à des mesures expérimentales au centre de la partie libre du piston, au centre de l'échantillon, au sein du piston, et à différentes hauteurs dans la matrice. Une des principales conclusions de ces travaux est la localisation de la génération de chaleur au cours d'un traitement SPS. Les auteurs ont ainsi montré que les pistons sont la principale source de chaleur du fait de la réduction de section et de la concentration des lignes de courant. Ce résultat numérique a été confirmé en mesurant la répartition de température dans un échantillon en forme de T. Ainsi, les auteurs ont pu mesurer une différence de $200\text{ }^\circ\text{C}$ entre les deux pistons. De plus, ces auteurs ont montré que la présence

de gradients de température va engendrer des gradients de densité, les zones les moins denses correspondant aux zones les plus froides et inversement.

Les différentes études menées par Matsugi *et al.* [90] ont été réalisées en régime stationnaire. En 2004, Wang *et al.* [91] ont travaillé sur la détermination et la compréhension de l'évolution temporelle du champ de température en utilisant le logiciel d'éléments finis ANSYS. Le matériau considéré est le nitrure de bore, matériau électriquement isolant. Les résistances de contact électrique et thermique sont négligées. Ces auteurs montrent que la génération de chaleur se fait au niveau des pistons, avec un flux de chaleur par conduction vers la matrice et l'échantillon. L'échantillon de nitrure de bore étant isolant, il est l'élément le plus froid du système. Au final, la température du système s'homogénéise. En 2006, ces mêmes auteurs ont reproduit leurs travaux mais en utilisant un matériau électriquement conducteur, TiB_2/BN [92]. Ils ont constaté que l'échantillon est l'élément le plus chaud, contrairement aux études menées avec du nitrure de bore. Ils concluent que le meilleur moyen de limiter la présence de gradient thermique est de travailler à faible vitesse de montée en température, permettant ainsi une meilleure homogénéité de la température au sein de l'outillage.

En 2004, un modèle prenant en compte la totalité de la colonne SPS a été proposé par Zavalianos *et al.* [74] en utilisant le code par éléments finis ABAQUS et en prenant en compte les résistances de contact électrique et thermique. Le bilan des pertes thermiques réalisé lors de cette étude montre que la perte par conduction de la partie libre des pistons vers les électrodes refroidies correspond à plus de 80% des pertes thermiques. Les pertes radiatives correspondent à 20% des pertes totales. Néanmoins, il est à noter que cet écart diminue lorsque la température augmente, le pourcentage des pertes radiatives augmentant. Ainsi, pour une température de 1200 °C, les pertes radiatives correspondent à 60 % et les pertes par conduction 40% des pertes totales.

En 2005, Vanmeensel *et al.* [93] réalisent des expériences afin de mesurer l'évolution des résistances de contact en fonction de la température et de la pression appliquée en considérant des échantillons de ZrO_2 (isolant) et TiN (conducteur). Pour ce faire, trois assemblages sont développés (**Figure 17**). Ils obtiennent des valeurs de résistances de contact électrique et thermique qui diminuent avec l'élévation de la température, cette diminution étant plus importante pour les résistances verticales. Par ailleurs, du fait de fort gradient de température radial, ces auteurs ajoutent une feutrine en graphite isolante pour limiter les pertes radiatives et proposent une régulation de la température au niveau de l'axe du piston supérieur.

En 2007, Vanmeensel *et al.* [94] ont étudié l'apport de cette feutrine pour le frittage de pièces composites ZrO_2 -TiN. Ils ont montré que, pour un échantillon de diamètre 40 mm, la différence de température, entre le centre de l'échantillon et le bord extérieure de la matrice, chute de 140 °C à 30 °C avec l'ajout de la feutrine isolante

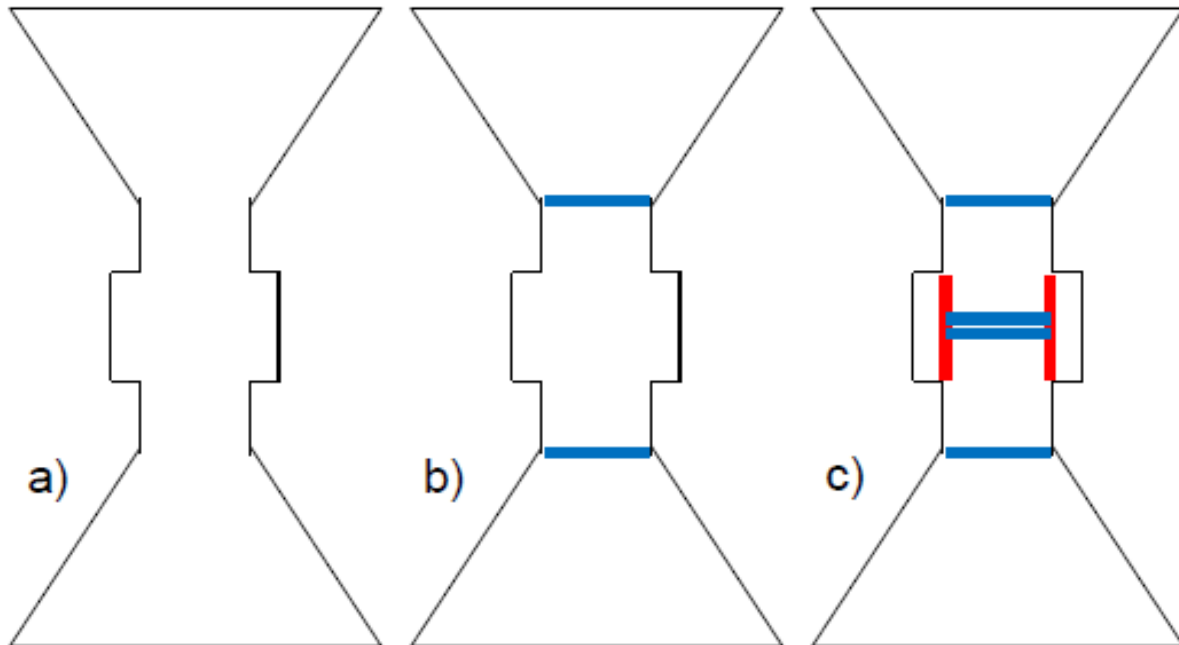


Figure 17 : Différentes configurations utilisées par Vanmeensel *et al.* [94] pour mesurer les résistances de contact : a) sans contact ; b) contacts horizontaux ; c) contacts horizontaux (bleu), contacts verticaux (rouge).

En 2005, Anselmi-Tamburini *et al.* [73] ont montré que, pour une pression extérieure appliquée supérieure à 50 MPa, les résistances de contact horizontales deviennent négligeables. Des travaux similaires menés par McWilliam *et al.* [95] en 2006 ont permis de confirmer ce résultat. En effectuant la transformée de Fourier du motif caractéristique du courant électrique pulsé (présentant une composante pulsée avec une fréquence d'environ 300 Hz) délivré par une machine SPS de type Dr. Sinter commercialisée par Fuji Electronics Industrial Co. Ltd. (Japon), Anselmi-Tamburini *et al.* [96] ont montré que la majorité de la puissance de chauffage est produite par des composantes de fréquences inférieures à 100 Hz. Ainsi, les flux de courant et la génération de chaleur peuvent être modélisés numériquement avec une bonne approximation en considérant un courant continu.

En 2013, Pavia *et al.* [97] ont réalisé des modélisations temporelles de tout l'assemblage SPS en utilisant comme échantillon un matériau isolant l'alumine. Ils ont également développé, sur une machine SPS de type Dr. Sinter, une instrumentation permettant de mesurer instantanément le courant délivré par la machine. Les valeurs moyennes et efficaces des caractéristiques du courant électrique sont ensuite calculées à partir de ces mesures instantanées. Ces données efficaces sont intégrées comme source de chaleur par effet Joule dans un modèle numérique par éléments finis. Ainsi, à partir de ces données électriques, ils ont montré que la résistivité électrique et la conductivité thermique de l'outillage en graphite sont des paramètres cruciaux contrôlant la distribution de température dans l'enceinte SPS.

En 2015, les travaux de Manière *et al.* [98] ont porté sur l'importance des résistances de contact verticales. En effet, afin de limiter les frottements entre pistons-matrice, échantillon-matrice et échantillon-pistons, des feuillets de Papyex, lubrifiant solide, sont généralement introduits. Ainsi, les auteurs se sont intéressés à l'influence de ces feuillets sur les résistances de contact. Ils constatent qu'au-delà de 50 MPa et pour des températures supérieures à 700 °C, les résistances de contact deviennent négligeables. Néanmoins, en appliquant une contrainte axiale inférieure à 50 MPa, plusieurs phénomènes sont identifiés à l'interface graphite-papyex-graphite : une élévation locale de la température de 100 °C due à la présence d'une résistance de contact verticale, un échauffement localisé au niveau des feuillets de Papyex corrélé à leur caractère fortement anisotrope.

1.5.2 Couplage thermo-mécanique

Outre les études précédentes traitant du couplage électro-thermique, des modèles multi-physiques intégrant le comportement thermomécanique de la colonne SPS ont été établis, permettant de prendre en compte ou non le processus de densification de la poudre.

Dans un premier temps, pour le couplage thermomécanique, des modèles thermoélastiques ont été établis en prenant en compte ou non le retrait macroscopique de l'échantillon. Ainsi, en 2007, Wang *et al.* [99] ont établi un modèle thermoélastique de la colonne SPS en considérant des échantillons denses de cuivre et d'alumine. Ils mettent en évidence l'existence de contraintes radiales et angulaires générées thermiquement par l'interaction poudre/matrice. Les ordres de grandeur de ces contraintes ne sont pas les mêmes en fonction de la nature des échantillons, le cuivre présentant des contraintes thermiques plus importantes. Ils relient ce résultat au fait que le cuivre présente un coefficient de dilatation thermique bien supérieur à

celui de l'alumine ($16,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ contre $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). De même, en 2009, Antou *et al.* [75] ont établi un modèle thermoélastique et ont appliqué celui-ci au frittage SPS de pièces de carbure de zirconium dense. Ils ont confirmé les résultats obtenus précédemment par Wang [99] à basse température, et ont montré que ces contraintes thermiques sont non négligeables voire prédominantes dans la pression hydrostatique vue par la poudre de ZrC à haute température (environ 2000°C). Après une analyse microstructurale, ils ont conclu que ces gradients de température et de contrainte engendrent des gradients microstructuraux (densité, taille de grains [100]). Enfin, en 2010, Wang *et al.* [101] ont amélioré leur modèle thermoélastique, en prenant en compte le retrait de la poudre mesuré expérimentalement et donc la dépendance au taux de porosité des propriétés thermophysiques de celle-ci.

Dans un second temps, des modèles thermomécaniques intégrant le processus viscoplastique de consolidation de la poudre ont été proposés. Olevsky *et al.* [102] ont ainsi utilisé le code COMSOL Multiphysics pour développer un modèle numérique électro-thermo-mécanique du frittage SPS d'une poudre d'alumine. Le processus de consolidation de l'échantillon poreux au cours du traitement SPS est décrit par un modèle de comportement mécanique proposé par Olevsky [103]. Ce modèle de comportement décrit la contrainte de fluage au sein de l'échantillon poreux en considérant une vitesse de déformation effective (W) qui intègre des modules visqueux normalisés de compression $\Psi(\rho)$ et de cisaillement $\varphi(\rho)$. Des expressions analytiques de ces modules dépendant de la densité relative ont été établies par Skorohod [104] et, ont été reprises récemment par Olevsky [103]. Cette réappropriation de ces expressions a été réalisée par analogie entre les équations décrivant les comportements visqueux linéaire et élastique linéaire des matériaux. Par ailleurs, Mondalek *et al.* [105] et Wolff *et al.* [106] ont décrit le comportement viscoplastique de poudres métalliques par le modèle d'Abouaf *et al.* [107], intégré respectivement dans le code CimLib (code interne développé au Centre de Mise en Forme des Matériaux - CEMEF, UMR CNRS 7635, Sophia-Antipolis, France) et dans le code commercial ABAQUS. Ce modèle relie la vitesse de déformation effective au champ de contraintes par une contrainte effective (σ_{eq}) intégrant deux constantes f et c dépendant de la densité relative. Wolff *et al.* [106] ont proposé une méthode d'identification de l'expression mathématique de ces deux constantes en combinant trois configurations de sollicitations mécaniques, c'est-à-dire des essais de compression et de frittages HIP et HP. Cependant, cette approche d'identification de ces deux constantes viscoplastiques est fortement limitée : d'une part, par le nombre important d'essais expérimentaux nécessaires, très consommateurs de temps ; d'autre part, par l'absence de transposition possible des expressions identifiées d'un

matériau à l'autre. Au final, ces modèles thermomécaniques permettent de mettre en évidence l'effet des gradients de contraintes sur les hétérogénéités microstructurales pouvant apparaître lors du frittage de pièces de forme complexe (**Figure 18**).

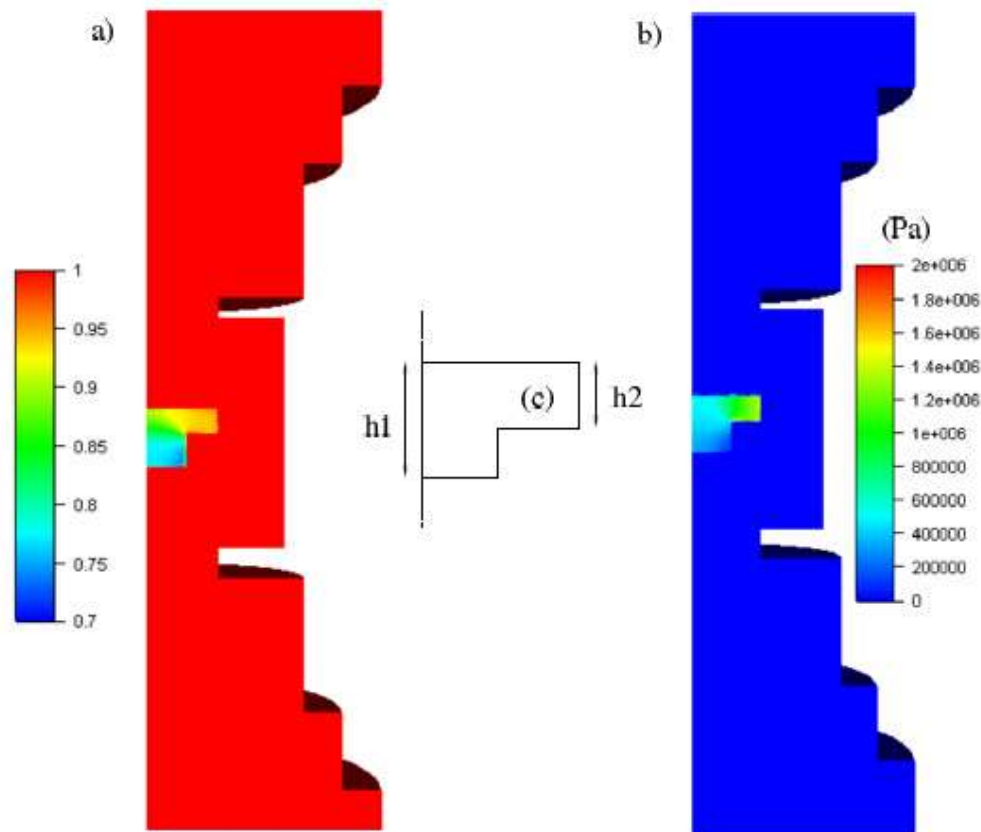


Figure 18 : Distributions spatiales de densité relative (a) et de pression hydrostatique (b) calculées par Mondalek et al. [108]

1.6 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a mis en évidence l'intérêt du carbure de bore pour des applications à très fort potentiel (nucléaire, balistique) compte-tenu de ses bonnes propriétés physiques. Toutefois, la maîtrise de ses conditions d'élaboration sous forme de pièces massives et denses est loin d'être aisée du fait de sa haute température de frittage et de son large domaine de teneur en carbone... Il est clairement apparu au cours de ce chapitre la difficulté de mesurer la composition chimique du carbure de bore. Il en découle des difficultés pour connaître exactement la stœchiométrie de cette phase et pour décrire parfaitement sa structure cristalline. Comme la stœchiométrie est un paramètre qui semble conditionner les propriétés au même titre

que la microstructure des massifs, il semble important de pouvoir maîtriser toutes les étapes (de la synthèse de la poudre au frittage) de la fabrication de céramiques à base de carbure de bore.

Au regard de la littérature, deux grandes méthodes sont actuellement utilisées industriellement pour produire des poudres de carbure de bore : i) la carboréduction de l'oxyde de bore, ii) la magnésiothermie. Ces deux modes de synthèse présentent à la fois des avantages (*i.e.* faible coût de production, granulométrie contrôlée, ...) mais aussi des limites intrinsèques comme la présence d'un taux de carbone libre résiduel ainsi que l'intervention d'étapes de broyage entraînant une contamination des poudres.

Il ressort de la littérature que, sans ajout d'additifs, le frittage naturel de crus de carbure de bore ne permet pas l'obtention de pièces denses de carbure de bore. Ainsi, l'ajout d'additifs de frittage (métalliques principalement) permet l'obtention de céramiques denses de carbure de bore mais engendre des phases secondaires qui entraînent par la suite une diminution de ses propriétés mécaniques. L'emploi de méthode de frittage sous charge, comme le HP ou le SPS, permettent d'envisager la fabrication de céramiques denses sans ajout de frittage. En outre, le récent développement de la technologie SPS permet la réalisation de pastilles frittées présentant des densités finales plus élevées avec des temps de traitement thermiques plus courts. De plus, cette technique conduit à un meilleur contrôle de la microstructure des céramiques.

Dans le cadre de cette thèse, dans un premier temps, nous avons développé un modèle numérique électrothermique permettant de simuler le procédé SPS. Afin de comprendre au mieux le chauffage par effet Joule se produisant au sein de la colonne SPS, il est nécessaire de pouvoir mesurer les différents paramètres clés (*i.e.* forme des pulses en fonction de la puissance électrique délivrée, tensions et intensités moyennes et efficaces).

Dans un deuxième temps, le comportement au frittage SPS d'une poudre commerciale submicrométrique de carbure de bore a été étudié. Plus particulièrement, l'effet de la composition chimique de la poudre commerciale initiale a été abordé. Dans le but d'obtenir des céramiques totalement densifiées, une étude paramétrique (rôles de la température, du temps de palier, de la charge appliquée) du procédé SPS a été menée. Pour finir, les mécanismes de densification relatifs au frittage SPS du carbure de bore ont fait l'objet d'une attention particulière.

Synthèse bibliographique

Dans un troisième temps, l'impact des procédés de mise en forme (voies sèche vs. liquide) sur l'aptitude au frittage SPS de la poudre de carbure de bore a été considéré.

2 Modélisation du procédé SPS - approches expérimentale et numérique

Le procédé SPS (Spark Plasma Sintering) combine l'application d'une pression uniaxiale et d'un chauffage assuré par effet Joule afin de consolider les matériaux sous forme pulvérulente. Ce dernier effet est produit par le passage d'un courant pulsé de haut ampérage (plusieurs milliers d'ampères). Il permet d'obtenir des rampes de montée en température très importantes (de plus de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Afin d'identifier la distribution des paramètres thermo-physiques (densité de courant, température) au niveau de la colonne de frittage et de la pièce céramique tout au long du traitement SPS, l'établissement d'un modèle numérique est nécessaire. Ce modèle permettra de déterminer notamment la température réelle de l'échantillon à chaque instant du traitement SPS. En effet, le cycle thermique est assuré en mesurant au pyromètre la température en surface de la matrice en graphite soit assez loin de l'échantillon pulvérulent. Plus particulièrement, la différence de conductivité électrique entre la poudre et la matrice va influencer sur le mécanisme de chauffage. En effet, la zone préférentielle d'échauffement par effet joule sera liée à la répartition de la densité de courant au travers de l'assemblage graphite, répartition qui va varier en fonction de la conductivité électrique de l'échantillon. Ainsi, pour un échantillon plus conducteur que la matrice, les lignes de courant traverseront majoritairement l'échantillon, *a contrario*, si l'échantillon est moins conducteur que la matrice, les lignes de courant passeront à travers la matrice en graphite. Ce modèle permettra aussi de définir la géométrie des matrices à utiliser pour minimiser l'apparition de gradients thermiques préjudiciables à l'obtention de pièces à microstructure contrôlée. Ainsi, un changement de dimensions de la pièce céramique à fritter va entraîner des changements dans la configuration géométrique de l'environnement de la pièce (*i.e.* évolution de la taille des entretoises entre les électrodes d'alimentation en courant électrique et les pistons, modification du diamètre de la matrice) entraînant des modifications importantes sur la distribution des lignes de courant, la distribution du champ de température. Afin de répondre à cette problématique, il est souvent nécessaire de réaliser des tests coûteux pour chaque changement apporté sur la poudre, la taille de la pièce céramique, des épaisseurs désirées,.... L'utilisation d'un modèle numérique permettrait de déterminer les conditions d'utilisation optimum et, ce, pour tout changement, et ainsi, de limiter le nombre d'essais.

L'établissement du modèle numérique requière de mesurer les différentes variables électriques (courant, tension, fréquences des pulses,...) caractéristiques du générateur et, par voie de conséquence, de procéder à une instrumentation appropriée de l'enceinte de frittage SPS.

2.1 Instrumentation de la machine SPS

2.1.1 Dispositif de frittage SPS utilisé et géométrie de l'outillage

Le dispositif de frittage SPS utilisé dans le cadre de cette étude est celui disponible au laboratoire SPCTS. Il s'agit d'une machine commerciale, de type Dr. Sinter 825 commercialisée par l'entreprise Fuji Electronics Industrial Co. Ltd. (Japon).

L'outillage en graphite (grade 2333, Groupe Mersen, France) composant la colonne SPS est constitué de six entretoises, deux pistons et d'une matrice **Figure 19**. Deux électrodes en Inconel sont en contact avec les entretoises aux deux extrémités de la colonne SPS. Ces électrodes sont refroidies par des pièces métalliques intégrant une circulation d'eau. Des feuillets en graphite d'épaisseur 0,2 mm (Papyex[®], N998, Mersen, France) sont utilisés comme lubrifiant solide et recouvrent la surface interne de la matrice et les surfaces des pistons. De plus, un feutre de graphite d'épaisseur 10 mm (RVG 2000, Mersen, France) est déposé sur les faces latérales de la matrice en graphite afin de diminuer les pertes radiatives pendant le chauffage, ce feutre présentant une très faible conductivité thermique.

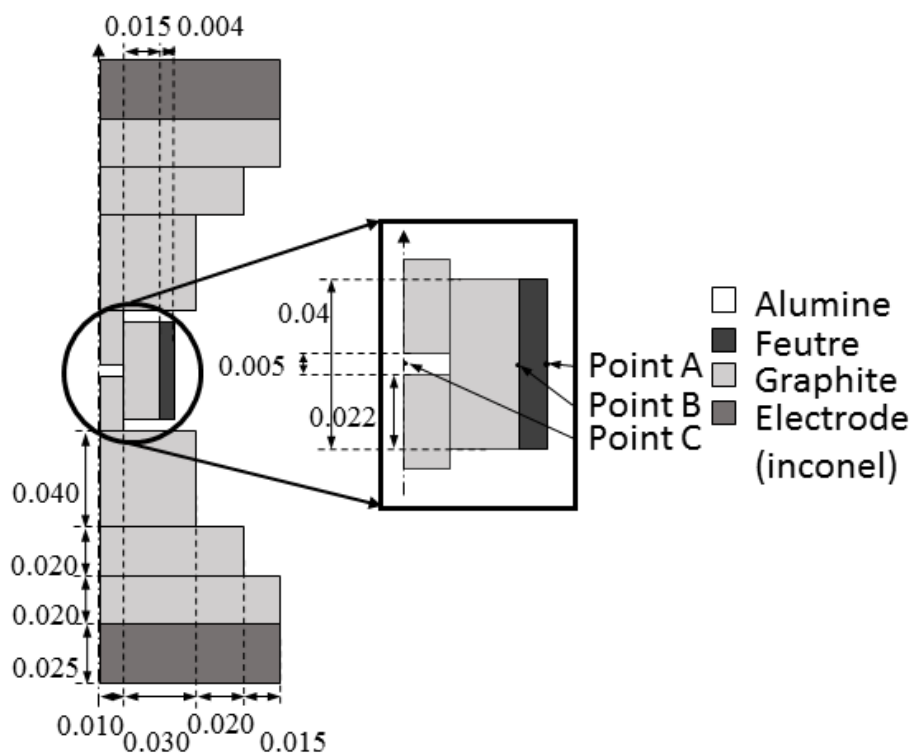


Figure 19 : Représentation schématique de l'enceinte de frittage SPS (coordonnées en mètres) : colonnes SPS pour le frittage de pastilles d'épaisseur 5 mm et de diamètres 20 mm (a) et 50 mm (b).

La poudre de référence utilisée pour déterminer expérimentalement les caractéristiques de la source de courant pulsé est une poudre commerciale d'alumine alpha (TM-DAR, TaiMei Chemicals, Japon) de haute pureté (99,99%) avec une taille de grains submicrométrique ($D_{50} = 140$ nm). Cette poudre a été choisie car ses propriétés thermophysiques sont bien connues et car elle a été au centre de nombreuses études sur son comportement au frittage SPS au sein du laboratoire SPCTS [110] ainsi que dans d'autres laboratoires [73,106].

2.1.2 Développement d'une instrumentation électrique et thermique spécifique

Dans une première phase, une instrumentation spécifique a été mise en place afin de mesurer et d'enregistrer simultanément le signal de courant pulsé délivré par la machine SPS et la température en différents points de la colonne SPS.

Les machines SPS commerciales de type Dr Sinter sont équipées de galvanomètres magnétoélectriques de mesures de l'intensité et de la tension du courant, qui permettent de

connaître à tout moment les valeurs moyennes imposées par le générateur de pulses à une fréquence d'acquisition de 1 Hz. Or, le chauffage résistif, impliqué dans le cas d'une machine SPS, est proportionnel aux valeurs efficaces de tension et d'intensité. Actuellement, seuls deux travaux de la littérature Cincotti *et al.* [111] et Pavia *et al.* [112] font état du développement de systèmes d'acquisition des données électriques permettant de mesurer instantanément les valeurs et variations des caractéristiques du courant. Ces valeurs instantanées permettent de remonter aux valeurs efficaces de tension et d'intensité. Une fois les valeurs électriques efficaces calculées, elles sont intégrées dans des modèles numériques utilisant des éléments finis, et sont utilisées pour calculer l'énergie thermique produite par effet Joule. Ainsi, à partir de ces données électriques précises, Pavia *et al.* [112] ont montré que la résistivité électrique et la conductivité thermique du graphite sont deux paramètres importants contrôlant la distribution de la température au sein de la colonne SPS. Néanmoins, l'effet du courant pulsé sur l'évolution de température durant le stade anisotherme du cycle de frittage n'a pas été étudié.

Afin de comprendre cet effet, une instrumentation similaire à celle utilisée par Pavia *et al.* [112] a été développée. Cette instrumentation est apparue comme simple à mettre en œuvre et a permis de donner des informations importantes sur l'évolution de l'onde de courant pulsé en fonction des paramètres d'entrée étudiés (séquence on-off, diamètre des pièces...).

La mesure de la tension appliquée aux bornes de la colonne en graphite est effectuée *via* deux électrodes (disques en acier inoxydable de diamètre 150 mm et d'épaisseur 0,5 mm) placées entre les électrodes en Inconel et les entretoises aux extrémités de la colonne SPS

Figure 20.

Pour la machine SPS utilisée lors de cette étude, de type Dr. Sinter SPS 825, l'intensité du courant électrique délivrée peut atteindre 8000 A. Les plaques de cuivre servant à conduire le courant présentent une largeur voisine de 30 cm et une épaisseur de 2 cm. Une boucle de Rogowski (modèle CWT60, Power Electronic Measurements Ltd, Angleterre) adaptée à la géométrie des électrodes en cuivre de la machine a été utilisée pour mesurer sans contact l'intensité du courant. Cependant, ce type de capteur ne permet pas de mesurer la composante continue du courant électrique. Par conséquent, cette dernière doit être restaurée avant calcul des valeurs moyennes et efficaces de l'intensité. Cela est possible en corrigeant les valeurs mesurées durant les impulsions de courant par les valeurs mesurées durant les temps morts où l'intensité mesurée doit être nulle.

La mesure de température a été menée à l'aide de trois thermocouples positionnés aux points A, B et C. Le thermocouple situé au point A est un thermocouple de type K, et les thermocouples aux points B et C sont de type S.

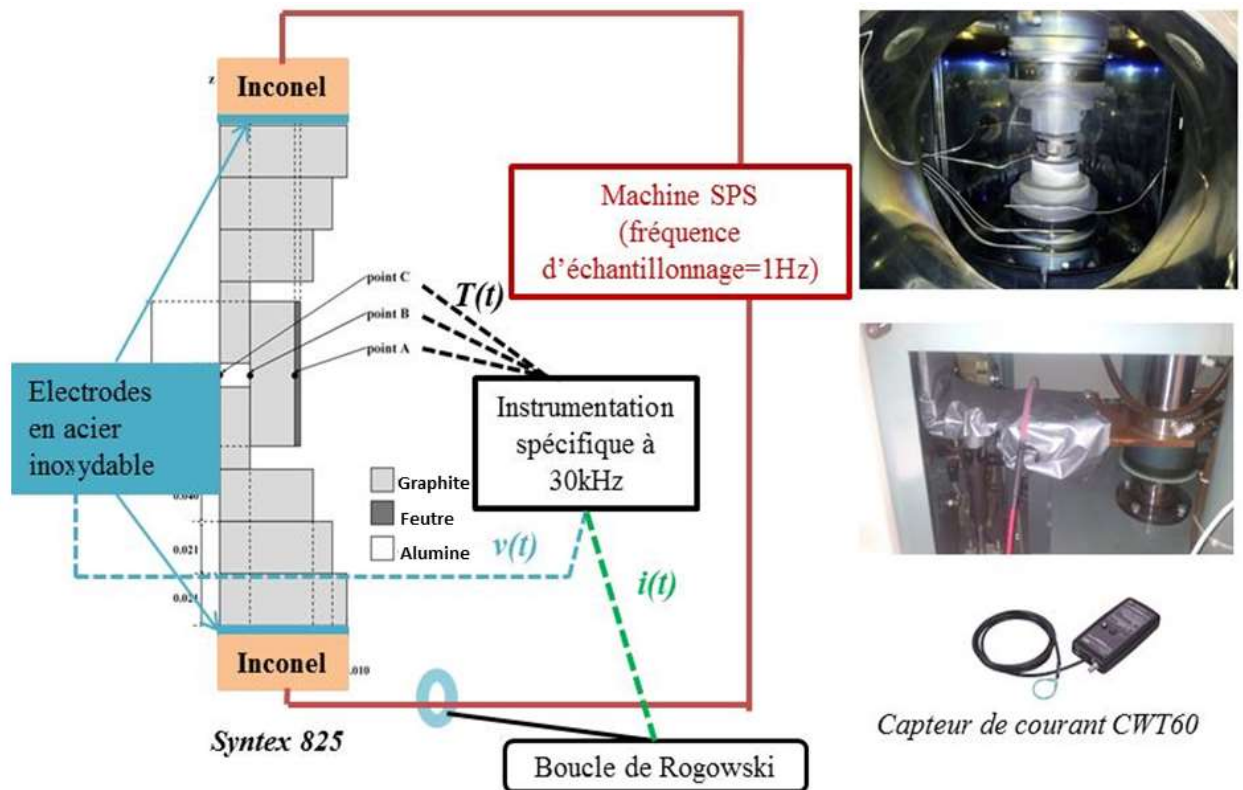


Figure 20 : Schéma et macrographies de l'instrumentation spécifique mise en place sur l'enceinte commerciale de frittage Dr. Sinter 825.

Les différents outils de mesure (électrodes, boucle de Rogowski et thermocouples) sont reliés à une carte d'acquisition (châssis NI cDAQ-9174 avec trois modules de type CRIO-9215, National Instrument, France), combinée à un logiciel d'acquisition développé sous Labview (logiciel National Instrument, France). La fréquence des pulses étant d'environ 300 Hz, la fréquence d'acquisition choisie est de 30 kHz afin de décrire précisément chaque impulsion.

La **Figure 21** présente les données électriques et thermiques typiquement enregistrées pour une séquence de 12 impulsions et de 2 temps morts [96,97,113] durant le frittage SPS de la poudre d'alumine TM-DAR de référence (vitesse de chauffage de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, température de palier de 1100°C , durée de palier de 5 min, contrainte appliquée de 75 MPa). Les données électriques des **Figure 21 b-c** ont été acquises pour une intensité efficace délivrée de 233 A.

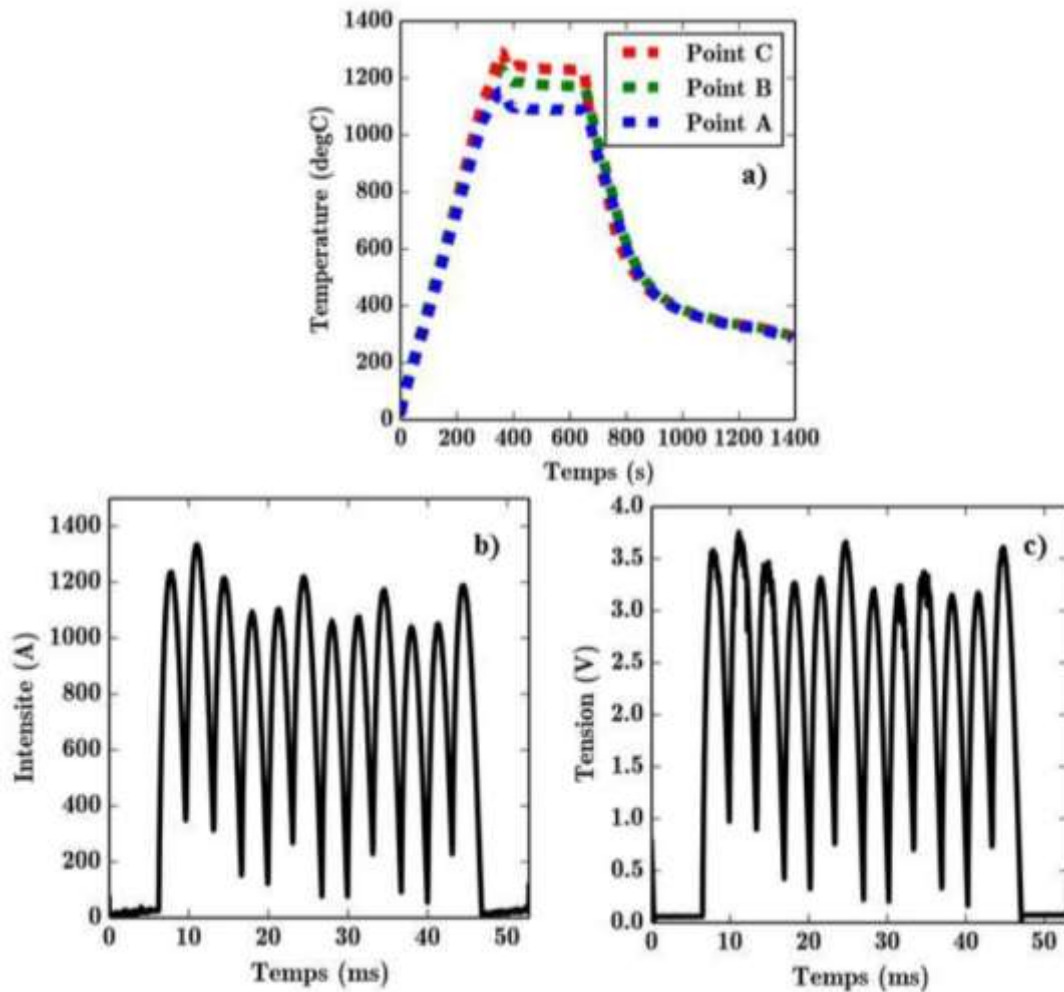


Figure 21 : Données électriques et thermiques typiques enregistrées : (a) températures en différents points ; intensité (b) et tension (c) du courant pulsé instantané.

2.1.3 Caractéristiques de fonctionnement de la source de courant pulsé

Grâce à l'instrumentation spécifique développé, les caractéristiques de fonctionnement du générateur de courant pulsé ont été analysées à la fois en termes de forme des pulses, d'évolution des durées de pulses et de temps morts, de variation des différentes composantes du courant. Dans ce dernier cas, l'apparition d'une composante continue et son évolution en fonction de l'intensité délivrée ont fait l'objet d'un travail plus spécifique. L'objectif est notamment de permettre une meilleure compréhension de la corrélation entre les caractéristiques de fonctionnement du générateur de pulses et l'évolution des valeurs moyenne et efficace du courant délivré au cours d'un cycle de frittage SPS.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur l'évolution de la durée des pulses et des temps morts en fonction de l'intensité délivrée par le générateur (**Figure 22**). On définit

plusieurs temps caractéristiques : le nombre de pulses (N_{on}), le nombre de temps morts (N_{off}). On appelle un train de pulses l'ensemble des pulses (N_{on}) suivi par l'ensemble des temps morts (N_{off}). On définit aussi le temps de pulse (hors composante continue) par T_w . Le temps d'un pulse élémentaire (du début d'un pulse au départ du pulse suivant) est défini par T_{on} , et le temps élémentaire dit off est défini par :

$$T_{off} = \frac{\tau_{on} + \tau_{off} - N_{on}T_{on}}{N_{off}} \quad (2.1)$$

avec τ_{on} le temps d'un train de pulses et τ_{off} le temps total des temps morts entre deux trains de pulses.

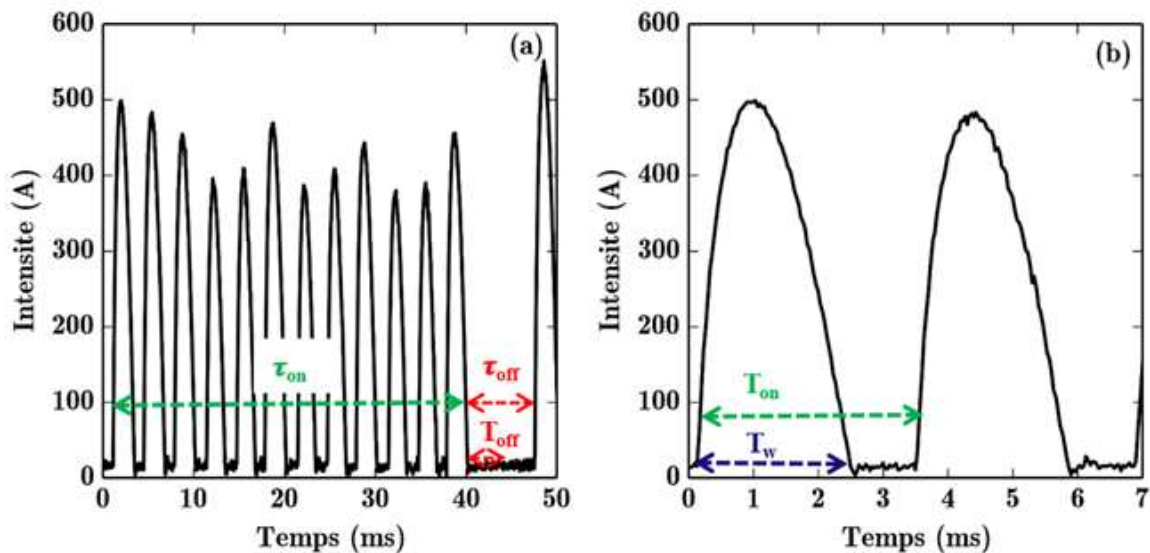


Figure 22 : Evolution de l'intensité enregistrée en fonction du temps d'application du courant pour une séquence de pulses 12-2 et pour une intensité efficace de 233 A.

Sur la **Figure 23**, des trains de pulses (séquence 12-2) enregistrés à différentes intensités ont été reportés. On constate que la durée caractéristique du pulse est modifiée lorsque l'intensité efficace augmente. A basse intensité, le pulse du courant retombe à zéro avant la fin de la durée d'un pulse élémentaire (T_{on}). La largeur du pulse (T_w) augmente de 1,40 à 3,35 ms à faible intensité (*i.e.* $0 < I_{eff} < 714$ A), avant d'atteindre une asymptote à 3,3 ms. La durée théorique du T_{on} est de 3,3 ms, alors que les données expérimentales montrent que cette durée varie de 3,32 à 3,49 ms en fonction de l'intensité du courant délivré (**Figure 24**). Pour des intensités supérieures à 714 A, le courant pulsé ne retombe pas à 0 avant la fin du pulse

élémentaire (T_{on}). Ce comportement induit deux caractéristiques du générateur. Premièrement, à haute intensité le signal peut se diviser en deux parties, une composante continue et une composante pulsée. Deuxièmement, en considérant la durée totale de la série de pulses, on note une augmentation de la durée du pulse élémentaire (T_{on}) et une diminution du temps mort lorsque le courant délivré augmente (T_{off}). Cette caractéristique de la source de courant entraîne une diminution linéaire du temps mort total (τ_{off}) avec l'augmentation du courant.

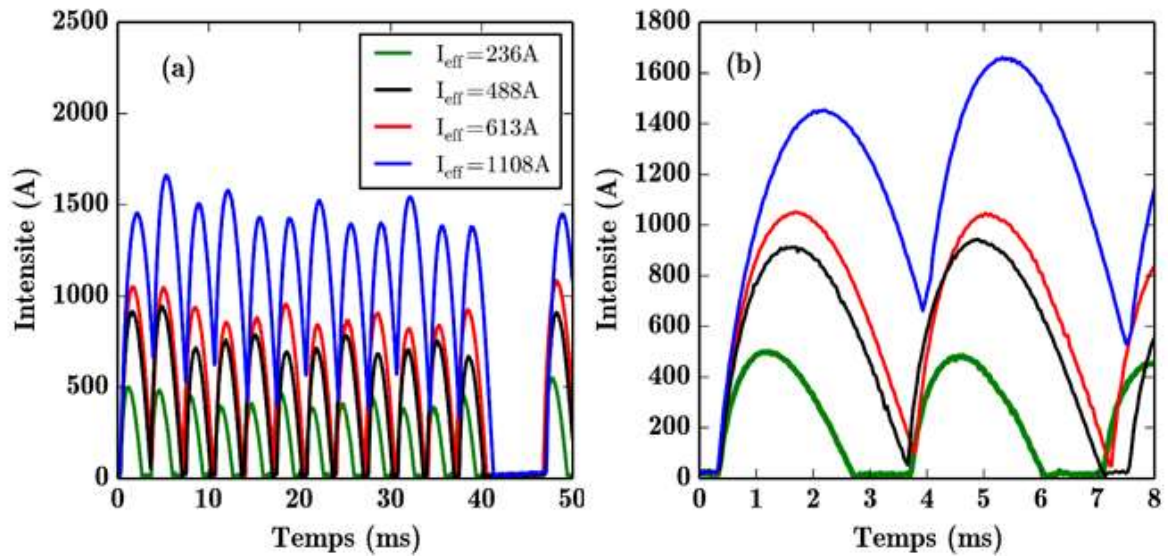


Figure 23 : Séquences d'impulsions à différentes valeurs d'intensité efficace du courant.

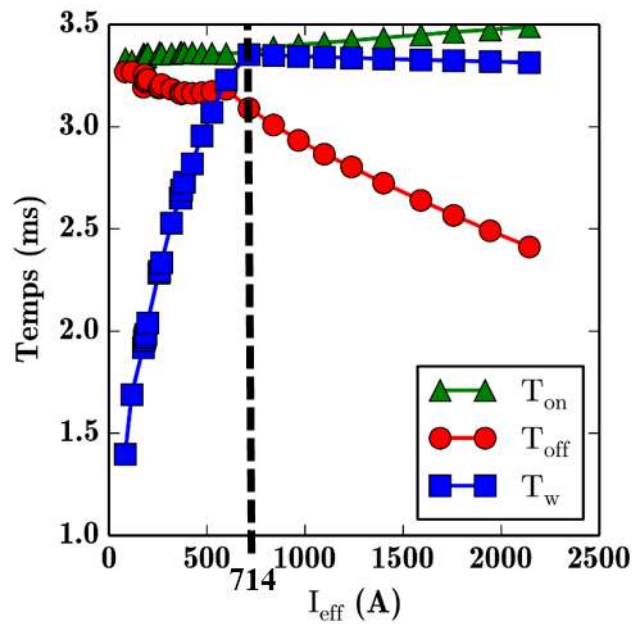


Figure 24 : Evolution du temps d'un pulse (T_w), du pulse élémentaire, temps d'un pulse et du temps mort entre deux pulses (T_{on}) et, de la durée élémentaire du temps mort (T_{off}) en fonction de l'intensité efficace.

Par la suite, l'évolution des deux composantes (continu et pulsé) du courant a été étudiée en fonction de l'intensité efficace délivrée par le générateur de pulses. Dans ce contexte, la **Figure 25** présente les résultats à deux intensités efficaces.

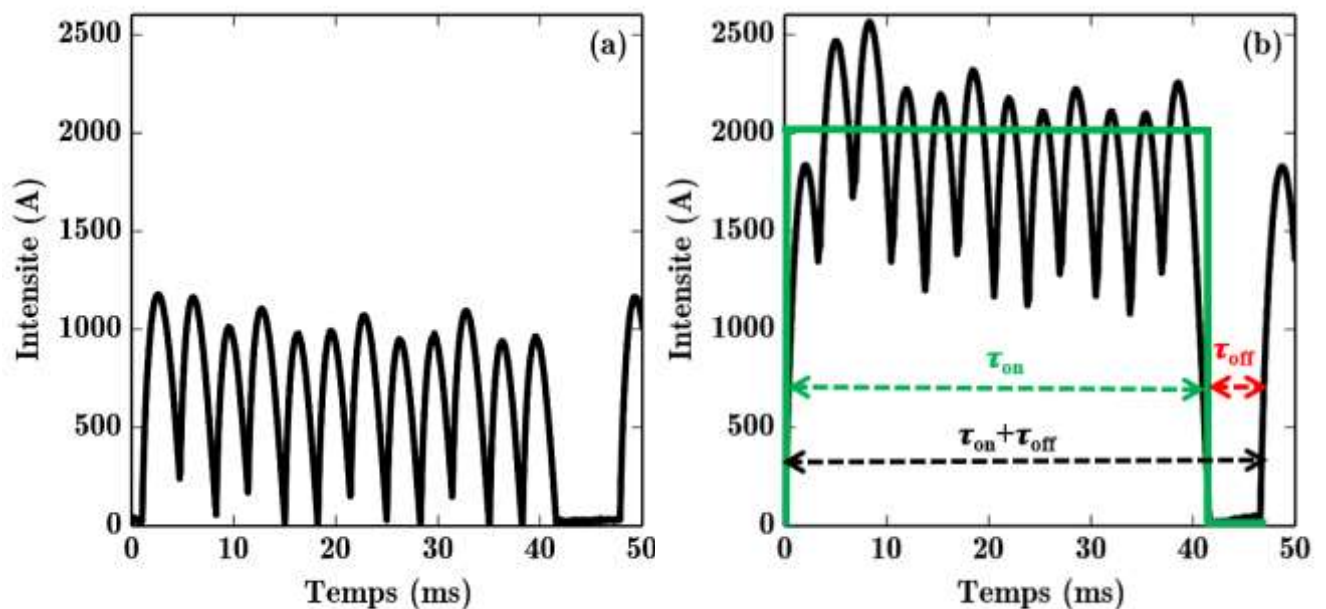


Figure 25 : Séquences d'impulsions mesurées à deux valeurs d'intensité efficace du courant : (a) $I_{eff} = 844 \text{ A}$; (b) $I_{eff} = 1755 \text{ A}$

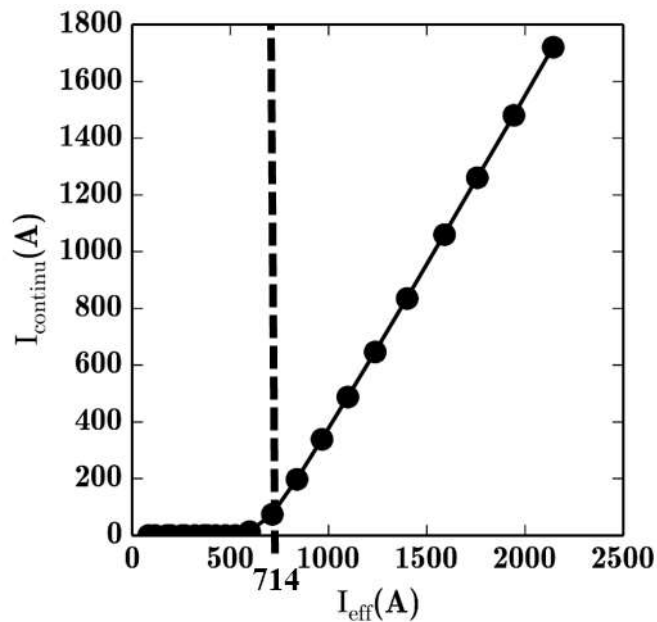


Figure 26 : Evolution de la composante « courant continu » en fonction de l'intensité efficace.

On constate que la valeur de l'intensité moyenne est toujours inférieure à la valeur de l'intensité efficace. Ce résultat peut être imputé au caractère pulsé du courant. De plus, on constate qu'à basse intensité, soit au début du chauffage, le signal de l'intensité ne comprend qu'une composante pulsée avec une amplitude maximum de 1000 A (**Figure 26**). Pour des intensités efficaces supérieures, une composante continue s'ajoute à la composante pulsée du courant, tout en gardant une intensité maximale des pulses d'environ 1000 A. Cette composante « continue » augmente avec l'intensité efficace délivrée. Cette caractéristique de fonctionnement est directement corrélée par la source de puissance à thyristors des machines SPS de type Dr. Sinter.

Les deux caractéristiques du générateur étudiées, à savoir l'évolution de la durée du temps mort et l'ajout d'une composante continue à celle pulsée, conduisent à une décroissance logarithmique du rapport entre les valeurs efficaces et moyennes de l'intensité du courant pulsé en fonction de l'intensité efficace délivrée. Cette évolution est similaire à celle mesurée par Cincotti *et al.* [1] (**Figure 27**) pour une machine Dr. Sinter 515S présentant une intensité moyenne maximum de 5000 A. Il est donc envisageable que les caractéristiques du générateur de pulses soient transposables aux autres machines SPS de type Dr. Sinter.

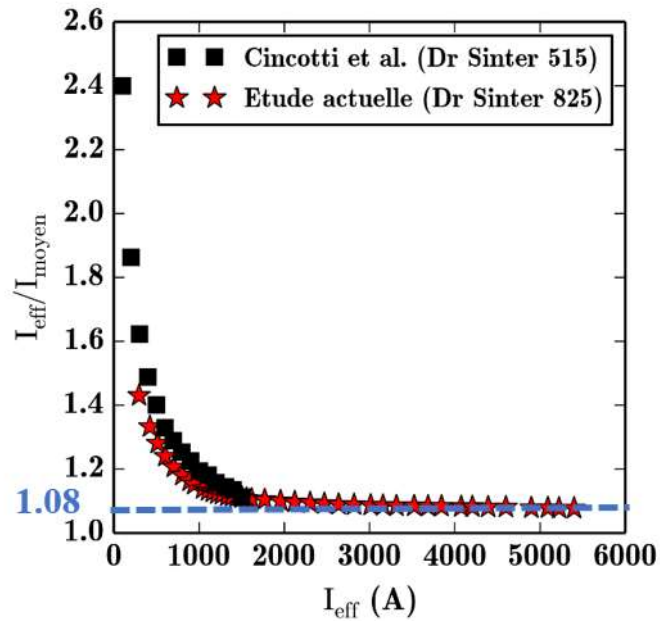


Figure 27 : Evolution du rapport entre l'intensité efficace et l'intensité moyenne en fonction de l'intensité efficace délivrée.

De plus, on constate que l'évolution du rapport $I_{\text{eff}}/I_{\text{moyen}}$ tend vers une valeur asymptotique d'environ 1,08 pour des intensités efficaces supérieures à 1000 A. En effet, à forte intensité, la composante continue du courant est majoritaire par rapport à la composante pulsée, cette dernière étant limitée à une amplitude maximale de 1000 A.

Il est donc possible de simplifier par approximation, le signal pulsé par un signal carré tel que (**Figure 28**) :

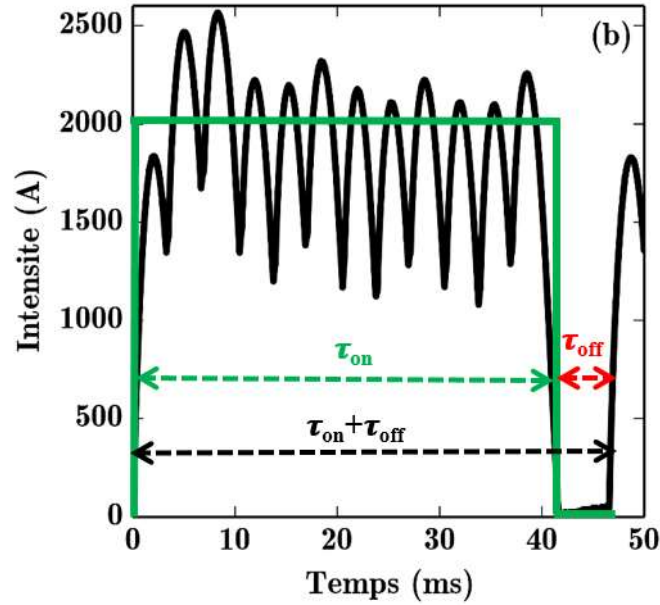


Figure 28 : Représentation schématique du courant pulsé par un signal carré.

$$I(t) = I_{max} \text{ pour } 0 < t < \tau_{on} \quad (2.2)$$

$$I(t) = 0 \text{ pour } \tau_{on} < t < \tau_{on} + \tau_{off}$$

Ainsi, les intensités moyenne et efficace théoriques sont :

$$I_{moyen} = I_{max} \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} \quad (2.3)$$

$$I_{eff} = I_{max} \sqrt{\frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}}} \quad (2.4)$$

Au final, le rapport théorique à forte intensité dépend uniquement des durées d'impulsions et de temps morts tel que :

$$\frac{I_{eff}}{I_{moyen}} = \sqrt{\frac{\tau_{on} + \tau_{off}}{\tau_{on}}} \approx \sqrt{\frac{14}{12}} \approx 1,08 \quad (2.5)$$

Ainsi, en considérant un signal carré, pour une séquence 12-2 et en supposant la durée élémentaire d'impulsions et de temps morts identique, on retrouve la valeur asymptotique de 1,08.

2.2 Modélisation numérique électro-thermique

Au vu des résultats précédents, les caractéristiques de fonctionnement du générateur contrôlent directement le courant pulsé délivré. Il est donc important d'établir un modèle électro-thermique permettant de mieux identifier les paramètres physiques qui régissent l'évolution de la température durant un traitement SPS.

2.2.1 Propriétés des matériaux présents dans l'enceinte SPS

Les propriétés thermophysiques de l'outillage en graphite et des électrodes en Inconel sont reportées dans les Tableau 7 et 2. Pour décrire les propriétés physiques de la poudre d'alumine choisie, les données expérimentales de la littérature pour des céramiques à base d'alumine sub-micrométrique de haute pureté sont considérées dans le modèle numérique. Elles sont exprimées en fonction de la température et de la densité relative. Les données utilisées lors de la présente étude sont reportées dans les Tableau 9 et 3. L'évolution considérée de la conductivité électrique en fonction de la densité relative s'appuie sur les travaux de Maxwell-Garnett [114], en considérant le compact granulaire comme un matériau massif comportant des pores fermés et sphériques. Bien qu'incomplet, ce modèle permet de prendre en compte de façon simple l'évolution des propriétés du compact granulaire au cours du frittage, et est donc bien adapté au stade final du frittage.

Tableau 7 : Propriétés de l'inconel, du graphite (données fournisseur) et de l'alumine dense en fonction de la température (exprimée en Kelvin).

Propriétés	Inconel 600	Graphite 2333	Alumine (densité relative 100%)
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	10,09 - 1,57 × 10 ⁻² × T [112] http://www.hightempmetals.com/	-6,13233037 × 10 ⁻⁹ × T ³ +3,74876934 × 10 ⁻⁵ × T ² -8,55642194 × 10 ⁻² × T +100,052056 [106]	5,5 + 34,5 × e ^{-0,0033 × (T - 273)} [115,116]
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	344 + 2,50 × 10 ⁻¹ × T	-34,27 + 2,72 × T - 9,6 × 10 ⁻⁴ × T ² [106]	1044,6 + 0,1742 × T - 2,796 × 10 ⁷ × T ⁻² [115,116]
Résistivité électrique (Ω.m)	9,82 × 10 ⁻⁷ + 1,6 × 10 ⁻¹⁰ × T [112]	5,81004340 × 10 ⁻¹⁶ × T ³ +1,29101557 × 10 ⁻¹² × T ² -9,17654490 × 10 ⁻⁹ × T +1,84024743 × 10 ⁻⁵ [106]	$\frac{10^{10}}{8,7 \cdot 10^{19} T^{-4,82}}$ [117,118]
Masse volumique (kg.m ⁻³)	8430 [112]	1860 [106]	3970 [110]

Tableau 8 : Propriétés du feuillet (données fournisseur) et du feutre en graphite en fonction de la température (exprimée en Kelvin).

Propriétés thermoélectriques	Feuillet en graphite (Papyex®, grade N998)	Feutre en graphite (grade RVG 2000)
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Plan 140-160 Epaisseur 4-6	Pour T < 1273 K : 2,00287916 × 10 ⁻⁷ × T ² -1,90654633 × 10 ⁻⁴ × T + 0,141867898 Pour T > 1273 K : 0,217 [106]
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Plan/Epaisseur 711	Pour T < 1673 K : 0,69782609 × T + 507,53695652 Pour T > 1673 K : 1675 [106]
Coefficient d'émissivité (-)	Plan/Epaisseur 0,8	0,99
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	Plan ≈ 100000 Epaisseur ≈ 1666	333 [106]
Masse volumique (kg.m ⁻³)	Plan/Epaisseur 1120	88 [106]

Tableau 9 : Propriétés du compact granulaire d'alumine en fonction de la densité relative (ρ).

Propriétés thermophysiques	Alumine poreuse
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\lambda_{\text{eff}}(\rho, T) = \lambda(T) \cdot e^{-1.5\left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)}$ [119]
Capacité thermique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$C_{p,\text{eff}}(\rho, T) = \rho \cdot C_p(T)$
Conductivité électrique (S.m^{-1})	$\sigma_{\text{eff}}(\rho, T) = \sigma(T) \cdot \left(1 - \frac{3(1-\rho)}{3-\rho}\right)$ [114,120]

2.2.2 Système d'équations différentielles

Le modèle numérique électrothermique développé pour décrire le procédé SPS est basé sur un système d'équations aux dérivées partielles couplées, associée à des conditions initiales et aux limites, qui sont résolues par le code par éléments finis COMSOL Multiphysics.

Deux études précédentes, menées par Anselmi-Tamburini *et al.* [73] et par Pavia *et al.* [112], ont permis de montrer que la génération de chaleur peut être modélisée numériquement en utilisant un courant continu en première approximation. En effet, en effectuant la transformée de Fourier du motif caractéristique du courant électrique pulsé fourni par une machine SPS de type Dr. Sinter (courant présentant une composante pulsée avec une fréquence d'environ 300 Hz), Anselmi-Tamburini *et al.* [73] ont montré que la majorité de la puissance de chauffage était produite par des composantes de fréquences inférieures à 100 Hz. En outre, Pavia *et al.* [112] ont démontré que l'assemblage outillage/échantillon avait un comportement purement résistif. La partie électrique du modèle développé est ainsi résolue en régime stationnaire, l'analyse thermique étant conduite en régime temporel.

Les valeurs de potentiel électrique et les champs de température sont contrôlés par les deux équations qui correspondent respectivement à la conservation de la charge électrique et à l'équation de la chaleur :

$$\nabla \cdot (\vec{j}) = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) + \rho_v C_p \frac{\partial T}{\partial t} = q_e \quad (2.7)$$

avec $\vec{j} = \frac{1}{\rho_e} \vec{E}$ la densité de courant électrique où $\vec{E} = -\nabla U$ est le champ électrique, U le potentiel électrique, ρ_e la résistivité électrique, λ la conductivité thermique, ρ_v la masse volumique, C_p la capacité thermique, T la température et t le temps.

De plus, il faut prendre en compte l'effet Joule, qui relie le potentiel électrique et le champ de température. Cette quantité de chaleur produite par effet Joule est exprimée comme suit :

$$q_e = \vec{j} \cdot \vec{E} = |\vec{j}| \cdot |\vec{E}| = JE = \rho_e \cdot J^2 \quad (2.8)$$

Du fait de la symétrie axiale de l'enceinte de frittage SPS suivant l'axe Oz, le modèle numérique choisi est axisymétrique et en deux dimensions. La géométrie de la colonne SPS est maillée en utilisant des éléments rectangulaires linéaires à quatre nœuds. Un maillage adaptatif (*i.e.* comportant différentes densités d'éléments) d'environ 24 000 éléments a été utilisé pour modéliser cette géométrie. L'échantillon et les interfaces matrice/papyex/échantillon sont décrits par un maillage plus fin.

2.2.3 Conditions aux limites

Afin de résoudre le système d'équations aux dérivées partielles, des conditions initiales et aux limites sont imposées. Ces conditions sont reportées ci-après pour la partie électrique :

- le potentiel électrique initial de l'ensemble est de 0V ;
- les faces latérales de l'outillage en graphite sont supposées être isolées électriquement ;
- l'électrode inférieure est supposée être reliée à la masse et avoir un potentiel électrique fixe de 0V ;
- l'évolution de l'intensité efficace du courant pulsé, imposée au niveau de l'électrode supérieure et déterminée à partir des mesures électriques expérimentales, a été considérée.

Concernant la partie thermique, les conditions sont données ci-après :

- la température initiale est de 20°C dans tout le système ;

- le traitement thermique se déroulant sous vide, les pertes de chaleur par convection à la surface de la matrice, des pistons (parties nues) et des entretoises sont négligées ;
- un système de refroidissement par circulation d'eau évacue une partie de la chaleur au niveau des électrodes en Inconel. Les pertes thermiques par convection sont déterminées par l'équation du flux de chaleur suivante :

$$\Phi_c = h_c(T_i - T_w) \quad (2.9)$$

où h_c est le coefficient de convection, T_i la température de l'eau considérée constante (17°C) et T_w la température de la face de l'électrode en contact avec l'eau. Une étude menée par Vanmeensel *et al.* a permis d'estimer la valeur du coefficient de convection ($880 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}$) sur la base de comparaisons entre des calculs numériques et des mesures expérimentales de température. Ces mesures ont été menées durant le refroidissement d'une colonne SPS de géométrie simplifiée et sans apport de courant électrique.

- Les pertes thermiques par rayonnement des surfaces externes verticales en graphite sont considérées par la relation de Stefan-Boltzmann :

$$\Phi_r = \sigma_{sb} \varepsilon (T_e^4 - T_p^4) \quad (2.10)$$

où $\sigma_{sb} = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est 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 de la paroi froide opposée correspondant à la tôle en acier inoxydable disposée dans l'enceinte. L'évolution de la température de la paroi métallique a été mesurée en fonction de la température de l'assemblage (voir **Figure 29**).

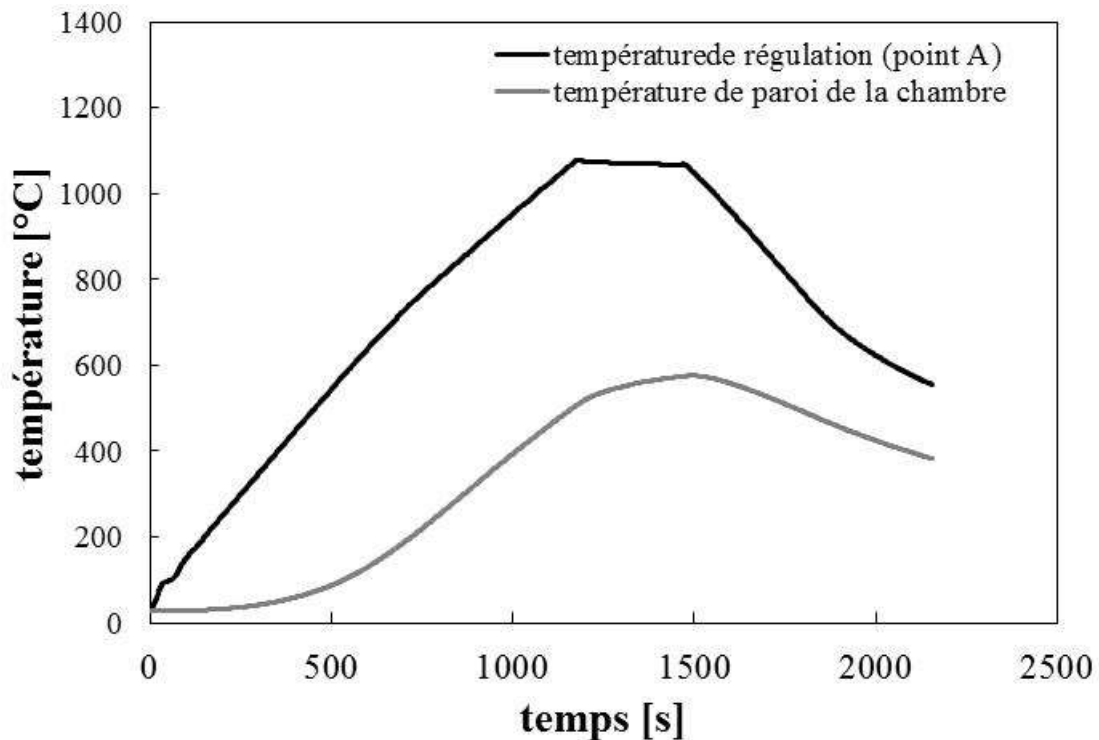


Figure 29 : Evolution de la température de la partie métallique (en gris) en fonction de la température de l'assemblage.

Cette étude a permis de déterminer une équation qui sera par la suite intégrée au modèle de simulation où T_p est la température de la paroi froide et T_A la température de l'assemblage au point A

$$T_p = -4,64 \cdot 10^{-10} \cdot T_A^4 + 1,34 \cdot 10^{-6} \cdot T_A^3 - 5,47 \cdot 10^{-4} \cdot T_A^2 + 9,67 \cdot 10^{-2} T_A + 22,74 \quad (2.11)$$

- Du fait de la symétrie horizontale de l'empilement décrit par l'outillage, les pertes radiatives au niveau des faces horizontales sont supposées être absorbées par les faces opposées, et donc s'annuler. Elles ne sont donc pas prises en compte dans la suite du travail de modélisation.
- Les résistances de contact horizontales (électrique et thermique) sont considérées comme nulles. En effet, des travaux menés par Anselmi *et al.* [96] montrent qu'à partir d'une certaine pression appliquée (voisine de 20MPa), les résistances de contact sont négligeables. Cette hypothèse a été vérifiée par ces auteurs qui ont réalisé des expériences où ils ont mesuré les résistances électriques, à température ambiante et à différentes pressions uniaxiales. Ces expériences ont démontré en effet

l'invariance des valeurs des résistances de contact horizontales avec l'application de charges élevées pendant le traitement de frittage SPS.

- Les résistances de contact verticales (électrique et thermique) sont considérées pour l'interface matrice-échantillon. Zavaliangos *et al.* [74] et Vanmeensel *et al.* [93] ont déterminé la valeur de ces résistances en se basant sur des mesures expérimentales réalisées sans échantillon. Dans cette étude, les meilleures corrélations entre les données simulées et expérimentales sont obtenues pour des :
 - Résistances de contact verticale électrique : $1,2 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}^2$,
 - Résistances de contact verticale thermique : $5,0 \cdot 10^{-5} \text{K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$.

2.2.4 Effet du courant pulsé sur la cinétique de chauffage

Des calculs numériques par éléments finis ont été conduits afin de comprendre les paramètres du procédé contrôlant l'évolution temporelle de la température durant le stade anisotherme du cycle de frittage.

La **Figure 30** compare les valeurs simulées et mesurées de la température de la surface de la matrice (point A). Les données simulées ont été obtenues en utilisant les valeurs d'intensité moyenne (données fournies par la machine) et en considérant la valeur asymptotique (1,08) du rapport $I_{\text{eff}}/I_{\text{moyen}}$. On constate tout d'abord une sous-évaluation de la vitesse de chauffage à basse température, puis une convergence entre le calcul numérique et la mesure à plus haute température.

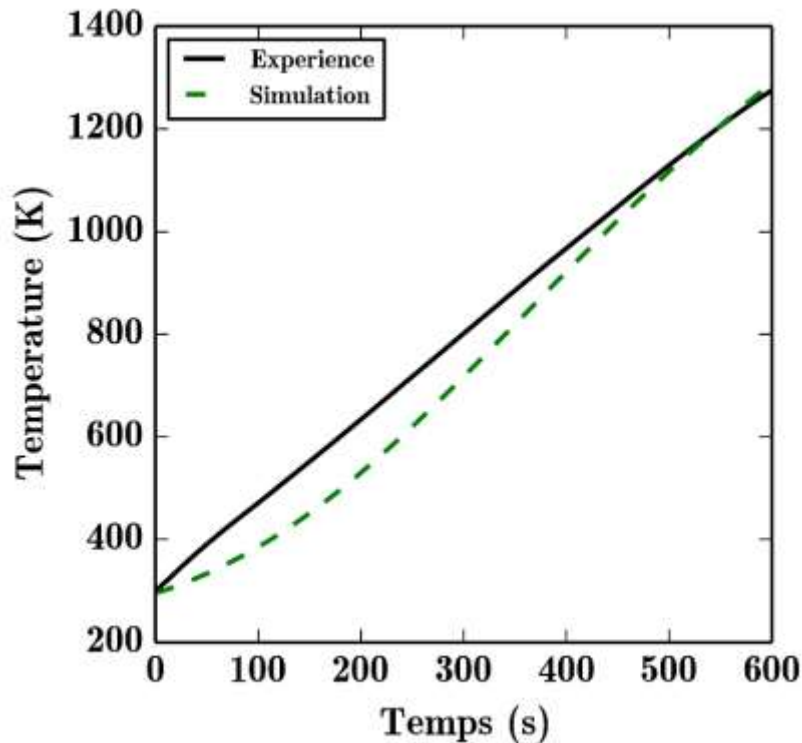


Figure 30 : Comparaison de l'évolution de la température à la surface de la matrice : valeurs mesurées (en noir) ; valeurs calculées (en vert) en considérant $I_{eff} = I_{moyen} \times 1,08$.

La source de cette sous-estimation est déterminée par une méthode d'identification inverse. En effet, si l'on considère l'équation de la chaleur (équation (2.7)), seuls trois paramètres ont une influence sur la vitesse de chauffage à savoir la résistivité électrique, la chaleur spécifique du graphite et la densité de courant délivrée par le générateur. La conductivité thermique n'est pas étudiée dans cette étude, car les travaux menés par Pavia *et al.* [112] montrent que ce paramètre joue essentiellement un rôle sur la distribution de température. Dans cette étude, seuls les effets induits par le graphite sont considérés. A l'inverse, les effets de la poudre sont négligés puisque son volume représente moins de 1% du volume total.

Une première étude de sensibilité a été menée sur la résistivité électrique et la chaleur spécifique du graphite. Cette méthode consiste à simuler l'évolution de ces paramètres afin que l'évolution de la température simulée au point A suive parfaitement celle mesurée expérimentalement. Il est ensuite possible de retracer l'évolution des paramètres dont l'effet doit être évalué en fonction de la température et ainsi de statuer sur le caractère réaliste ou non de ces évolutions.

La **Figure 31** résume les résultats obtenus sur la chaleur spécifique et la conductivité électrique du graphite. Il est à noter que cette analyse inverse conduit à l'identification de valeurs non réalistes. En effet, les variations de chaleur spécifique et de la résistivité électrique du graphite en fonction de la température ne sont pas en accord avec les données des fournisseurs.

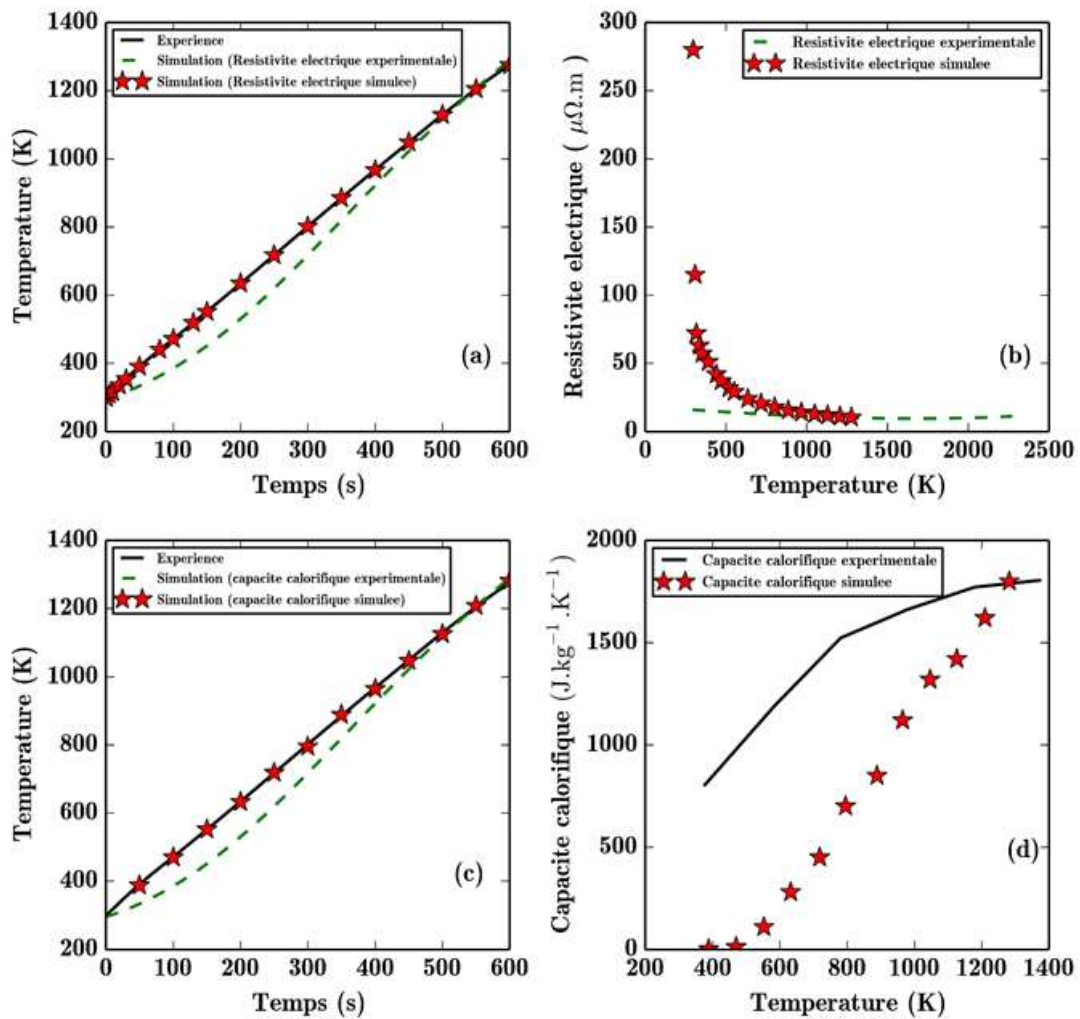


Figure 31 : Identification par méthode inverse de la variation en température de la chaleur spécifique (a et b) et de résistivité électrique (c et d) du graphite

Le troisième paramètre étudié est l'intensité efficace délivrée par le générateur de courant pulsé. Dans cet objectif, la décroissance logarithmique du rapport $I_{\text{eff}}/I_{\text{moyen}}$ en fonction de I_{eff} , identifiée grâce à l'instrumentation spécifique (voir paragraphe 2.1.2), a été intégrée au modèle à la place de la valeur asymptotique (1,08). La prise en compte de cette évolution permet un bon accord entre le modèle numérique et les données expérimentales (**Figure 32a**).

L'identification des variations de température a été menée à deux autres endroits de la colonne SPS : i) à l'interface matrice/échantillon (point B) ; ii) au centre de l'échantillon (point C). Les résultats obtenus sont portés sur les **Figure 32b-c-d**. Il est à noter un bon accord entre les données expérimentales et simulées, avec un écart en majorité inférieur à 5% durant tout le régime anisotherme du frittage.

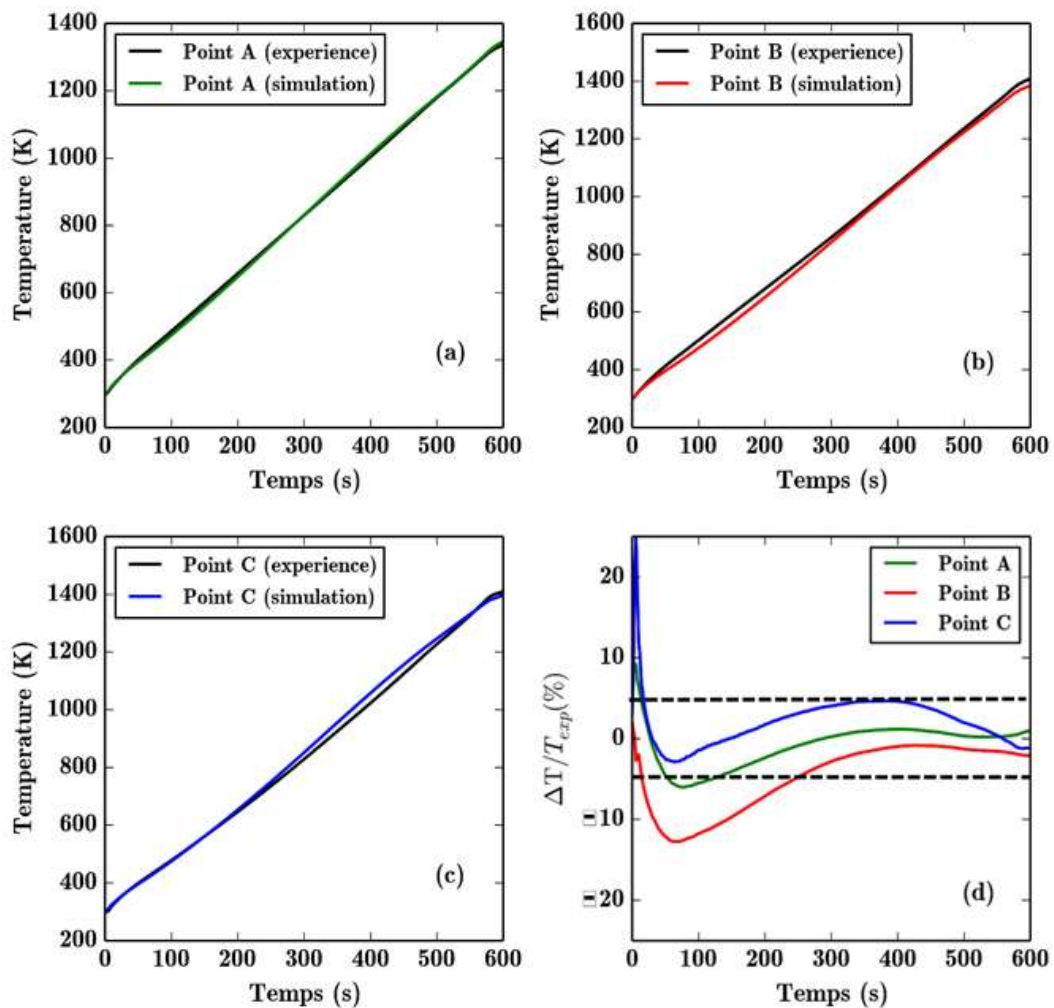


Figure 32 : Comparaison des évolutions de température aux points A, B et C entre expérience et simulation.

Une fois le modèle éprouvé sur de l'alumine, il a été décidé de l'appliquer au matériau céramique d'intérêt pour la présente étude à savoir le carbure de bore.

2.3 Application du modèle au carbure de bore

Dans l'objectif de vérifier la validité du modèle électrothermique pour le carbure de bore, un essai de frittage SPS a été mené en utilisant l'instrumentation mise en œuvre dans la première partie de ce chapitre. Cette expérience a été menée dans les conditions opératoires détaillées ci-après :

- choix d'une poudre de référence H.C. Starck HD 20,
- matrice de diamètre intérieur 20 mm,
- cycle thermomécanique composé d'une vitesse de chauffage de 200°C/min, d'un palier de 5 minutes à 1550 °C (température de contrôle au point A) et d'une charge uniaxiale appliquée de 23,3kN. Le traitement thermique a été réalisé sous vide dynamique avec une pression totale résiduelle de 10 Pa (**Figure 33**).

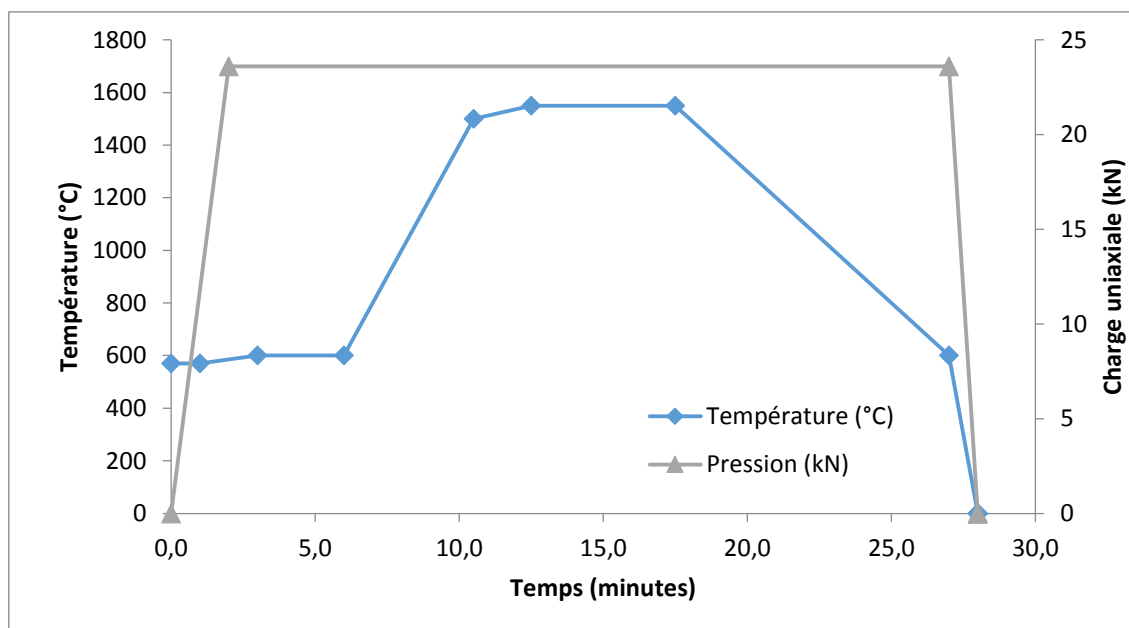


Figure 33 : Cycle de frittage SPS pour l'essai instrumenté sur la poudre de carbure de bore (en bleu : température, en gris : pression uniaxiale).

Les propriétés thermophysiques du carbure de bore sont reportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Propriétés électrique et thermique du carbure de bore en fonction de la température et de la porosité. [8,9,121]

Propriétés	Carbure de bore
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$e^{-1,5\left(\frac{1-\rho}{\rho_0}\right)} \times (4,8749 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,1839 \cdot 10^{-2} T + 3,7842 \cdot 10^1)$
Capacité thermique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \times (8,222 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 - 8,791 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 3,578 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 6,890 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,678 \cdot T - 4636 \cdot 10^2)$
Conductivité électrique (S.m)	$2 \left(\frac{\frac{\rho}{\rho_0}}{3 - \frac{\rho}{\rho_0}} \right) \cdot 4,0695 \cdot 10^3 \cdot \log T - 2,5704 \cdot 10^4$
Masse volumique (kg.m ⁻³)	2,52

Les premiers résultats de simulation sont présentés à la **Figure 34**. On note tout d'abord, que la température de début de simulation est de 700 °C qui correspond à la température seuil de fonctionnement du pyromètre IR. En effet, l'emploi du pyromètre IR est ici requis pour la régulation en température de l'enceinte SPS au lieu et place du thermocouple car la température maximale à atteindre pour le frittage du carbure de bore est voisine de 1550°C. On note un bon accord de l'évolution de la température au cours du temps entre les données expérimentales et les données simulées. Ces premières expériences, permettent de valider à la fois les données électro-thermiques du carbure de bore, et aussi, l'adaptabilité de notre modèle.

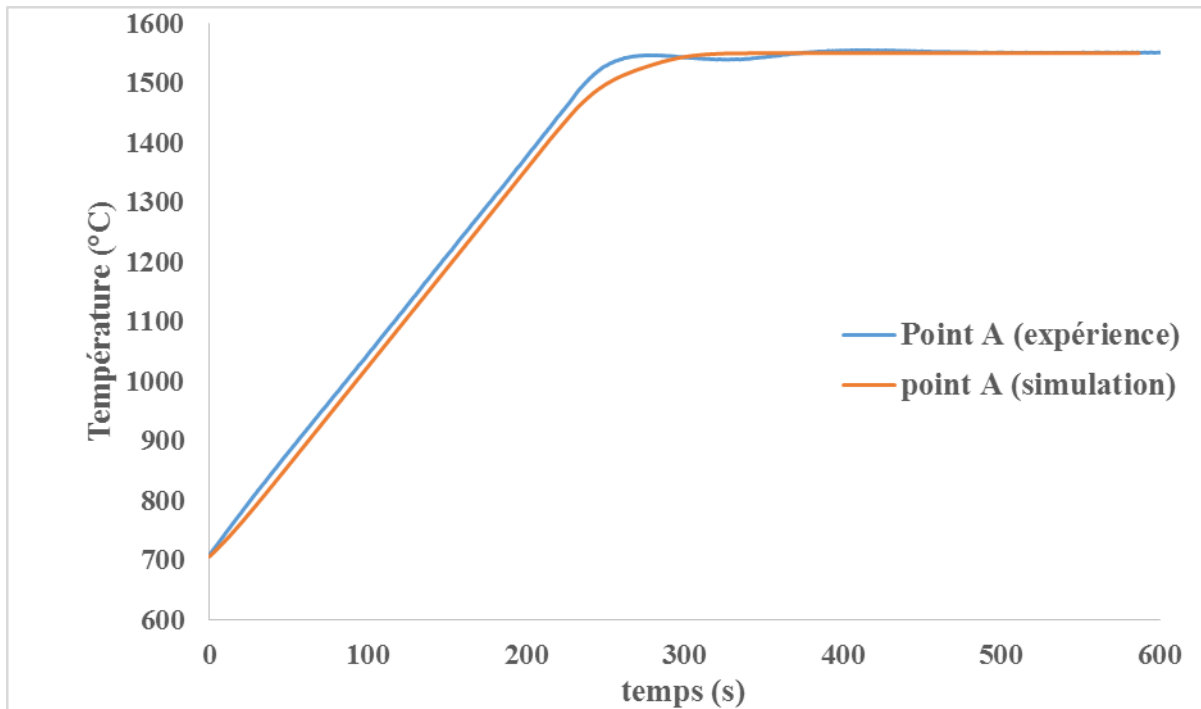


Figure 34 : Comparaison de l'évolution de la température au point A entre expérience et simulation pour le frittage du carbure de bore.

La **Figure 35** représente l'évolution de la température lors du procédé de frittage SPS en fonction du temps. On constate, que la zone la plus chaude sur tout le cycle de frittage est le centre de l'échantillon, confirmant qu'une partie du courant passe par l'échantillon et que la création de chaleur est en partie localisée au centre de l'échantillon. De plus, en regardant l'évolution de l'écart de température entre le centre de la poudre et la paroi de la matrice, respectivement point C et A, on constate que cet écart ne dépasse pas 50 °C et se stabilise aux environs de 35 °C lorsque le palier isotherme est atteint (**Figure 36**).

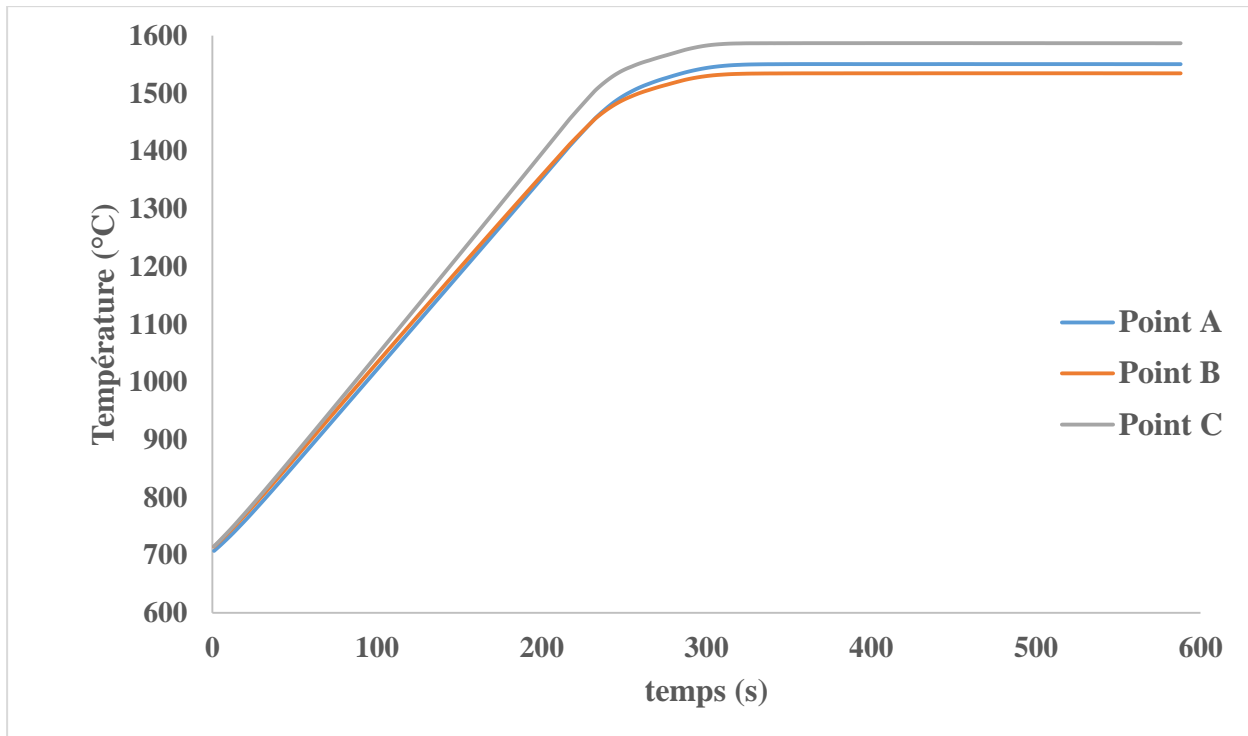


Figure 35 : Comparaison des évolutions des températures simulées aux points A, B et C lors du frittage du carbure de bore.

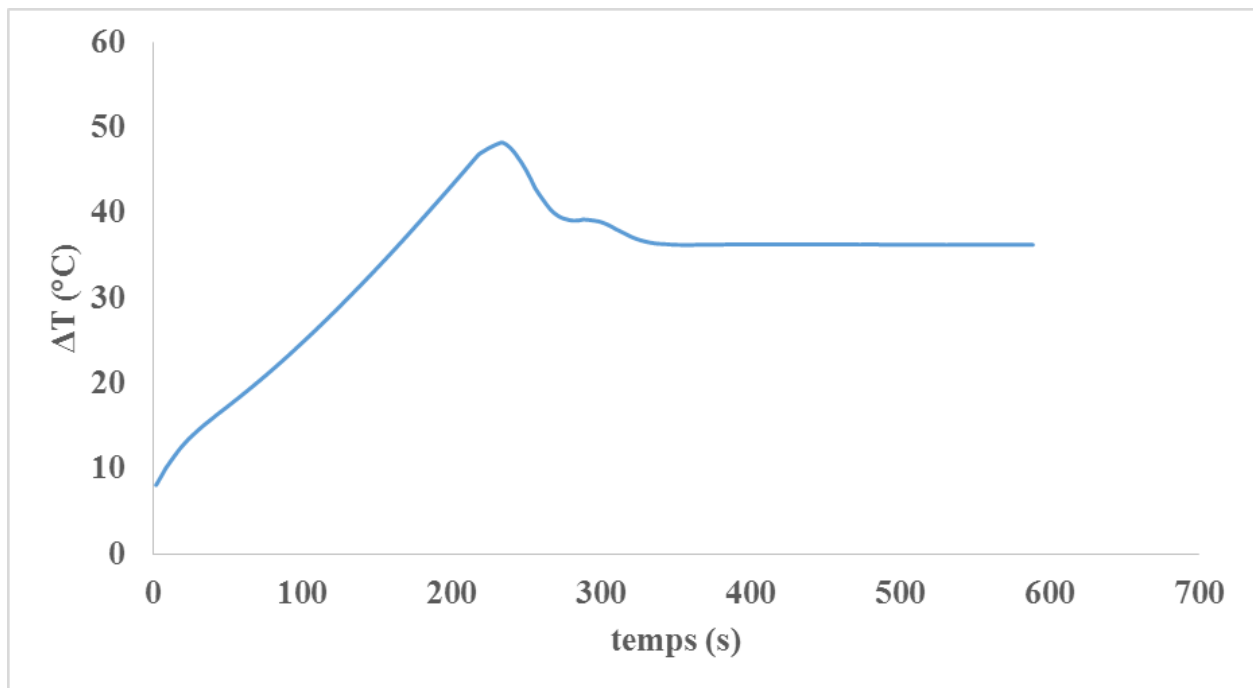


Figure 36 : Evolution de l'écart de température entre le centre de l'échantillon (point C).

La **Figure 37** représente l'évolution radiale de la température à la fin du palier isotherme (1550 °C). On constate la présence d'un point « froid » à l'interface échantillon/matrice, correspondant à l'emplacement du papyex. Cette couche aux propriétés fortement anisotropes limite le transfert radial de chaleur par conduction dans cette partie de l'assemblage.

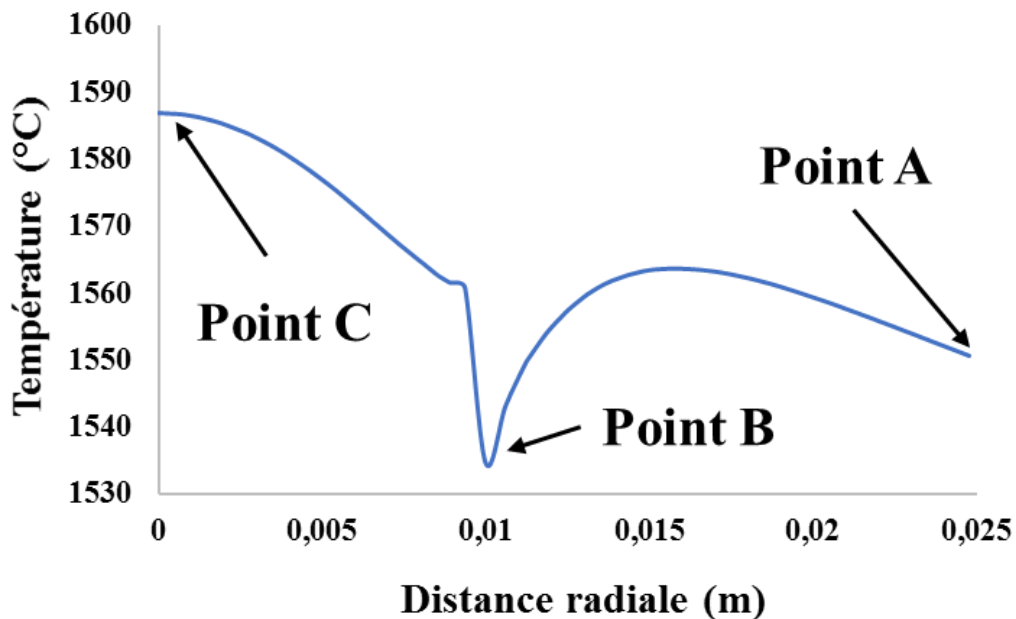


Figure 37 : Evolution radiale de la température au palier isotherme.

La confrontation des résultats de la simulation et des expériences sur le carbure de bore, permet de valider notre modèle. De plus, on constate qu'avec une connaissance suffisante des propriétés physiques d'un matériau céramique, le modèle numérique établi dans le cadre de la présente étude permet de simuler l'évolution des propriétés électrothermiques vues par celui-ci lors d'un traitement SPS.

2.4 Changement d'échelle et application du modèle électrothermique

Dans le cadre de cette étude, le frittage de pièces céramiques de B_4C de plus grands diamètres (transposition de diamètre 20mm vers des diamètres plus élevés 50 - 60 mm) a été étudié. Le changement d'échelle implique de nombreuses modifications au niveau expérimental. En effet, les différentes conditions expérimentales (*i.e.* température, vitesses de chauffage et de refroidissement, pression appliquée) utilisées lors du frittage SPS d'un diamètre 20 mm ne sont plus optimales. Afin d'éviter de nombreuses expériences de frittage SPS pour

optimiser ces paramètres, l'utilisation du modèle numérique électrothermique permet notamment de déterminer la géométrie de la matrice et la température de consigne à appliquer.

Le changement de la taille des pièces céramiques nécessite le développement de matrices spécifiques. Expérimentalement, l'augmentation du diamètre interne de la matrice cylindrique (de 10 à 30 mm) (**Figure 38**) s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur des parois (de 5 mm pour une augmentation du diamètre de 10 mm). Dans cette idée, en extrapolant cette évolution, la matrice permettant d'obtenir des céramiques de diamètre 60 mm par SPS, devrait présenter une épaisseur de 35 mm, soit un diamètre total de 130 mm. Cette taille est au final inenvisageable compte-tenu du poids et du volume très élevés de graphite à chauffer et également du fort encombrement que cela générerait.

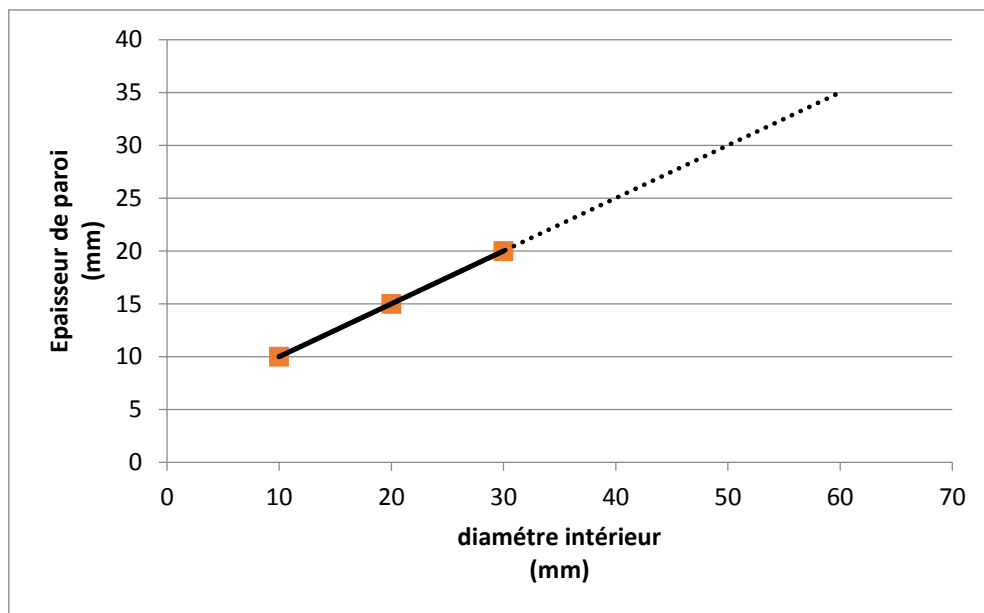


Figure 38 : Evolution extrapolée de l'épaisseur de la paroi de la matrice en fonction de son diamètre intérieur.

Afin de répondre à cette problématique et notamment avec l'objectif d'optimiser l'épaisseur des parois et de minimiser la masse nécessaire de graphite pour mener à bien des essais de frittage SPS sur des pièces de grandes dimensions, une étude comparative des coefficients de dilatation thermique du carbure de bore et du graphite a été menée. Ainsi, on peut noter que le coefficient de dilatation du carbure de bore est inférieur à celui du graphite pour toute la plage de température étudiée (Tableau 11). Dans ces conditions, au cours du cycle de frittage, les contraintes radiale et angulaire, générées thermiquement du fait de l'interaction entre la poudre de carbure de bore et la matrice en graphite, sont négligeables. En conséquence,

il a été décidé de limiter à 15 mm l'épaisseur de la matrice utilisée pour densifier les pièces de diamètre 60 mm, c'est-à-dire une épaisseur équivalente à celle utilisée pour traiter par SPS les pastilles de diamètre 20 mm.

Par ailleurs, l'absence de contraintes générées thermiquement conduit à une pression hydrostatique au sein de la poudre principalement contrôlée par la contrainte axiale appliquée par le vérin hydraulique. Cette dernière étant uniforme, la répartition de contraintes est quasi-uniforme sur toute la pièce de grande dimension en carbure de bore.

Tableau 11 : Coefficients de dilatation thermique du graphite 2333 (données fournisseur) et du carbure de bore.

	Graphite 2333	Carbure de bore
Coefficient de dilatation thermique (°K)	$6 \cdot 10^{-6}$ [106]	$5,73 \cdot 10^{-6}$ (300-1970 K) [122]

Le second paramètre à optimiser, grâce au modèle électrothermique, est la température de palier permettant d'obtenir une céramique dense. Dans ce contexte, la **Figure 39** rassemble les valeurs des températures de palier adaptées à l'obtention de céramiques à base de carbure de bore totalement denses en fonction du diamètre de la matrice. Ainsi, en extrapolant ces données par une fonction linéaire, la température optimale pour un diamètre 60 mm devrait être voisine de 1300 °C. En utilisant le modèle électrothermique, il a été possible de déterminer une première température de consigne à utiliser avec la nouvelle matrice en graphite, de l'ordre de 1600°C (**Figure 40**). Pour cette nouvelle géométrie de matrice, un écart de 100 °C a été déterminé par simulation numérique entre la température de la poudre et la température de surface de la matrice, lieu de mesure de la température de consigne.

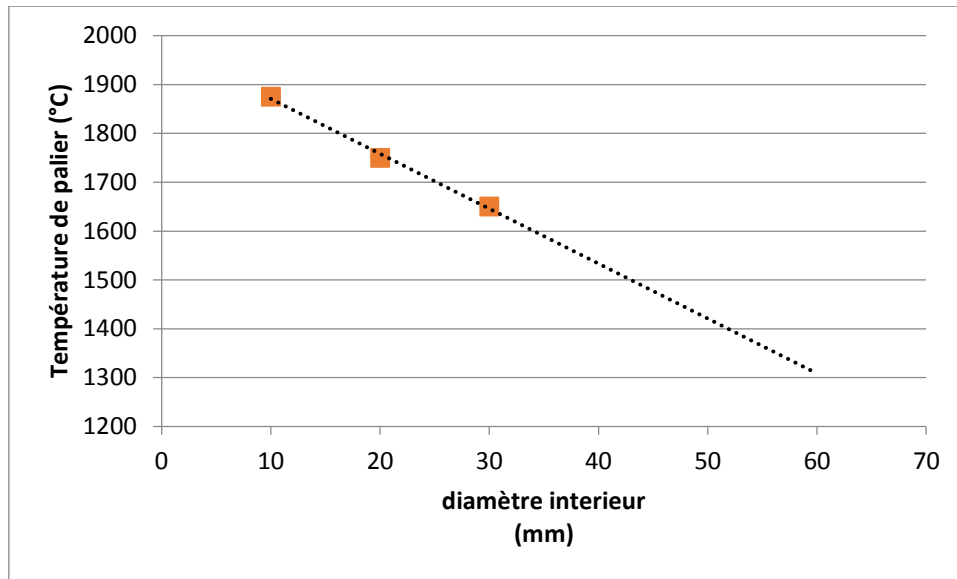


Figure 39 : Evolution de la température de consigne en fonction du diamètre intérieur de la matrice.

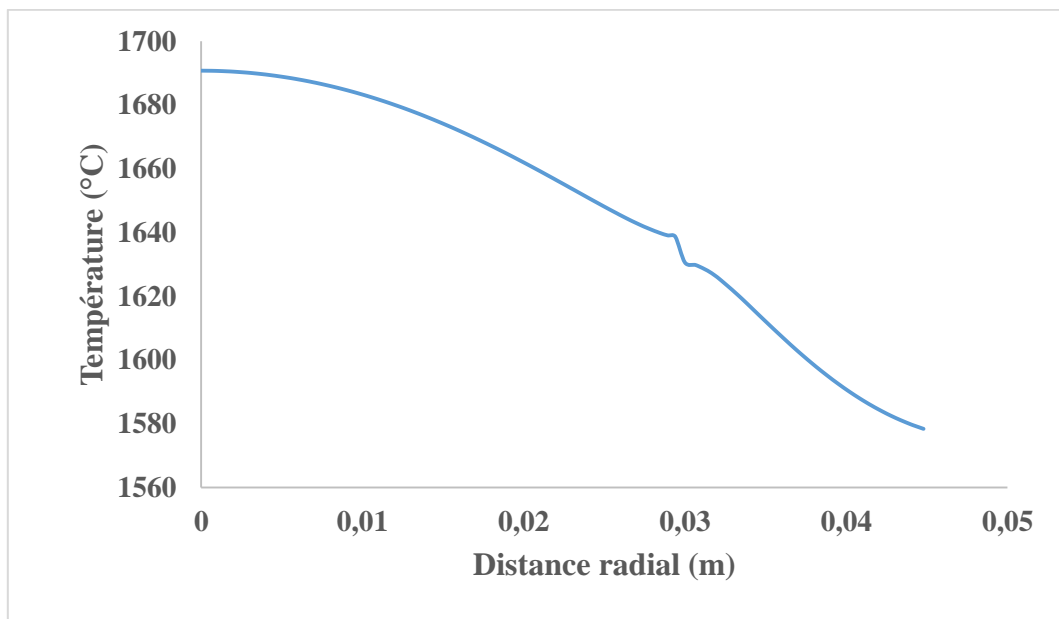


Figure 40 : Simulation de l'évolution radiale de la température au palier isotherme pour un échantillon de diamètre 60 mm.

2.5 Conclusion

Le développement d'une instrumentation spécifique a permis l'identification des paramètres caractéristiques du générateur de pulses utilisé lors d'un traitement SPS. La forme caractéristique des pulses a été étudiée afin de comprendre la relation entre les paramètres du générateur de pulse et l'évolution des intensités des courant moyenne et efficace délivrées. Ainsi, il est apparu que les paramètres du générateur de courant, déterminés sur la machine Dr.Sinter 825, étaient transposables à toute machine SPS de la gamme Dr. Sinter de la société Fuji. En d'autres termes, ces résultats permettent d'envisager une optimisation des cycles thermiques quelle que soit la machine SPS utilisée. De plus, la mise en évidence de la décroissance logarithmique du rapport $I_{\text{eff}}/I_{\text{moyen}}$ en fonction de valeur de I_{eff} permet, aux utilisateurs de ces dispositifs de frittage, de calculer précisément l'intensité efficace imposée à partir de l'intensité moyenne mesurée par le galvanomètre de la machine sans instrumentation électrique supplémentaire. Cette grandeur électrique est fondamentale et contrôle le processus de chauffage par effet Joule.

La fiabilité du modèle développé a été prouvée lors du passage d'un échantillon d'alumine à un échantillon de carbure de bore. En effet, une fois les propriétés électro-thermiques du carbure de bore connues et insérées au modèle, nous avons obtenu des résultats cohérents entre l'expérience et la simulation. Ainsi, le modèle développé est utilisable pour le frittage de céramique dite classique et le frittage de céramique réfractaire.

Le développement de ce modèle numérique a permis d'optimiser le passage au frittage de céramique de carbure de bore de diamètre plus important (de diamètre 20 mm à 60 mm). Ce changement d'échelle nécessite l'optimisation de paramètres tels que la température de frittage ou encore les caractéristiques géométriques de la matrice. De manière générale, cette étape s'appuie sur des tests essais-erreurs utilisant dans une première phase des données de la littérature. Dans la présente étude et sur la base du modèle numérique, il a été possible d'optimiser la géométrie de l'outillage en graphite en réduisant son diamètre extérieur de 130 à 90 mm. Ce modèle a permis de plus d'identifier une température de consigne voisine de 1600 °C pour le frittage de pièces de diamètre 60 mm.

3 Frittage SPS du carbure de bore

L'étape de consolidation d'une poudre de carbure de bore par un traitement thermique approprié constitue une étape rendue délicate notamment par sa haute température de fusion (2445 °C) [8]. Afin de s'affranchir de cette difficulté, le frittage par le procédé SPS du carbure de bore a été étudié. En effet, la combinaison entre un chauffage rapide par effet Joule (jusqu'à 1000 °C.min⁻¹) et l'application d'une pression uniaxiale pourraient permettre d'obtenir des céramiques denses présentant une microstructure contrôlée.

Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre présentera les poudres utilisées lors de cette étude. Cette approche permettra de mettre en évidence la nécessité de la maîtrise de la synthèse des poudres de carbure de bore. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du comportement au frittage de poudres de carbure de bore lors d'un traitement SPS. Cette activité aboutira à établir et à optimiser un protocole opératoire permettant d'obtenir des céramiques denses et à microstructure contrôlée. La synthèse de ces résultats prendra la forme in fine d'une carte de frittage (i.e. taille de grains exprimée en fonction de la densité relative de la céramique). Dans une troisième partie, une première approche des mécanismes de densification mis en jeu lors du frittage SPS du carbure de bore sera proposée.

3.1 Caractérisations des poudres de carbure de bore

Les poudres de carbure de bore utilisées lors de ce travail sont des poudres commerciales submicrométriques (référence HD20, société H.C. Starck, Allemagne). Deux lots de cette référence ont été étudiés de manière à vérifier la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques et, en particulier, de leur composition chimique. Ces deux lots de poudres seront nommés lot 1 et lot 2.

3.1.1 Caractérisations structurales

La **Figure 41** présente les diagrammes de diffraction des rayons X (appareil D8, Bruker, Allemagne, anticathode : cuivre, tension : 40kV, détecteur : lynxeye XE-T, pas angulaire : 0,02 °, temps de pause : 0,5 seconde) des deux lots de poudres de carbure de bore. Il est à noter la présence dans les deux poudres, de deux pics non indexés à partir des fiches JCPDS de la phase de carbure de bore. Le premier à 27,3° peut être attribué à celui du carbone libre. Le second à 26,5° peut être affecté soit à l'oxyde de bore (B₂O₃) soit à de l'acide borique (H₃BO₃), ces deux

phases ayant leur pic le plus intense à cette valeur d'angle de diffraction. L'existence de ces phases pourrait être liée au fait que la réaction de carboréduction mise en jeu lors de la production de la poudre de carbure de bore ne soit pas complète et conduise à la présence résiduelle de la phase oxyde ou hydroxyde de bore utilisé comme réactif.

La différence notable entre ces deux poudres est le décalage des pics caractéristiques du carbure de bore. Ainsi, les raies spécifiques du carbure de bore peuvent être indexées en utilisant la fiche JCPDS 01-075-0424 qui est associée à une stœchiométrie du type $B_{12}C_3$. Ce décalage des pics peut donc s'interpréter par une modification de la stœchiométrie du carbure de bore.

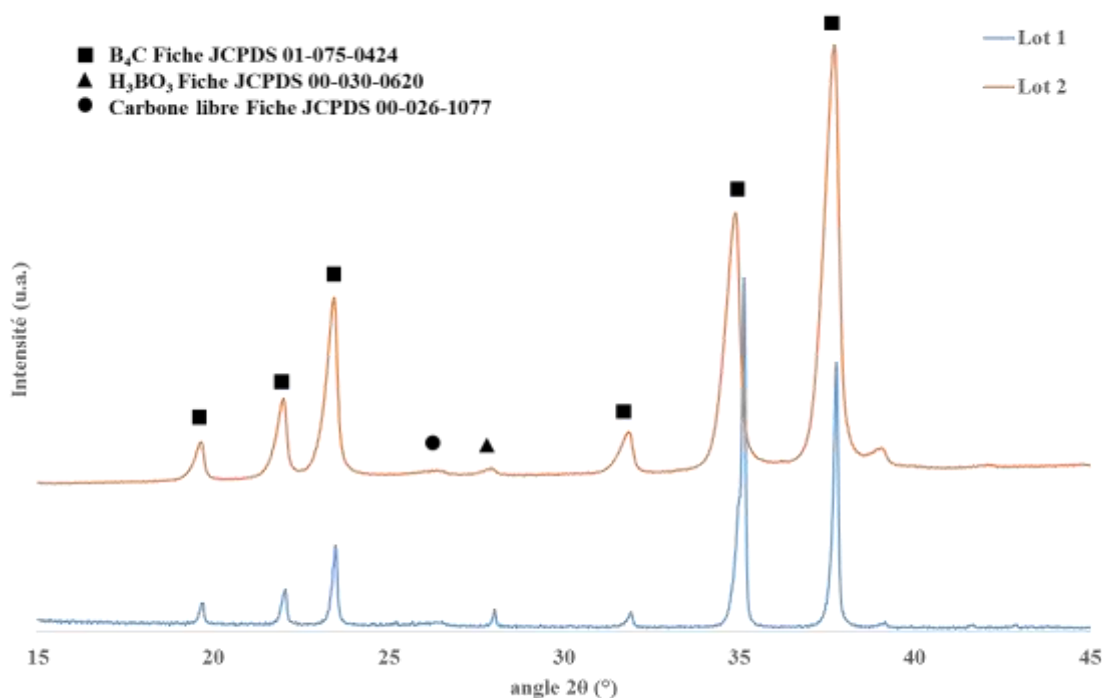


Figure 41 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents lots de poudres de carbure de bore de référence Starck HD20.

Dans le but de vérifier cette différence de stœchiométrie entre les deux lots de poudres, des calculs d'affinement du paramètre de maille du carbure de bore par la méthode de Rietveld ont été menés. Afin de limiter les sources d'erreur un étalon interne d'alumine a été utilisé. Les valeurs de ces paramètres de maille affinés ont été reportées sur l'abaque établi par Aselage *et al.* [12] (**Figure 42**). Cette abaque représente l'évolution du paramètre de maille de la phase carbure de bore en fonction du pourcentage atomique de carbone. Sur la base de la **Figure 42**, il a été possible de déterminer le taux de carbone au sein du réseau cristallin pour les deux lots de poudres utilisés. Ainsi, on constate une différence notable du taux de carbone pour les deux lots de poudre, le lot 1 présentant un taux de carbone inférieur au lot 2 (respectivement 17,5 et

18,7 %at.). Au final, ces concentrations atomiques pourraient conduire à des stœchiométries du type $B_{12}C_{2,54}$ et $B_{12}C_{2,75}$ respectivement pour les lots 1 et 2. Les deux phases seraient donc sous-stœchiométriques en carbone.

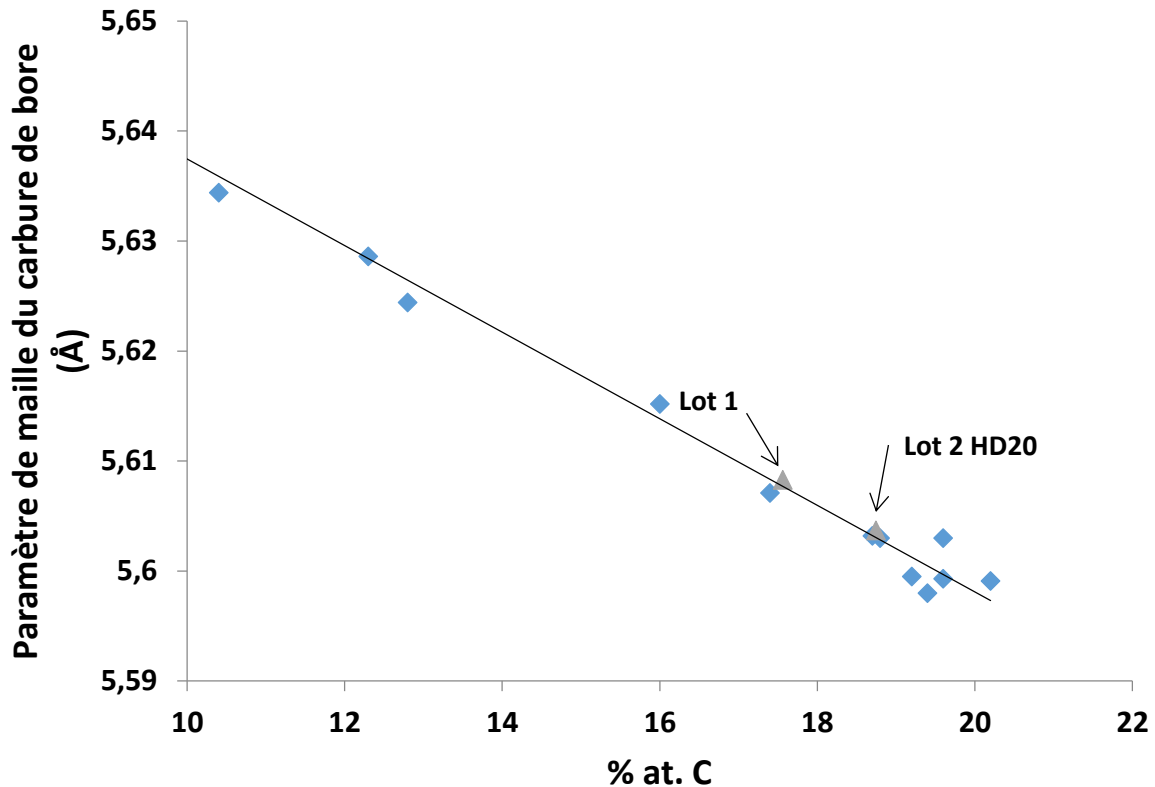


Figure 42 : Détermination du pourcentage de carbone dans les lots 1 et 2 par la méthode de Rietveld en utilisant l'abaque $a(B_4C) = f(\%C)$ établi par [12].

3.1.2 Caractérisations morphologiques

Des analyses granulométriques (Horiba-LA-950V2) ont été réalisées sur les deux lots de poudre afin de déterminer la distribution granulométrique des particules. Les poudres sont alors dispersées préalablement dans de l'eau désionisée, puis dispersée par agitations ultrasonores pendant 2 cycles successifs de 5 minutes et de 30 secondes. La **Figure 43** présente les répartitions en volume de ces deux lots de poudres. Le lot 1 possède une répartition bimodale composée d'une première population centrée sur une taille moyenne de $0,44 \mu m$ et d'une seconde caractérisée par un diamètre moyen de $5,12 \mu m$. Pour le lot 2, on constate la présence d'une répartition trimodale (tailles moyennes respectivement égales à $0,39 \mu m$, $1,15 \mu m$, et $17,38 \mu m$).

Les répartitions en nombre sont reportées sur la **Figure 44**. Elles mettent en évidence pour les deux lots des répartitions monomodales centrées sur 260 nm pour le lot 1 et 300 nm pour le lot 2.

Ces différentes distributions granulométriques révèlent que la taille des particules élémentaires au sein des deux lots sont proches (0,3 μm). Toutefois, leur état d'agglomération n'est pas le même comme le confirme leur répartition en volume. Cette observation pourrait engendrer des différences de comportement lors du frittage SPS.

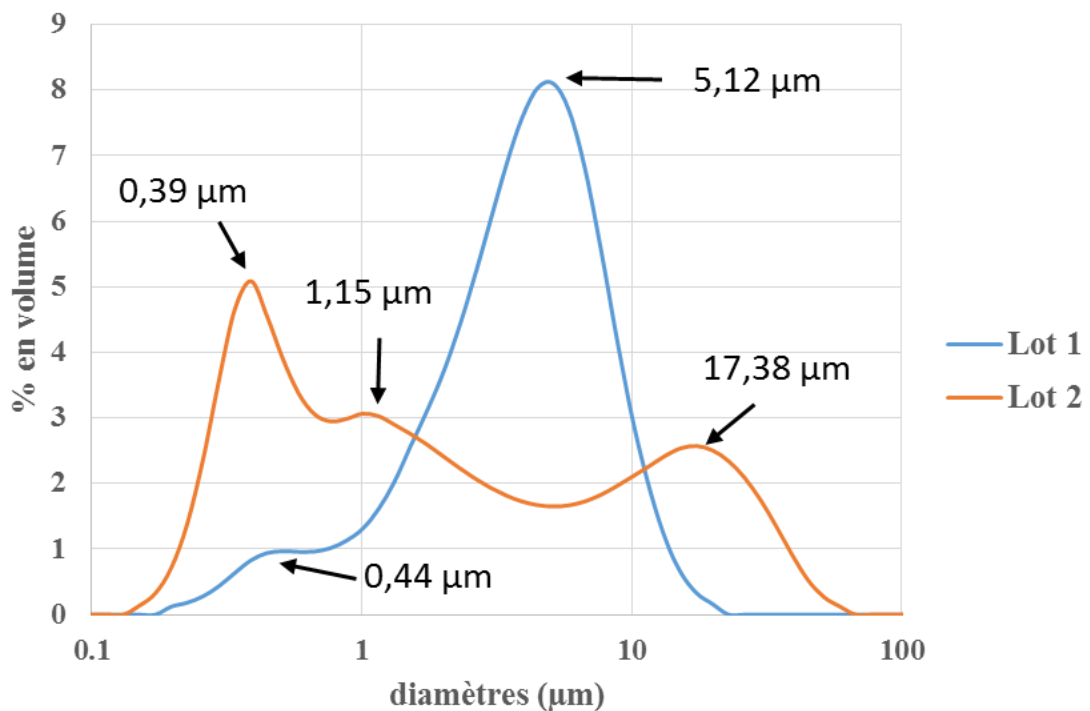


Figure 43 : Répartitions en volume des lots 1 et 2 de la poudre de carbure de bore.

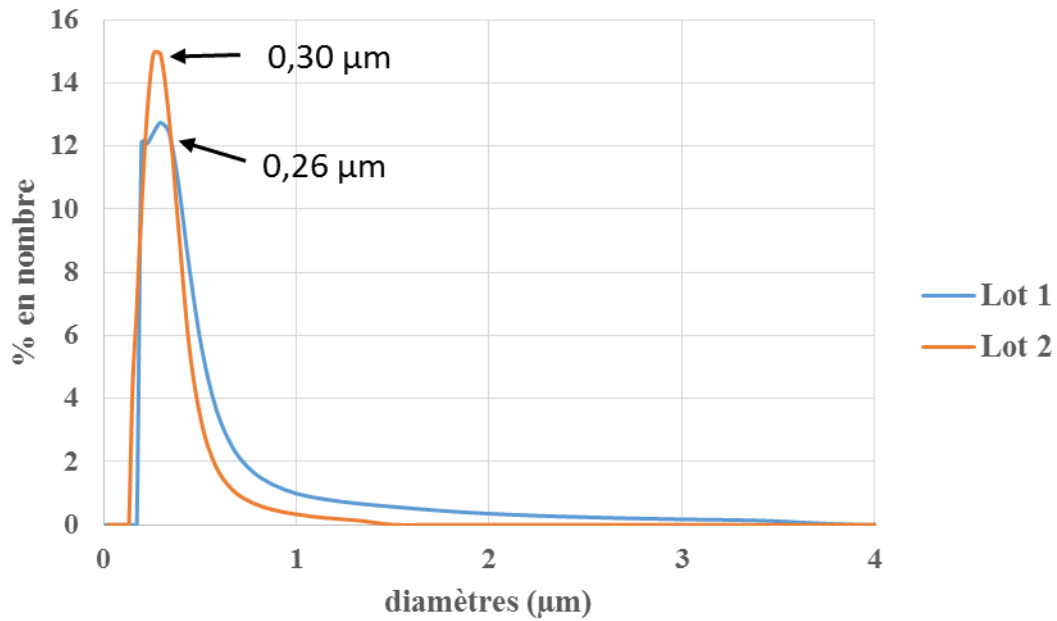


Figure 44 : Répartitions en nombre des lots 1 et 2 de la poudre de carbure de bore.

Les morphologies des deux lots de poudres ont été observées par microscopie à balayage (MEB-FEG, JCM-7400F, JEOL), et sont présentées sur la **Figure 45**. Elles confirment les analyses granulométriques précédentes. Les deux lots de poudres présentent des agglomérats, de quelques micromètres à la dizaine de micromètres, composés de particules élémentaires de 0,25 à 0,30 µm.

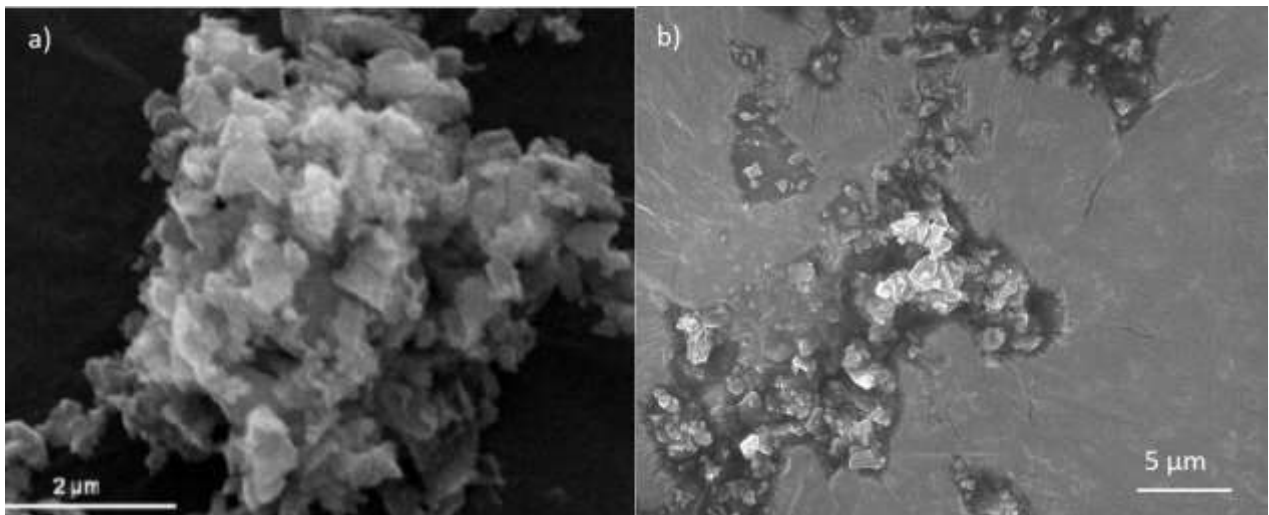


Figure 45 : Micrographies MEB des poudres de carbure de bore de référence Starck HD 20.
a) poudre lot 1 ; b) poudre lot 2.

En conclusion, les deux lots de poudres de carbure de bore présentent des particules élémentaires de tailles semblables, aux alentours de 0,3 µm, mais avec des états d'agglomération différents.

3.1.3 Analyse chimique

Afin d'identifier la présence d'impuretés dans la poudre du lot 1, des analyses IGA (Instrumental Gaz Analysis) et GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) ont été réalisées (*annexe 6.1*).

Le Tableau 12 résume les résultats obtenus par IGA sur la poudre de carbure de bore du lot 1. On peut relever un taux de carbone légèrement supérieur à celui obtenu par la méthode de Rietveld (19,7%at. par IGA et 19,5%at. par la méthode de Rietveld). On constate que les résultats des deux méthodes sont proches ce qui permet de valider la démarche expérimentale. Ce résultat confirme la présence de carbone libre, déjà mise en évidence lors des analyses par diffraction des rayons X. De plus, la présence d'hydrogène et d'oxygène est aussi cohérente avec les résultats précédents. L'ensemble de ces résultats plaide pour la présence d'acide borique (H₃BO₃) au sein des poudres initiales. Les résultats de l'analyse GDMS (Tableau 13) montrent aussi la présence d'autres impuretés comme le silicium, le chlore et le fer. Ces impuretés pourraient provenir des réactifs utilisés lors de la synthèse de la poudre de carbure de bore. En particulier, la présence de chlore pourrait être issue de l'étape de lavage à l'acide chlorhydrique, étape finale réalisée afin d'éliminer le maximum de carbone résiduel. Au final, l'hypothèse de composition de notre poudre est :



Tableau 12 : Résultats de l'analyse IGA sur la poudre de carbure de bore (lot 1).

Elements	Poudre (%at.)
C	19,50 ± 0,34
O	1,87 ± 0,01
H	3,53 ± 0,01
B	75,09 ± 0,02

Tableau 13 : Résultats de l'analyse GDMS sur la poudre de carbure de bore (lot 1).

Elements	Poudre (ppm)
Si	820 ± 123
Cl	190 ± 42
Fe	220 ± 47

3.1.4 Résumé des analyses des lots de poudres de carbure de bore

Les données issues des analyses menées lors de la présente étude ont été comparées à celles du fournisseur (Tableau 14). Ainsi, la taille de grain moyenne annoncée par le fournisseur, comprise entre 0,3 et 0,6 μm , est en bon accord avec les données expérimentales (diamètres élémentaires moyens de 0,3 μm). A l'inverse, les valeurs de masse volumique semblent non concordantes. En effet, les mesures, réalisées au laboratoire par pycnométrie hélium, indiquent des masses volumiques de 2,47 et 2,52 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les lots 1 et 2 respectivement, contrairement aux données fournisseur avec des valeurs comprises entre 1,3 et 1,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Comme nous le verrons plus loin dans le manuscrit, la présence de ces impuretés introduit des modifications de composition de la poudre initiale lors du frittage, changements modifiant légèrement la masse volumique des poudres utilisées. Afin de s'affranchir de ces changements de masse volumique, nous avons décidé de travailler avec la masse volumique cristallographique théorique du carbure de bore, soit 2,52 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le reste de ce travail. Il faut donc noter que des résultats de densité relative annoncés ultérieurement seront calculés en utilisant cette valeur.

Tableau 14 : Données fournisseur sur la composition du lot de poudre HD 20

	%mass.
C	min. 21,8
O	max. 2,6
Fe	max. 0,1
Si	max. 0,15

En conclusion, les deux lots de poudres fournis par la société HC Starck présentent en apparence la même fiche caractéristique et répondent au même procédé de synthèse par carboréduction. Néanmoins, même s'ils présentent la même taille de particules élémentaires, l'état d'agglomération est différent au sein de ces deux lots de poudres. Par ailleurs, leurs compositions chimiques diffèrent nettement par leur taux de carbone qui s'accompagnent de la modification de la stœchiométrie de la phase carbure de bore.

3.2 Frittage du carbure de bore par SPS

3.2.1 Protocole expérimental

Une étude a été menée afin d'optimiser le cycle thermomécanique appliqué lors du frittage SPS en vue de l'obtention de pastilles denses de diamètre 20 mm et d'épaisseur 5 mm de carbure de bore. Ce diamètre réduit a été choisi car il permet d'obtenir des pièces à microstructure homogène du fait de gradients thermomécaniques limités. Les différents paramètres ajustables au cours d'un traitement SPS sont : la température, le temps de palier, la rampe de montée et de descente en température, la force uniaxiale appliquée et l'atmosphère de l'enceinte. En se basant sur les travaux de Hayun *et al.* [123] ainsi que sur des essais préliminaires, il a été décidé préalablement de fixer trois paramètres à savoir les rampes de montée et de descente en température et l'atmosphère de la chambre. Ainsi, l'étude sur le lot de poudre 1 porte sur trois paramètres : la température de palier, le temps de palier et la pression uniaxiale appliquée, sous vide et en gardant les mêmes rampes de température. La **Figure 46** schématise le cycle thermomécanique imposé, pour un diamètre 20 mm, sous vide, à une température de 1700 °C. On constate, que la température reste constante et voisine de 600°C au tout début du cycle thermique pour permettre la mise en route du pyromètre, qui ne peut détecter des températures inférieures à 600°C. Puis, la rampe de montée est fixée à 200°C.min⁻¹ jusqu'à une température 50 °C inférieure à la température de palier. La rampe est alors fixée à 25 °C.min⁻¹, ceci afin de limiter les over-shoot de température (*i.e.* dépassements importants de température de consigne). La rampe de descente est, quant à elle, fixée à 100 °C.min⁻¹ jusqu'à 600 °C.

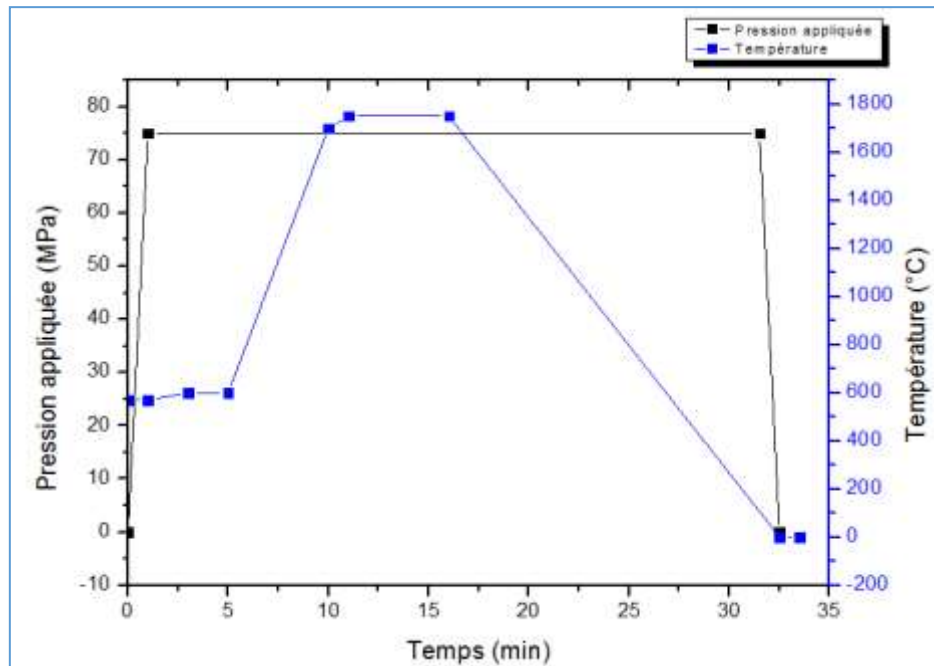


Figure 46 : Exemple de cycle de frittage SPS pour un échantillon de carbure de bore de diamètre 20 mm (en bleu la température ; en noir la pression uniaxiale appliquée).

Sur la base des travaux menés par Hayun *et al.* [123] sur le frittage SPS de poudres micrométriques de carbure de bore, l'intervalle de températures de frittage 1550-1750°C a été finalement retenu. En effet, les premiers essais de frittage réalisés à plus haute température (à 1800°C comme préconisée par ces mêmes auteurs) ont conduit à des pièces sans tenue mécanique. Des examens microstructuraux ont révélé une forte croissance granulaire à cette température de traitement isotherme. De plus, il a été décidé d'utiliser les paramètres de pression uniaxiale appliquée et de temps de palier, préalablement utilisés au sein du laboratoire pour le frittage de carbure de diamètre 10 mm, c'est-à-dire une pression uniaxiale appliquée de 75 MPa et un temps de palier de 5 minutes. Au cours de cette étude, trois plages ont été étudiées : une plage de température allant de 1550 à 1750°C, une plage de contrainte entre 50 et 100 MPa et une plage de temps de palier de 5 à 20 minutes.

3.2.2 Evolution de la densité

A. En fonction de la température

En utilisant le protocole expérimental décrit précédemment, des échantillons frittés de carbure de bore ont pu être obtenus pour des températures de palier allant de 1550 à 1750 °C. La **Figure 47** présente l'évolution de la densité relative de ces céramiques en fonction de la

température de palier. La densité est mesurée par poussée d'Archimède (voir protocole opératoire *annexe 6.2*).

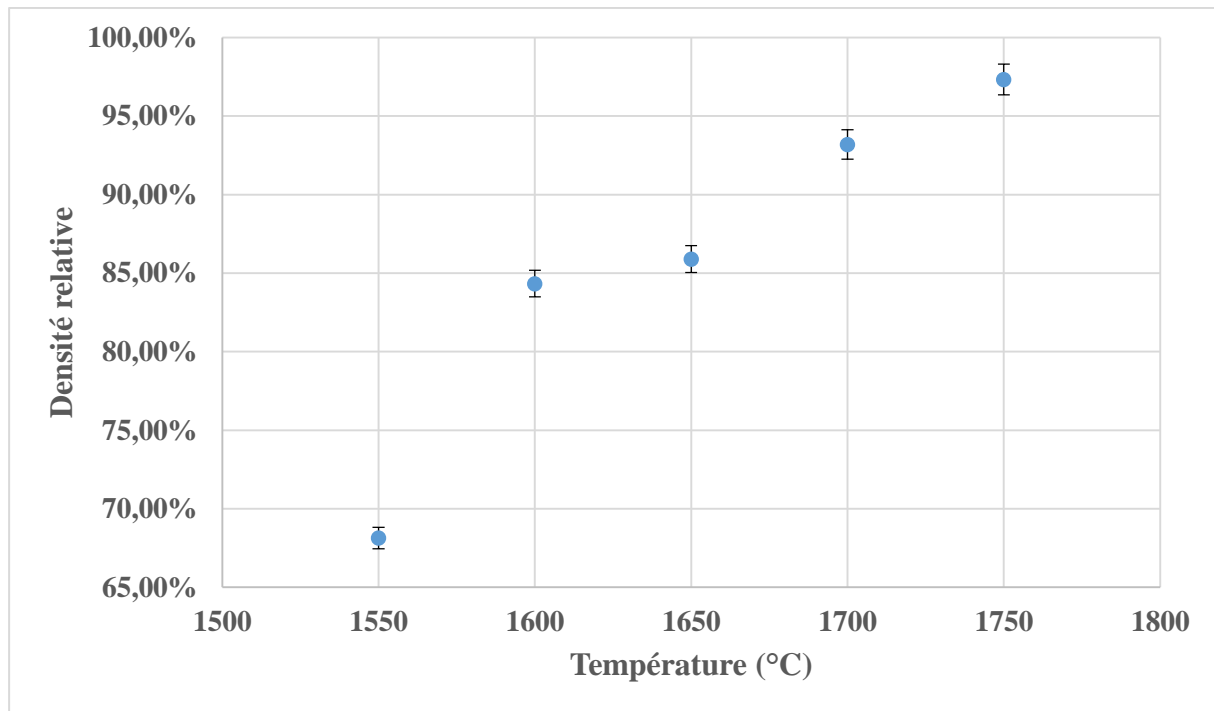


Figure 47 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de palier.

Ces résultats révèlent une forte variation de la densité relative, comprise entre 68% et 97%, sur la plage de température 1550-1750°C. Fort de ce constat et afin d'obtenir des échantillons totalement densifiés dans les meilleures conditions d'essai de frittage SPS, il a été choisi, pour la suite de l'étude, la température de palier la plus élevée, soit 1750 °C.

B. En fonction de la contrainte uniaxiale appliquée

Une étude similaire a été menée sur l'effet de la contrainte appliquée, comprise entre 50 et 100 MPa (**Figure 48**). On note une augmentation de la densité relative des céramiques de carbure de bore de 86% à 97% lorsque la contrainte appliquée augmente respectivement de 50 à 75 MPa. A contrario, on ne constate pas d'évolution de la densité relative pour une contrainte appliquée supérieure. Prenant en compte cette évolution, il a été décidé de travailler pour une contrainte appliquée de 75 MPa pour la suite de notre étude.

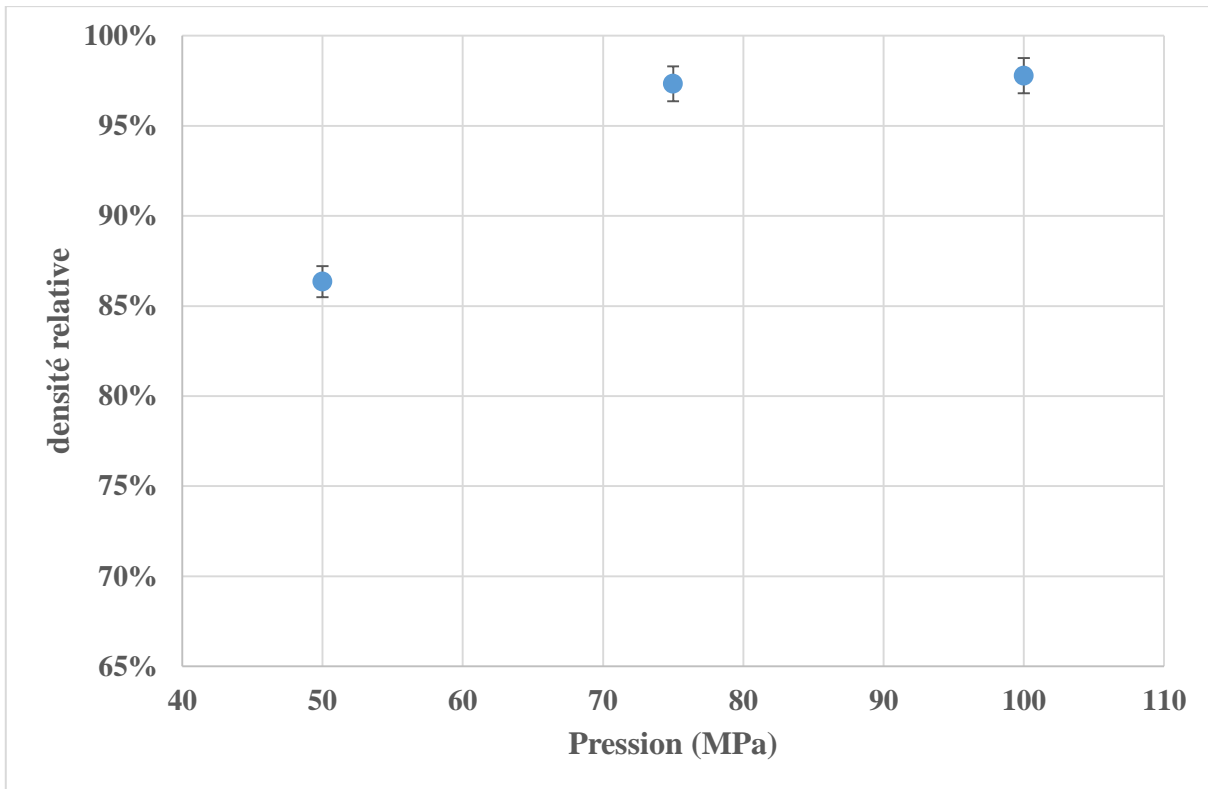


Figure 48 : Evolution de la densité relative en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée.

C. En fonction du temps de palier isotherme

Cette dernière partie est consacrée à l'optimisation du temps de palier isotherme afin d'atteindre les valeurs de densité relative les plus élevées. La valeur initiale de temps de palier, choisie en se basant sur le cycle de frittage d'une céramique de carbure de bore de diamètre 10 mm, était de 5 minutes. Il a donc été choisi d'étudier l'impact de temps plus longs sur la densité finale. La **Figure 49** présente les résultats ainsi obtenus en faisant varier le temps de palier de 5 à 10 puis 20 minutes.

Lorsque le temps de palier augmente, on constate peu de variation de la densité relative (aux incertitudes près). Afin de conserver la taille de grains la plus faible possible, il a été décidé de conserver par la suite un temps de palier de 5 minutes.

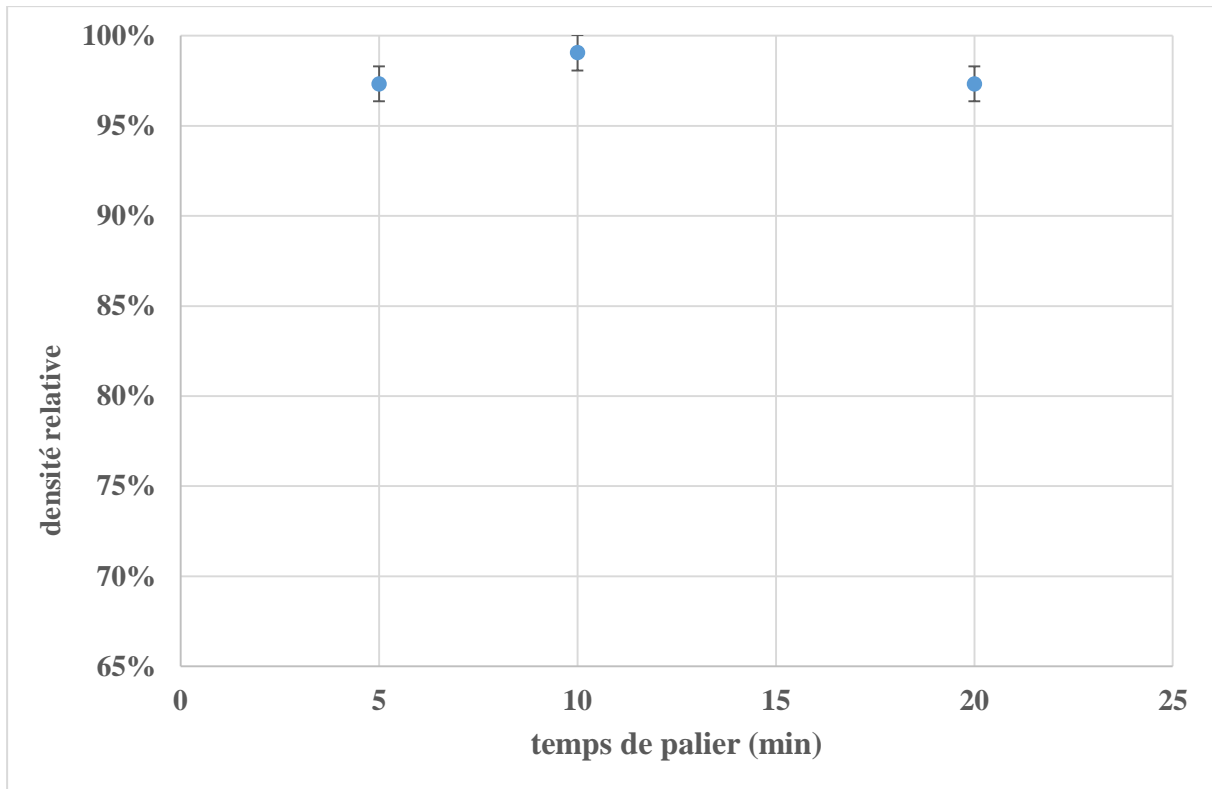


Figure 49 : Evolution de la densité relative en fonction du temps de palier.

Pour conclure cette première partie expérimentale, le cycle de frittage optimal correspond à une température de palier de 1750 °C maintenue pendant 5 minutes sous une contrainte uniaxiale de 75 MPa.

3.2.3 Evolution de la composition au cours du frittage

A. Suivi des évolutions de composition par des relevés de pression totale

Lors des tests de frittage SPS de la poudre de carbure de bore, l'évolution de la pression totale de gaz régnant dans l'enceinte de frittage a été mesurée. La **Figure 50** présente les variations de la pression totale de gaz au sein de la chambre SPS et de la température pendant un cycle de frittage. Ce suivi révèle la présence de trois pics que l'on peut associer à trois dégagements gazeux au cours de la consolidation de la poudre de carbure de bore. Le premier pic assez large, situé en dessous de 600°C (pic référencé (A)), pourrait correspondre à l'élimination de composés adsorbés et à la première étape de décomposition de l'acide borique. En effet, l'acide borique se décompose en deux étapes [124], tout d'abord en formant l'acide métaborique aux alentours de 100 °C selon la réaction :



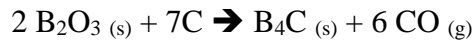
Frittage SPS du carbure de bore

La seconde étape de décomposition est présente à 450°C, température à laquelle l'acide métaborique se décompose en oxyde de bore selon :



Dans ces conditions, le deuxième pic de dégagement gazeux, référencé B et dont le maximum d'intensité est situé à 700°C, pourrait être associé à la seconde étape de décomposition de l'acide borique. L'écart de température entre la littérature et la présente étude s'explique par les gradients thermiques présents au sein de la colonne SPS lors de la montée en température. Les simulations présentées dans le chapitre 1 montrent que, dans le cas d'un matériau non conducteur, la zone la plus froide est l'échantillon. La mesure de température étant située à la surface externe de la matrice, un écart de 250 °C en début de chauffage est réaliste.

Le troisième pic, référencé C, dont le maximum d'intensité est présent vers 1700°C, correspondrait à une réaction de carboréduction entre le carbone libre excédentaire et l'oxyde de bore formée précédemment [8]. Une écriture possible de la réaction globale pourrait prendre la forme suivante :



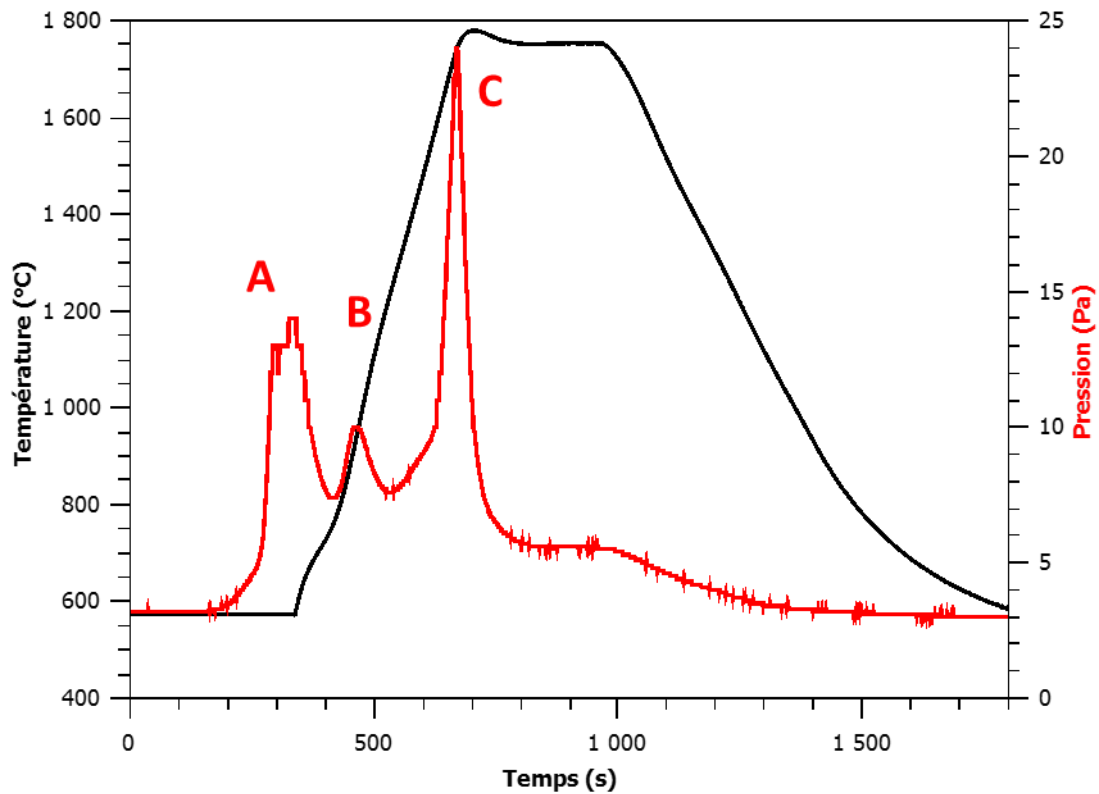


Figure 50 : Variations de la pression au sein de la chambre SPS et de la température en fonction du temps.

B. Analyse microstructurale des frittés

La **Figure 51** présente un diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une céramique dense de carbure de bore (97%), frittée 5 minutes à 1750 °C sous une contrainte de 75MPa et avec une rampe de chauffage de 200 °C.min⁻¹. On constate des traces de carbone libre, détectées sous la forme structurale graphite, déjà identifiées dans les différents lots de poudres initiales. A contrario, l'acide borique n'est plus présent, confirmant son élimination au cours du frittage.

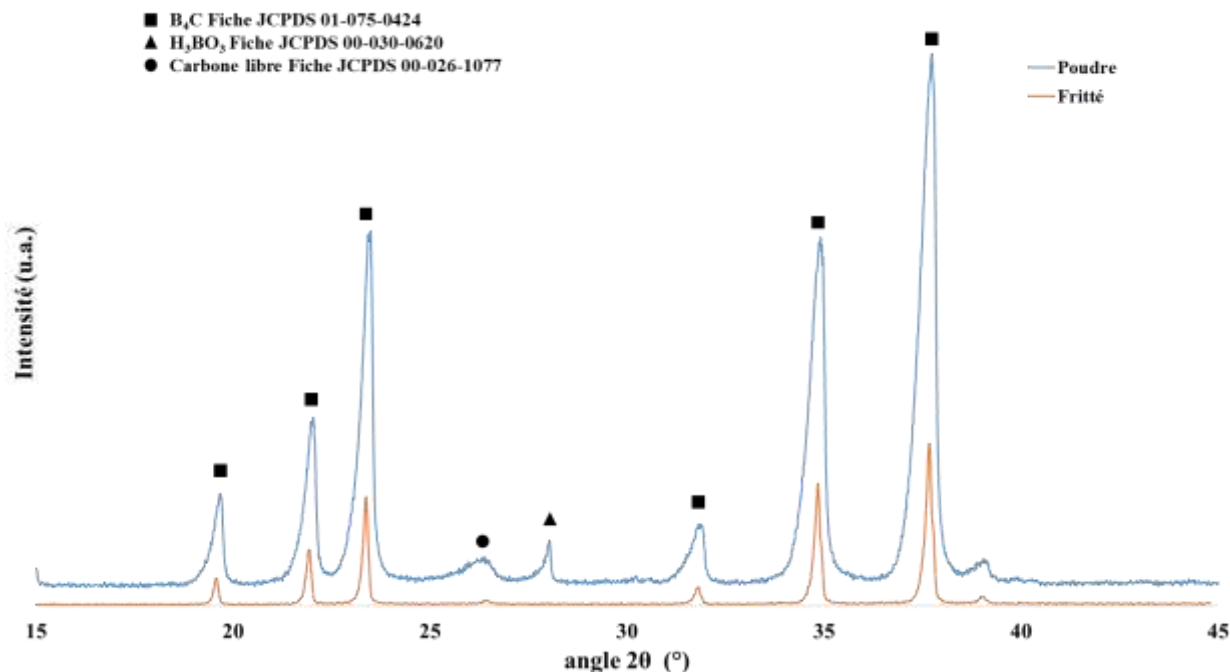


Figure 51 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre et d'une céramique de carbure de bore frittée à 1750 °C, 75MPa, 5 minutes et avec une vitesse de chauffage de 200 °C.min⁻¹.

C. Analyse chimique élémentaire des frittés

Les précédents résultats sont confirmés par des analyses IGA. Le Tableau 15 présente les résultats IGA obtenus sur la poudre (lot 1) et la céramique frittée (présentant une densité relative de 97%). On note que l'hydrogène a totalement disparu après traitement SPS, ce qui confirme la décomposition de l'acide borique. De plus, le taux d'oxygène a lui-aussi diminué, du fait de la formation de produits volatiles riches en oxygène tels que la vapeur d'eau (étape A sur la courbe d'évolution de la pression totale dans l'enceinte SPS) ou le monoxyde de carbone lors de l'étape de carboréduction présente à haute température (étape C sur la même courbe).

Tableau 15 : Résultats des analyses IGA sur la poudre de carbure de bore et sur une céramique dense (1750 °C – 75 MPa – 5 min) (lot 1).

Elements	Poudre (%at.)	Fritté (%at.)
C	19,75	23,66
O	2,51	0,95
H	0,30	0,00

Afin de confirmer cette tendance, des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ont été effectuées en partenariat avec l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon). Cette

méthode d'analyse consiste à éroder de manière progressive et contrôlée la surface de l'échantillon. La composition chimique élémentaire est déterminée localement par la mesure du flux d'ions secondaires émis lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires. Dans le cas présent, le faisceau d'ions primaires est constitué d'ions Cs^+ possédant une intensité de 160 nA. Les ions secondaires émis sont des ions Bi^+ de très faible intensité (1,2 pA). Les ions émis sont ensuite accélérés uniformément. La mesure de la concentration des ions secondaires se fait à partir de leur « temps de vol » respectif. En effet, les ions les plus lourds vont avoir un temps de vol plus court que les ions les plus légers, dans l'hypothèse où leurs énergies au départ sont identiques. Contrairement à l'analyse IGA qui fournit les taux de carbone, oxygène et hydrogène globaux (*i.e.* en volume), l'analyse SIMS donne accès au profil de concentration en élément chimique en fonction de la profondeur de l'échantillon.

La **Figure 52** présente le profil de concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour chaque lot étudié. On constate que l'oxygène est présent dans les céramiques issues des deux lots de poudres et sur une profondeur au minimum de l'ordre du micromètre. De plus, on constate une nette différence de résultats entre les céramiques issues du lot 1 et du lot 2. En effet, les céramiques issues du lot 2 présentent un taux d'oxygène bien plus important, jusqu'à 5%at., alors que les céramiques issues du lot 1 présentent un taux constant d'oxygène d'environ 0,4%at. sur toute la profondeur étudiée. Au vu de ces résultats, il semblerait que le lot 2 contienne initialement plus d'oxygène, et que lors du traitement thermique, celui-ci se retrouve piégé au sein de la pastille. Cette analyse pourrait s'accompagner d'une différence de comportement au frittage SPS. En effet, la présence en plus forte concentration d'oxygène notamment dans le réseau des carbures induit très souvent un abaissement des températures de frittage SPS par une modification de l'énergie des liaisons chimiques et donc de la mobilité des différents atomes. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés au laboratoire par Gendre *et al.* [125] sur l'influence de la stœchiométrie du carbure de zirconium sur son comportement au frittage. En effet, lors de cette étude, ils ont synthétisé par carboréduction des poudres de carbure de zirconium contenant différents taux d'oxygène ($\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}$; $\text{ZrC}_{0,89}\text{O}_{0,07}$; $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}$). Ces poudres ont ensuite été frittées par SPS dans des conditions identiques (100 °C.min⁻¹, 2187 K, 50 MPa). Ainsi, en observant l'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température (**Figure 53**), ils notent que, plus le taux d'oxygène est important, plus le frittage commence à basse température (*i.e.* 1873 K pour l'échantillon $\text{ZrC}_{0,79}\text{O}_{0,13}$ contre 1700 K pour $\text{ZrC}_{0,94}\text{O}_{0,05}$). Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ce comportement : i) comme suggéré par Barnier *et al.* [126], l'incorporation d'oxygène au sein du réseau cristallin

tend à diminuer le caractère covalent des liaisons Zr-C, en créant des liaisons ioniques de type Zr-O et en augmentant la mobilité des espèces lors du frittage ; ii) comme suggéré par Gendre *et al.* [125], le nombre de lacunes augmente avec le taux d'oxygène, augmentant la mobilité des espèces par diffusion et donc améliorant la densification.

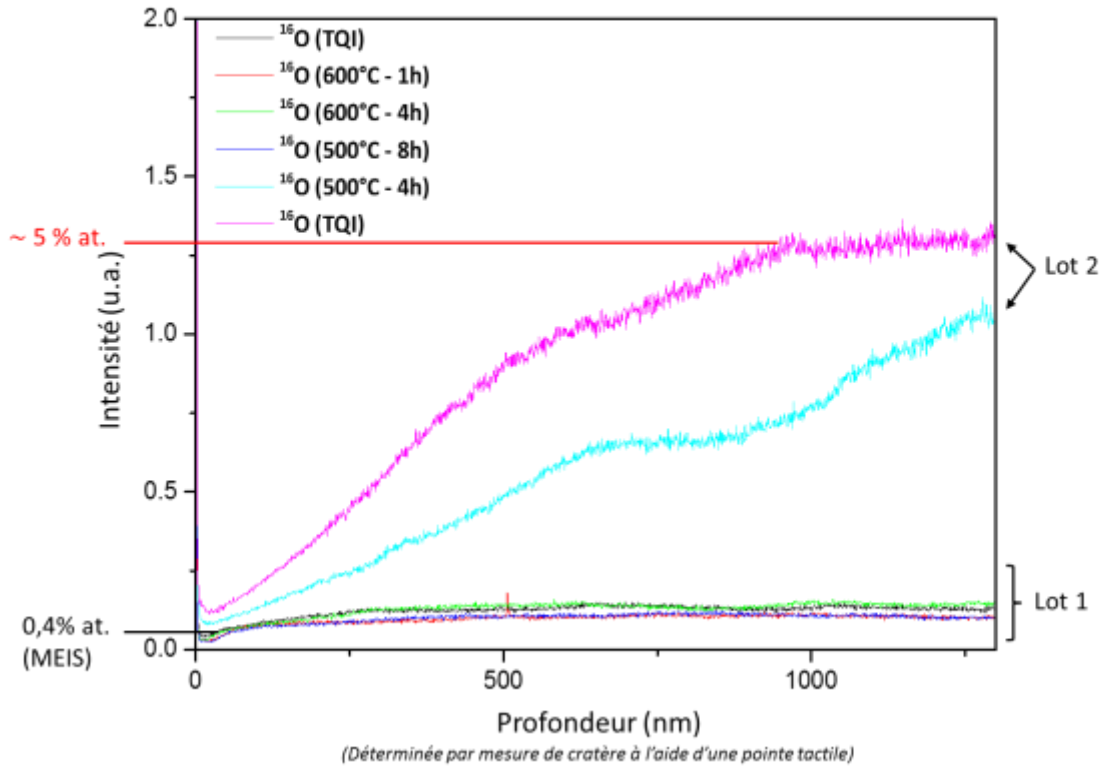


Figure 52 : Evolution du taux d'oxygène en fonction de la profondeur étudiée pour des céramiques denses (densité relative >95 %) issues des deux lots de poudre de carbure de bore (travaux menés à l'IPNL).

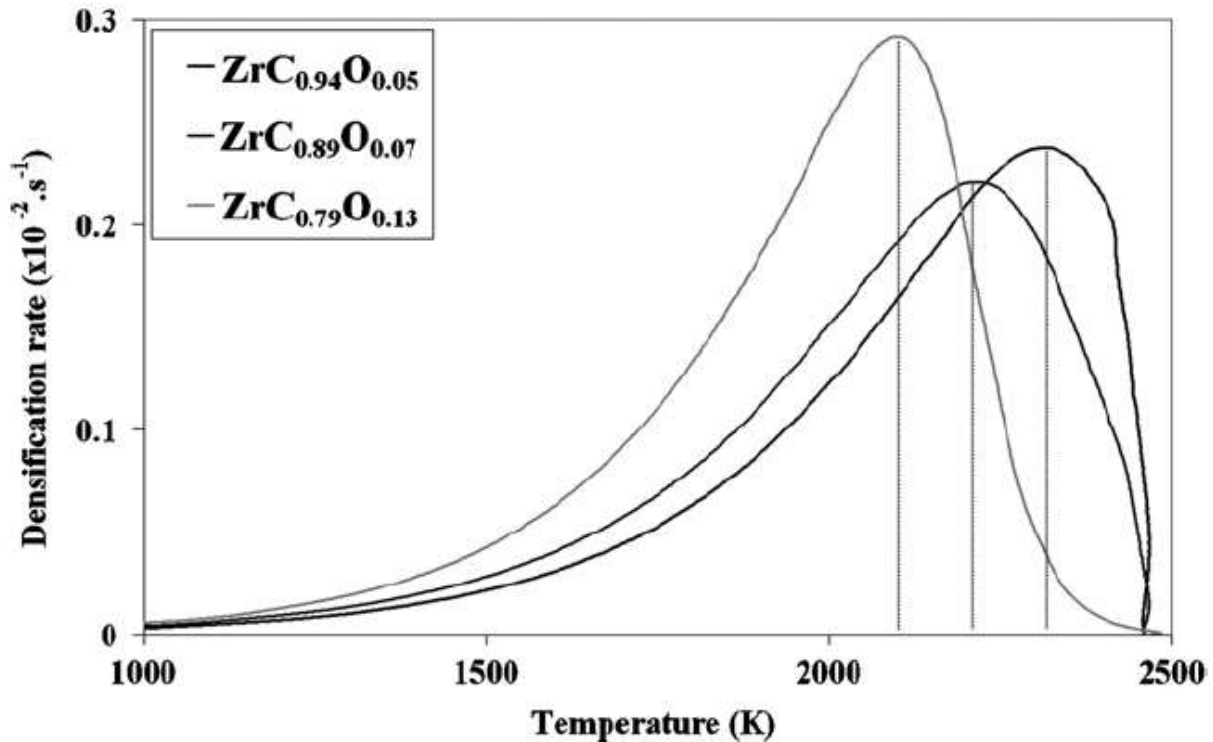


Figure 53 : Vitesse de densification en fonction de la température des poudres de $ZrC_{0.94}O_{0.05}$; $ZrC_{0.89}O_{0.07}$; $ZrC_{0.79}O_{0.13}$ ($100\text{ }^{\circ}C.min^{-1}$, 2187 K , 50 MPa). [125]

3.3 Evolution de la taille des grains en fonction de la densité

A. Protocoles expérimentaux

Le polissage de céramiques de haute dureté, notamment de type carbure, nécessite des cycles de polissage adaptés. En effet, ces matériaux sont sujets à des problèmes d'arrachement lors du polissage. Dans un premier temps, le cycle de polissage retenu a été celui défini pour le polissage du carbure de zirconium et établi au laboratoire. La **Figure 54** montre la microstructure ainsi obtenue après polissage d'une céramique de carbure de bore totalement densifiée ($\rho \approx 99\%$). On note la présence de nombreux arrachements de grains. Cette micrographie permet de confirmer que la mise au point d'un protocole de polissage spécifique au carbure de bore est nécessaire. Ce protocole est détaillé en *annexe 6.3*.

En outre, afin de déterminer la taille de grains au sein des frittés, un traitement thermique de révélation des joints de grains a été mis en place et est précisé en *annexe 6.4*.

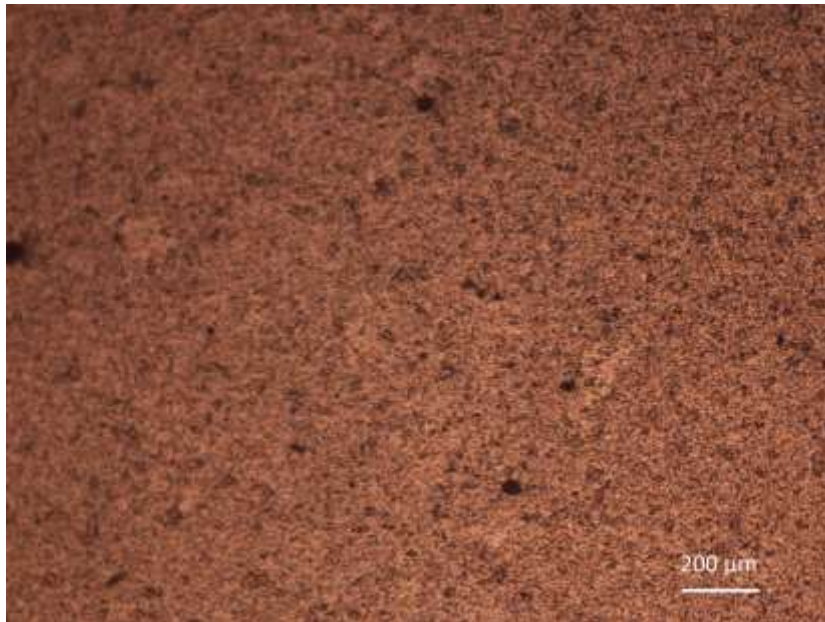


Figure 54 : Macrographie d'une céramique dense ($\rho \approx 99\%$) après l'application d'un protocole de polissage non optimisé.

B. Carte de frittage

Afin de synthétiser les différentes données obtenues, une carte de frittage a été établie pour les lots 1 et 2 (**Figure 55**). Cette carte indique, pour les différentes conditions de frittage SPS appliquées, l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la valeur de la densité relative. Au final, l'examen de cette carte de frittage devra permettre de définir les conditions optimales pour fritter la poudre de carbure de bore utilisée et conserver une microstructure fine.

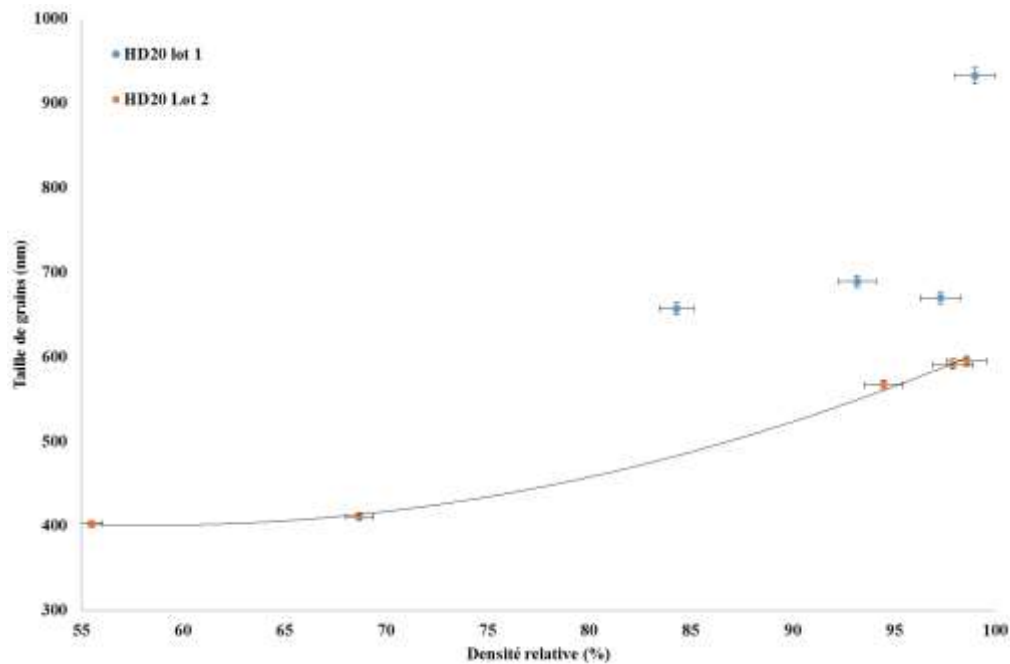


Figure 55 : Carte de frittage SPS du carbure de bore pour différents traitements SPS, en bleu : lot 1, en orange : lot 2.

L'observation du comportement au frittage du lot 1 permet de distinguer deux domaines principaux en fonction de la valeur de la densité relative :

- i. Le premier correspond à des valeurs de densité relative inférieures à 97% où la taille moyenne de grains moyens n'évolue pas de manière significative. De plus, on note, pour cette plage de densité relative, que la taille moyenne de grains (d'environ 0,30-0,36 μm) est légèrement supérieure à la taille des particules élémentaires présentes au sein de la poudre initiale (0,25-0,30 μm). Cette légère croissance pourrait être due au frittage à basse température des agglomérats présents initialement dans la poudre.
- ii. Le second domaine est présent pour des densités relatives supérieures à 97% où il semblerait qu'une nette augmentation de la taille moyenne des grains soit présente. Ainsi, dans cet intervalle de valeurs de densité relative, la taille moyenne des grains a été doublée.

Le lot 2 présente un comportement au frittage totalement différent. On constate tout d'abord un décalage du processus de densification vers les basses températures. En effet, pour un traitement SPS à 1600 °C (pour une contrainte appliquée de 75 MPa et une durée de palier de 5 min), la densité relative est de 84% pour le lot 1 contre 97% pour le lot 2. En outre, il est

à noter une brusque évolution de la densité pour un écart de température de 50 °C, la densité relative passant de 98% à 94% entre 1500 et 1550 °C. Cette évolution rapide de la densité s'accompagne d'une croissance granulaire (la taille moyenne des particules passant de 0,41 à 0,57µm). Ce comportement peut s'expliquer par la plus haute teneur en oxygène du lot 2, conduisant à diminuer le caractère covalent des liaisons B-C en créant des liaisons ioniques de type B-O et en augmentant la mobilité des espèces lors du frittage (comme observé par Gendre *et al.* [125] et Barnier *et al.* [126] pour l'oxycarbure de zirconium).

3.4 Identification des mécanismes de densification

Une fois déterminée l'évolution des caractéristiques microstructurales (*i.e.* densité, taille de grains) des céramiques de carbure de bore en fonction des conditions de traitement SPS, nous nous sommes intéressés à la compréhension et à l'identification des mécanismes de déformation impliqués. A cet effet, la démarche proposée est basée sur : i) dans un premier temps, la détermination des paramètres clés de densification (*i.e.* exposant de contrainte, énergie d'activation apparente) traduisant la dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte et la température appliquées ; ii) ensuite la confrontation entre les paramètres de densification identifiés (traduisant les mécanismes de transport de matière impliqués) et des observations microstructurales conduites par microscopie électronique en transmission (MET).

3.4.1 Modèle de comportement d'Olevsky

Afin de déterminer les paramètres de densification, nous nous sommes basés sur le modèle micromécanique d'écoulement visqueux non linéaire des solides poreux établi par Olevsky [103] et basé sur les travaux initiaux de Skorohod [104]. La loi de comportement proposée par Olevsky en considérant une vitesse de déformation effective (W) s'écrit comme suit :

$$\sigma_{ij} = A_{cr} W^{m-1} \left[\varphi \dot{\epsilon}_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) \dot{\epsilon} \delta_{ij} \right] + P_L \delta_{ij} \quad (3.1)$$

avec σ_{ij} la pression appliquée, $\dot{\epsilon}$ le premier invariant du tenseur de vitesse de déformation, δ_{ij} le symbole de Kronecker (qui vaut 1 si $i = j$ et 0 si $i \neq j$), P_L la pression résultant des contraintes superficielles (ou force de Laplace). Cette dernière grandeur est négligeable dans le cas d'un frittage assisté par une contrainte uniaxiale extérieure (procédés SPS et HP). A_{cr} est le coefficient de fluage tel que :

$$A_{cr} = A_m T^m \exp\left(\frac{mQ}{RT}\right) \quad (3.2)$$

avec A_m une constante dépendant du matériau, m l'exposant de sensibilité de la vitesse de déformation défini par $m = 1/n$ (inverse de l'exposant de contrainte, n) et W la vitesse de déformation équivalente :

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\varphi \dot{\gamma}^2 + \psi \dot{\epsilon}^2} \quad (3.3)$$

avec $\dot{\gamma}$ le second invariant du tenseur de vitesse de déformation et θ le taux de porosité.

Les paramètres φ et ψ sont respectivement les modules normalisés de cisaillement et de compression visqueux dont les expressions ci-après en fonction du taux de porosité ont été établies par analogie entre les comportements élastique linéaire et visqueux linéaire, et en considérant des pores sphériques monodisperses avec un faible taux de porosité [103]:

$$\varphi = (1 - \theta)^2 \quad (3.4)$$

$$\psi = \frac{2(1 - \theta)^3}{3\theta} \quad (3.5)$$

3.4.2 Méthode de détermination des paramètres de densification

Les mécanismes de déformation impliqués au cours du processus de densification peuvent être révélés par l'identification des paramètres de densification (n , Q) [127,128].

Dans le cas du frittage sous charge dans une matrice rigide (cas du frittage SPS), la vitesse de déformation radiale $\dot{\epsilon}_r$ est nulle. Les invariants du tenseur de vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$ et $\dot{\epsilon}$) dépendent donc uniquement de la vitesse de déformation axiale $\dot{\epsilon}_z$ tel que [129]:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{3}} |\dot{\epsilon}_z - \dot{\epsilon}_r| = \sqrt{\frac{2}{3}} |\dot{\epsilon}_z| \quad (3.6)$$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_z + 2\dot{\epsilon}_r = \dot{\epsilon}_z \quad (3.7)$$

En se basant sur la loi de conservation de la matière, la vitesse de changement de volume au cours du frittage peut s'écrire [102] :

$$\frac{\dot{\theta}}{1 - \theta} = \dot{\epsilon} \quad (3.8)$$

Comme suggéré par Wei *et al.* [109], en recoupant les équations (3.1) à (3.8), on obtient :

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = -\frac{A_0}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) (\sigma_z)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1 - \theta)^{\frac{m-3}{2m}} \quad (3.9)$$

avec θ le taux de porosité, σ_z la contrainte axiale appliquée, T la température de l'échantillon, Q l'énergie apparente d'activation, m l'inverse de l'exposant de contrainte ($m = 1/n$) et A_0 une constante spécifique du matériau.

Cette modélisation unidimensionnelle du retrait de l'échantillon, proposée par Wei *et al.* [109] sur la base des travaux d'Olevsky [103], est valide dans le cas du frittage de poudre de carbure de bore, car ce matériau présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du graphite de la matrice ($5,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le carbure de bore et $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le graphite). Cela justifie la négligence des contraintes radiale et angulaire (σ_r , σ_θ), essentiellement générées thermiquement par l'interaction poudre – matrice [130]. Ainsi, dans ce cas particulier, seule la contrainte axiale appliquée (σ_z) intervient comme force motrice de la densification.

En linéarisant l'équation (3.9), il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente (Q) en comparant les vitesses de densification en régime isobare pour différentes températures de palier à iso-densité :

$$\ln \dot{\theta} = -\frac{Q}{RT} + \ln \left[-\frac{A_0}{T} (\sigma_z)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1 - \theta)^{\frac{m-3}{2m}} \right] \quad (3.10)$$

Une fois l'énergie d'activation apparente déterminée, comme suggéré par Wei *et al.* [109], l'exposant de contrainte (n) et la constante (A_0) sont obtenus par la résolution numérique de l'équation (3.10) et en effectuant une régression par rapport aux données de densification expérimentales. Afin de faciliter ce calcul numérique, il est nécessaire de se placer sur le palier isotherme. En effet, en utilisant cette partie du cycle thermique du frittage SPS, cela permet de s'affranchir du paramètre température, diminuant donc le nombre de degré de liberté de l'équation. Pour identifier les coefficients n et Q , les vitesses de retrait doivent être comparées pour une microstructure invariante, *i.e.* à densité relative donnée et sans grossissement

granulaire. Comme montré précédemment à travers la carte de frittage du lot de poudre 1, la taille des grains des céramiques de carbure de bore ne fluctue pas pour des densités relatives comprises entre 84 et 97 %. Ainsi, les paramètres de densification ont été déterminés sur cette plage de densité relative.

3.4.3 Résultats et discussion

A. Energie d'activation apparente

Les évolutions temporelles de la densité relative pour différentes températures de palier comprises entre 1465 et 1525 °C ont été mesurées pour le lot de poudre 1 (**Figure 56**). Ces courbes de retrait révèlent une plage de recoupement correspondant au même stade de frittage pour des densités relatives comprises entre 81,5 et 83,5 %. Ainsi, en effectuant une régression linéaire sur cette plage, pour une densité relative de 82,5 %, des valeurs moyennes de vitesses de densification de $1,28 \cdot 10^{-4}$, $1,62 \cdot 10^{-4}$ et $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ont été déterminées respectivement à 1465, 1500 et 1525°C.

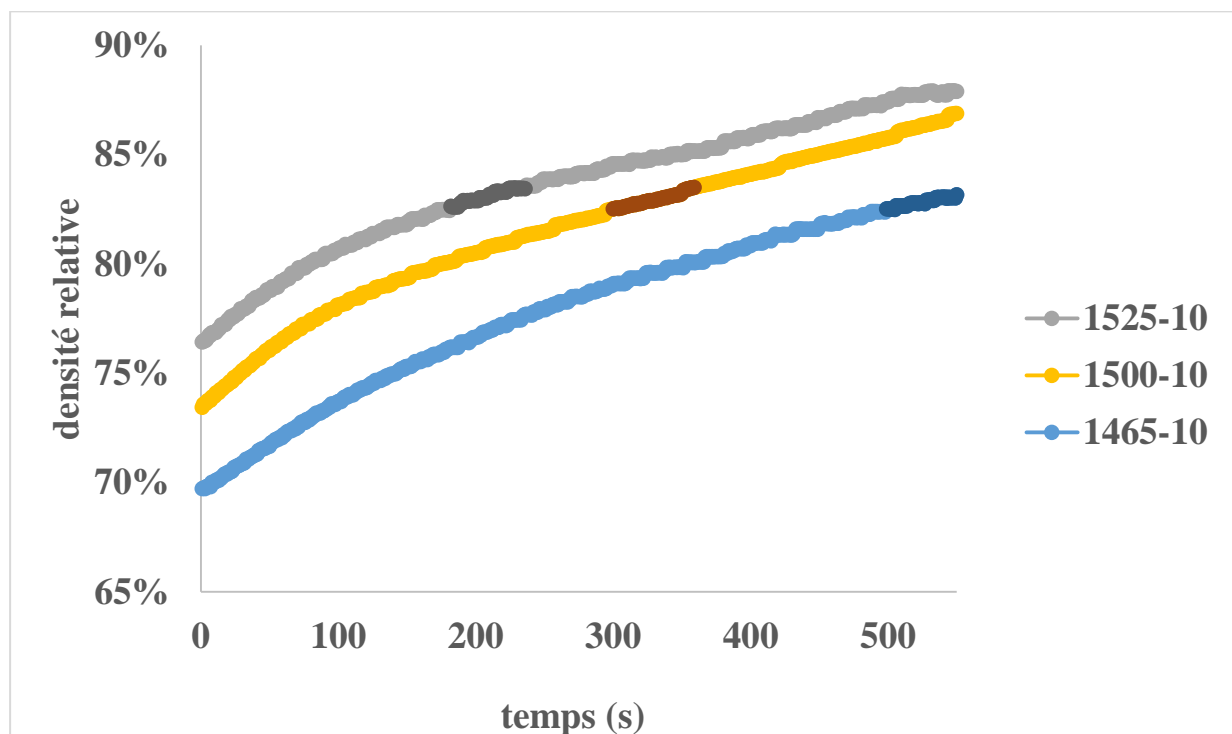


Figure 56 : Evolution temporelle de la densité relative pour trois températures de palier : gris : 1525 °C ; jaune : 1500 °C ; bleu 1465 °C (75 MPa, 200°. min⁻¹, 5 min).

Sur la base des vitesses de densification mesurées pour une densité relative de 82,5%, l'énergie d'activation apparente a été déterminée par régression linéaire en traçant la courbe

représentant $\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}\right)$ en fonction de $-\frac{1}{RT}$ (**Figure 57**). Ainsi, l'énergie d'activation apparente déterminée au cours du stade intermédiaire de frittage d'une poudre de carbure de bore par le procédé SPS est de $101 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

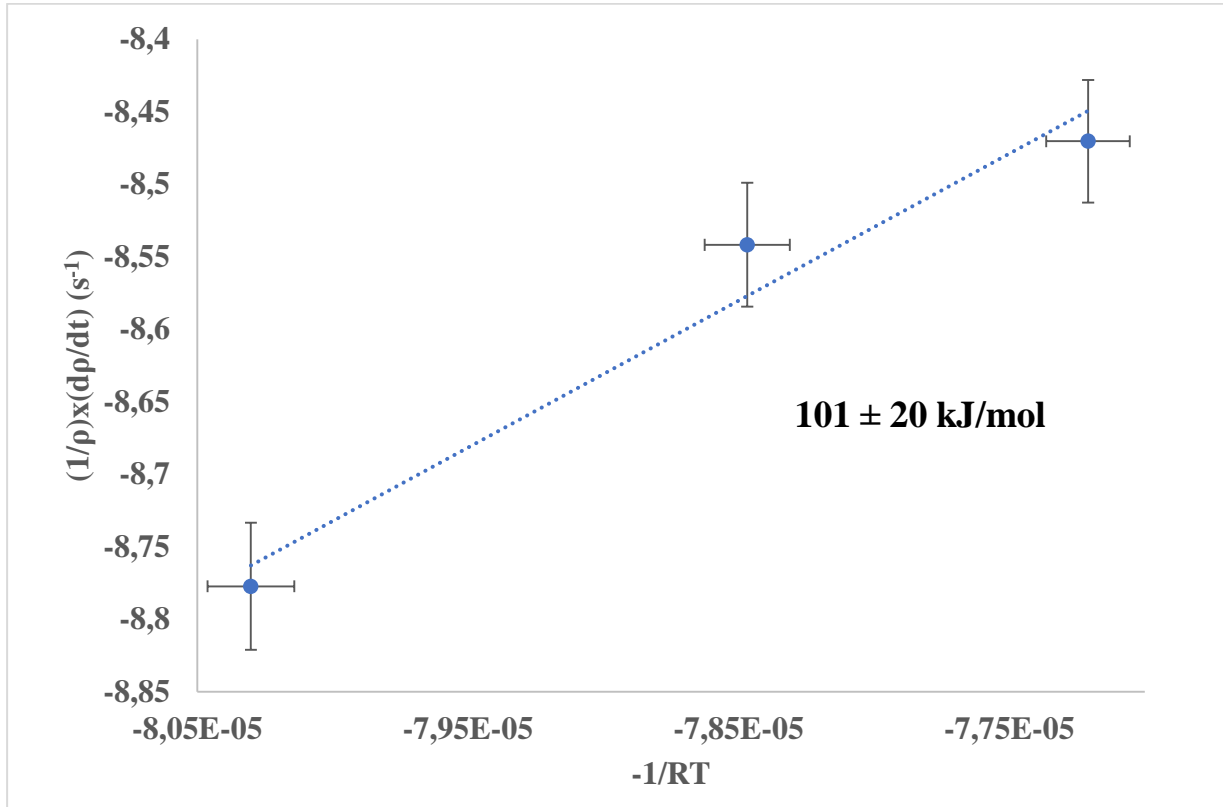


Figure 57 : Détermination de l'énergie d'activation apparente du frittage SPS du carbure de bore pour une densité relative de 82,5% (lot de poudre 1).

B. Exposant de contrainte

Une fois l'énergie d'activation apparente identifiée, il a été possible de déterminer l'exposant de contrainte en utilisant l'approche unidimensionnelle proposée par Wei *et al.* [109], approche valable dans ce cas particulier du frittage du carbure de bore (cf. paragraphe 3.4.2). Cette méthode consiste à déterminer, par régression mathématique, les deux paramètres A_0 et m à partir d'une mesure expérimentale de retrait et en considérant l'équation (3.10). Elle permet un gain de temps et de manipulations par rapport à la méthode précédemment employée au laboratoire pour étudier les mécanismes de frittage SPS de poudres d'alumine et de carbure de zirconium [127,128]. Cette dernière, plus lourde à mettre en œuvre, repose sur la comparaison, en régime isotherme et à iso-densité, des vitesses de déformation pour différentes contraintes axiales appliquées.

Dans le cadre de cette étude, la détermination de l'exposant de contrainte par la méthode numérique de Wei *et al.* a été effectuée à partir de la courbe de retrait mesurée lors du frittage à 1500 °C sous 75MPa avec un temps de palier de 10 minutes (**Figure 56**). L'évolution expérimentale de la vitesse de densification en fonction du taux de porosité a été tracée (**Figure 58**). Ainsi, pour la plage de densité considérée comprise entre 75 et 82 % et correspondant au stade intermédiaire du frittage, les valeurs suivantes de A_0 et m ont été obtenues par régression en considérant l'équation (3.11) : $A_0 = 3,76.10^{-26}$; $m = 0,276 \pm 0,005$, soit un exposant de contrainte n de 3,62. Cette valeur traduit une forte dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte appliquée.

Les mécanismes de déformation impliqués seront discutés dans le paragraphe suivant sur la base des paramètres de densification identifiés et d'observations microstructurales réalisées au MET.

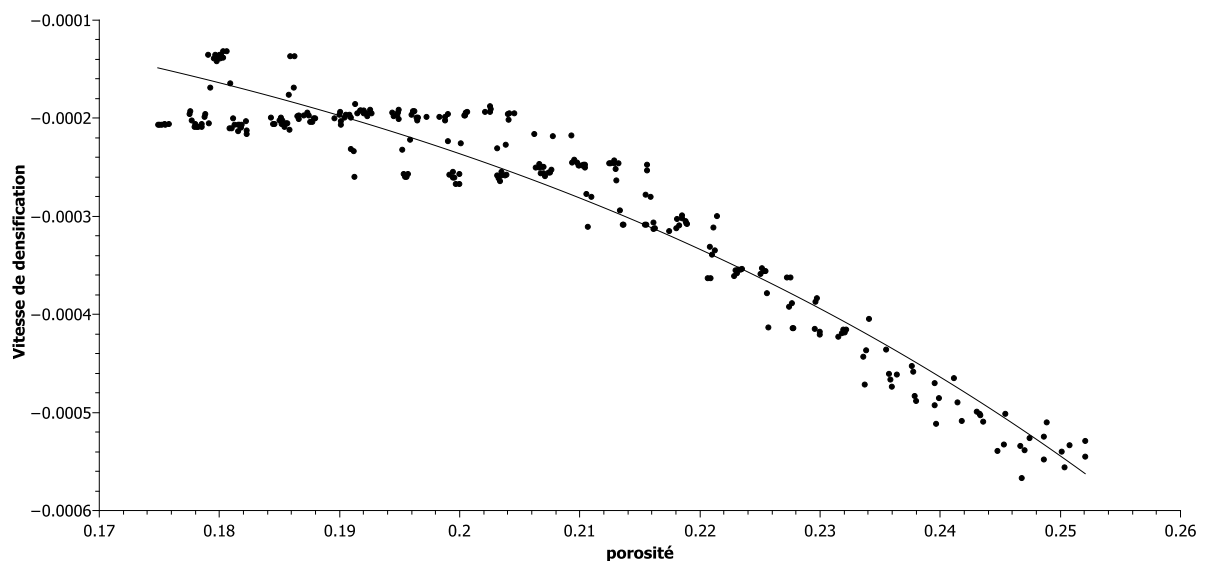


Figure 58 : Evolution de la vitesse de densification en fonction du taux de porosité sur le palier isotherme (1500 °C-75MPa-10 minutes).

C. Interprétations

Sur la base des paramètres de densification identifiés (exposant de contrainte de 3,62 et énergie d'activation apparente de $101 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$), il apparait que, pour les conditions thermomécaniques appliquées de traitement SPS et au stade intermédiaire considéré de la densification, les cinétiques de retrait du carbure de bore varient fortement avec la contrainte uniaxiale appliquée, et faiblement avec la température.

Ne disposant ni d'études de la littérature sur les mécanismes de densification du carbure de bore en frittage sous charge ni d'études sur les cinétiques de diffusion du carbone et du bore dans le réseau du carbure de bore, les paramètres de densification identifiés sont comparés aux deux seules études conduites par Abzianidze *et al.* [131] et Moshtaghioun *et al.* [132] concernant le comportement au fluage en compression de céramiques denses de carbure de bore.

En termes d'exposant de contrainte, des valeurs similaires ont été mesurées par Moshtaghioun *et al.* [132] et Abzianidze *et al.* [131]. Moshtaghioun *et al.* [132] ont étudié le comportement au fluage en compression de céramiques de carbure de bore obtenues par SPS, et présentant une densité relative de 99 % et une taille de grains moyenne de $17 \pm 3 \mu\text{m}$. Pour des températures de 1600-1800°C sous des contraintes de compression de 250-500 MPa, ils ont mesuré un exposant de contrainte de 3 et une énergie d'activation apparente de $632 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De même, Abzianidze *et al.* [131] ont caractérisé le comportement au fluage en compression, à des températures de 1650-1800°C sous 20-110 MPa, de céramiques de carbure de bore présentant une densité relative de 93 % et une taille de grains moyenne de $5 \mu\text{m}$. Sur la base de ces travaux expérimentaux, ils ont identifié : un exposant de contrainte de 1 pour des faibles contraintes (inférieures à 90 MPa) et un exposant de contrainte de 3 pour des contraintes élevées (supérieures à 90 MPa), ainsi qu'une énergie d'activation apparente de $385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans la présente étude, un exposant de contrainte de 3,6 a été déterminé pour une contrainte uniaxiale appliquée de 75 MPa, conduisant à une contrainte effective locale élevée au sein du matériau poreux au stade intermédiaire du frittage. Ainsi, cette valeur d'exposant de contrainte de l'ordre de 3, en accord avec les données de la littérature, suggère un régime de fluage en loi de puissance contrôlé par des mouvements de dislocations.

Ce régime de fluage en loi de puissance a été confirmé par des observations au MET (JEOL 2100, Tokyo, Japon) conduites sur une céramique dense (densité relative de 98 %) et présentant une taille de grains moyenne de $0,6 \mu\text{m}$ (**Figure 59-a**). Ces observations menées au stade final de la densification confirment la présence d'une densité élevée de dislocations au sein des cristaux de carbure de bore.

De la même manière que Moshtaghioun *et al.* [132] et Oleinik *et al.* [133], on relève de nombreuses mâcles au sein des cristaux de carbure de bore (**Figure 59-b**). En effet comme suggéré par Ashbee [134], les icosaèdres dans B_4C sont disposés dans un réseau presque cubique à faces centrées ; il en résulte des surfaces de fautes analogues aux fautes d'empilement

dans les métaux compacts. Le faible écart par rapport à la symétrie cubique est cependant suffisant pour imposer une distinction entre les plans rhomboédriques, sur lesquels on trouve des joints de mâcles de translation. Ainsi, le maillage intervient le long des plans rhomboédriques de type $\{1\ 0\ -1\ 1\}$ car il existe trois variantes cristallographiques de ce plan dans la structure cristalline de B_4C .

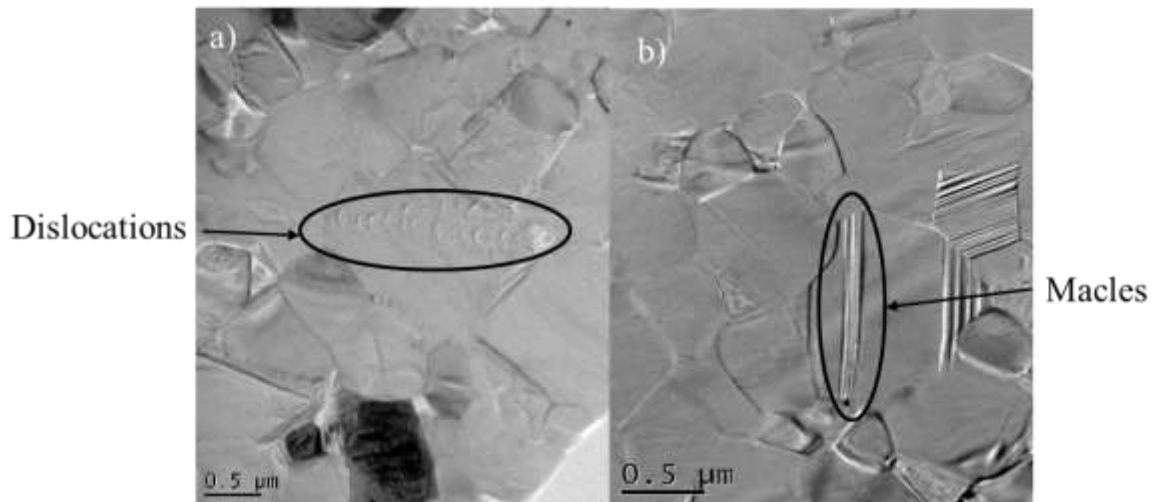


Figure 59 : Micrographies MET d'une céramique de carbure de bore présentant une densité relative de 98%.

En termes d'énergie d'activation apparente, l'énergie mesurée ici de $101 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au stade intermédiaire de la densification est très éloignée des valeurs de 632 kJ.mol^{-1} et de 385 kJ.mol^{-1} , déterminées respectivement par Moshtaghioun *et al.* [132] et Abzianidze *et al.* [131]. Dans le cas de Moshtaghioun *et al.* [132], cette différence peut être liée à la présence de phases intermétalliques secondaires riches en tungstène ($2,9 \pm 0,1 \%$ en masse de WB_2) au sein de la céramique de carbure de bore. Ces phases intermétalliques ont été introduites par une étape de broyage sous air lors de la préparation des poudres [135]. Leur présence peut influencer les mécanismes de diffusion impliqués ainsi que les mécanismes d'accommodation plastique dus à leurs propriétés « métalliques ». Ainsi, l'énergie d'activation apparente mesurée est non directement corrélée aux coefficients intrinsèques de diffusion des espèces dans B_4C . Concernant les travaux d'Abzianidze *et al.* [131], les céramiques testées présentant initialement un taux de porosité de 7%, il est possible que, lors du traitement de fluage, les mécanismes de densification et de fluage interviennent simultanément, biaisant l'interprétation des données obtenues. En outre, aucune information n'est fournie sur la pression partielle d'oxygène au cours des essais de fluage conduits. On peut supposer qu'une possible oxydation pourrait altérer la stœchiométrie des échantillons de B_4C , et donc pourrait influencer les données de fluage. En

conclusion, des données sur les cinétiques de diffusion du carbone et du bore dans le carbure de bore sont nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation de l'énergie d'activation apparente mesurée.

Enfin, on peut se poser la question du rôle des mâcles et de l'interaction dislocations-mâcles sur les mécanismes de déformation impliqués dans le carbure de bore. Comme rappelé par Moshtaghioun *et al.* [132], les mâcles constituent des murs internes réduisant la taille de grains effective. Or, comme le régime de fluage en loi de puissance ne dépend pas habituellement de la taille de grains [136], les mâcles sont peu susceptibles de jouer un rôle dans l'écoulement viscoplastique de B_4C . Toutefois, on peut se demander dans quelle mesure la faible distance entre mâcles, submicrométrique voire nanométrique, affecte la mobilité des dislocations dans les grains de B_4C . Par ailleurs, au vu de la faible énergie pour la formation de défaut d'empilement dans B_4C (76 mJ/m² [134]) et donc de son aptitude au maclage, on peut se demander si le carbure de bore ne présenterait pas, comme certains métaux à haute teneur en manganèse [137], une aptitude au phénomène de TWIP (Twinning-Induced Plasticity), autrement dit un écoulement plastique induit par maclage. La vérification de cette hypothèse nécessiterait des essais thermomécaniques complémentaires et un approfondissement des analyses conduites ici par MET.

En conclusion, au vu des paramètres de densification identifiés et des observations au MET, il semble que le mécanisme de déformation plastique opérant au cours du frittage SPS du carbure de bore soit un régime de fluage en loi de puissance contrôlé par des mouvements de dislocations, associé potentiellement à un phénomène de maclage à haute température.

3.5 Conclusion

Le but de ce chapitre était dans un premier temps de maîtriser les conditions expérimentales de frittage SPS d'une poudre commerciale de carbure de bore permettant d'atteindre une densification complète et une microstructure contrôlée des compacts. Dans ce cadre, une caractérisation précise de deux lots de poudre du même fournisseur, Starck HD 20, a été effectué conduisant à mettre en évidence des différences de granulométrie, la poudre du lot 1 présentant une répartition bimodale, et la poudre du lot 2 une répartition trimodale. De plus, des analyses structurales par diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence la présence de deux types d'impuretés : le carbone libre et l'acide borique. L'affinement du paramètre de maille de la phase carbure de bore par la méthode de Rietveld a permis d'évaluer la quantité de carbone au sein du réseau cristallin. Ainsi, le lot 2 est apparu associé à une phase carbure de bore plus riche en carbone.

Dans une deuxième étape, l'identification d'un cycle de frittage SPS optimum conduisant à des pastilles de diamètre 20 mm a été menée. Pour atteindre cet objectif, trois paramètres du cycle thermique ont été jugés comme pertinents à optimiser : i) la température de frittage ; ii) la pression uniaxiale appliquée ; iii) le temps de palier. Ainsi, des céramiques denses (densité relative supérieure à 95%) ont pu être obtenues pour une température de frittage de 1750 °C, une pression uniaxiale appliquée de 75MPa, un temps de palier de 5 minutes et une rampe de température de 200 °.min⁻¹. Par ailleurs, des réactions chimiques ont été mises en évidence pendant la montée en température lors d'un cycle de frittage SPS : i) à basse température (≈ 100°C), ii) la décomposition de l'acide borique en oxyde de bore aux températures intermédiaires (≈ 700°C), iii) la carboréduction de cet oxyde formé *in situ* avec le carbone libre (≈ 1700°C).

Le bilan de ces études expérimentales du frittage SPS a pris la forme d'une carte de frittage pour les deux lots de poudres. L'obtention de cette carte a permis de constater que la trajectoire de frittage des deux lots de poudres n'est pas parfaitement superposable. Afin d'expliquer ces différences de comportement, des analyses chimiques plus poussées notamment concernant le taux d'oxygène présent au sein des différents lots de poudres ont été réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Ces analyses plus fines ont révélé la présence d'un taux supérieur d'oxygène pour la poudre issue du lot 2. Ce constat a notamment permis d'interpréter la croissance plus rapide des grains en fin de frittage pour ce lot par un affaiblissement de la

Frittage SPS du carbure de bore

force des liaisons au sein du réseau cristallin du carbure de bore facilitant la mobilité des espèces et donc in fine le transport de matière à l'origine du grossissement granulaire.

Suite à ce travail, la détermination des mécanismes de frittage SPS du carbure de bore a fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Ainsi, les valeurs des paramètres de densification (énergie d'activation et exposant de contrainte) ont été déterminées sur la base du modèle micromécanique d'écoulement visqueux non linéaire des solides poreux établi par Olevsky. Ces valeurs ont été confrontées aux données de la littérature (peu nombreuses) et à des observations microstructurales menées par Microscopie Electronique en Transmission sur les échantillons frittés par SPS. Il ressort de ces travaux que le mécanisme de déformation plastique opérant au cours du frittage SPS du carbure de bore soit un régime de fluage en loi de puissance contrôlé par des mouvements de dislocations, associé potentiellement à un phénomène de maillage à haute température.

4 Rôle de la mise en forme de la poudre sur le frittage SPS du carbure de bore

Le comportement au frittage et la microstructure finale (densité relative, taille de grains) des matériaux sont directement influencés par les caractéristiques initiales des crus (*e.g.* densité à cru, uniformité de la compacité ...). Il existe actuellement différentes techniques de compaction que l'on peut classer en deux grandes catégories : a) la voie solide avec le pressage (isostatique ou uniaxial) à froid ; b) la voie liquide avec par exemple le coulage de suspensions céramiques. Par la suite, le procédé de mise en forme retenu a été le coulage naturel car il s'agit d'un mode de mise en forme simple permettant de générer des crus céramiques de compacité élevée et homogène [138]. Ainsi, afin d'étudier l'effet du mode de mise en forme des crus sur le comportement au frittage des poudres de carbure de bore lors d'un traitement SPS, la démarche suivante a été mise en place :

- des essais de formulation de suspensions de carbure de bore ont été menés en testant différents solvants, la sélection de ceux-ci reposant sur différents critères tels que leur apport en oxygène et leurs propriétés rhéologiques (*e.g.* viscosité) ;
- le cycle thermomécanique de frittage SPS a été adapté afin de garantir l'intégrité de la microstructure des crus lors du cycle thermique de frittage SPS.

4.1 Formulation des suspensions : sélection des solvants

La première étape pour la mise en suspension de la poudre de carbure de bore repose sur la sélection de solvants conduisant à une bonne stabilité temporelle. Dans le cadre de cette étude, la volonté a été de ne pas utiliser tant que possible de dispersant organique pouvant altérer la composition finale des carbures élaborés et notamment susceptibles d'apporter de l'oxygène sous la forme d'oxydes à basse température de fusion ou fondants (*e.g.* oxydes de potassium, sodium) et/ou du carbone libre après l'étape de calcination. Il a donc été décidé de travailler avec des solvants sans autre ajout d'auxiliaires organiques tout en gardant la possibilité de modifier le pH des solvants aqueux.

4.1.1 Bibliographie sur la mise en suspension d'une poudre de carbure de bore

La mise en suspension d'une poudre de carbure de bore en solution aqueuse est peu traitée dans la littérature. En effet, les solvants les plus étudiés sont des solvants organiques de type polymère tel que le poly(iminoéthylène) ou PEI dont la masse volumique varie de 25 000 à 750 000 g.mol⁻¹ [139,140]. Or, comme explicité précédemment, l'utilisation de polymères à chaîne carbonée qui peut être une source de carbone libre lors du traitement SPS [141] a été proscrite.

A notre connaissance, seuls deux travaux de la littérature ont traité de la mise en suspension du carbure de bore en milieu aqueux [142] [143]. Ces travaux se sont appuyés sur l'utilisation de l'eau comme solvant en y ajoutant le tétraméthylamonium afin d'étudier l'influence de la taille du contre ion (**Figure 60**).

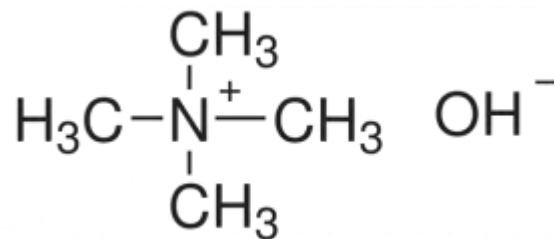


Figure 60 : Formule semi développée du TMAH.

Ils notent une amélioration de la stabilité de la suspension par rapport à l'utilisation de l'eau désionisée. En effet, si l'on compare les résultats de potentiel zêta obtenus en milieux aqueux avec et sans TMAH (**Figure 61**), on note une augmentation de ce potentiel, en valeur absolue, sur toute la gamme de pH étudié, pour la suspension contenant du TMAH.

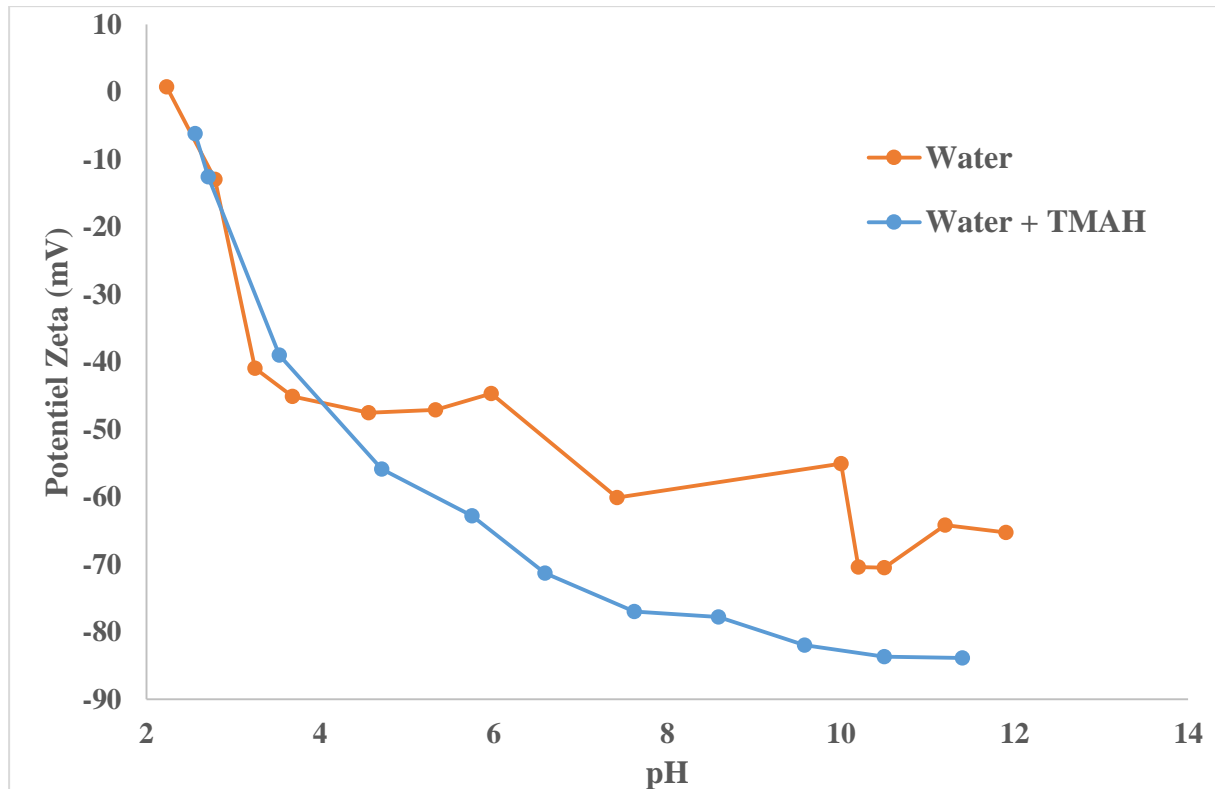


Figure 61 : mesure de potentiel zêta de suspension de carbure de bore en milieu aqueux avec et sans TMAH.

Cette différence de comportement s'explique, comme montré par Mortensen *et al.* [144], par une modification du pH lors de l'introduction de particules de carbure de bore dans de l'eau désionisée. Le pH de l'eau désionisée diminue de 7 à 3 en introduisant la poudre de carbure de bore en milieu aqueux. Ceci peut s'expliquer par la réaction entre l'acide borique présent en surface des particules et les molécules d'eau. Cette réaction peut entraîner la formation d'un anion (B(OH)₃) à la surface des grains et la libération d'un proton (**Figure 62**).

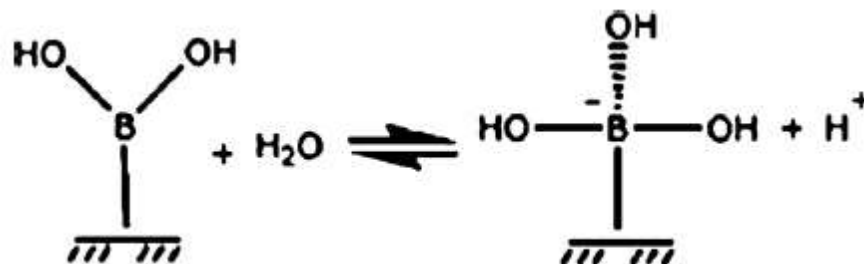


Figure 62 : Modification de la surface des particules de carbure de bore en milieu aqueux. [144]

Cette libération d'un proton va engendrer une diminution du pH et également une diminution de l'épaisseur de la double couche électronique formée à la surface des particules de carbure de bore. En effet, les particules céramiques portent, le plus souvent, à leurs surfaces

des charges pouvant provenir, de l'ionisation des groupements de surfaces des particules. Dans une solution électrolytique il existe une double distribution. D'un point de vue macroscopique la distribution ionique est homogène, mais si l'on se place aux abords des particules, on peut observer une organisation hétérogène. En effet, les ions de charge contraire à ceux présents à la surface des particules, appelés contre-ions, vont naturellement se concentrer à la surface des particules. En parallèle, les co-ions, ions présents dans la suspension et de mêmes charges que ceux présents à la surface des particules, sont alors repoussés plus loin dans la suspension [145,146]. La structure formée par les charges de surface et les contre ions est appelée double couche ionique ou électriques (**Figure 63**). La réduction d'épaisseur de la double couche électronique rencontrée en milieu aqueux permet ainsi aux particules de carbure de bore un rapprochement suffisant pour permettre leur agglomération dans de l'eau désionisée.

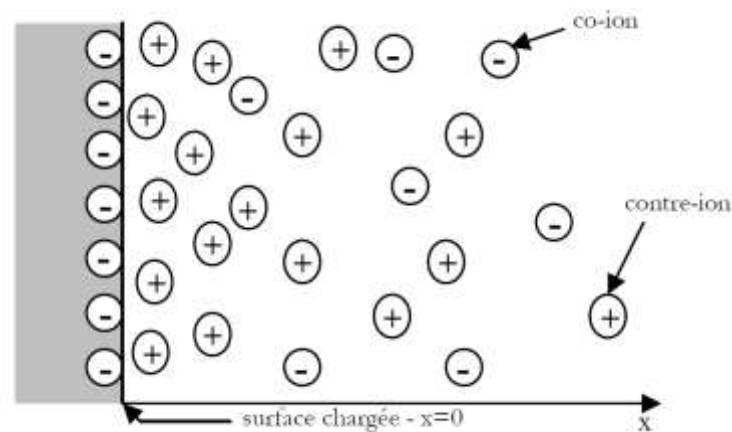


Figure 63 : Distribution schématique des ions à proximité d'une surface chargée

A l'inverse, l'ajout de TMAH dans ce milieu va permettre la diminution de la force ionique de la suspension, engendrant une augmentation de l'épaisseur de la couche ionique contrôlant la distance entre deux particules et évitant au final leur agglomération.

$$K^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{I}} \quad (4.1)$$

Avec, K^{-1} la longueur de Debye, avec l'épaisseur de la couche diffuse égale à 3 ou 4 K^{-1} , et I la force ionique du milieu.

En effet, il est connu que la géométrie de la double couche va dépendre de la nature des ions, des particules mais aussi de la force ionique du milieu F_I . La force ionique rend compte

de la nature et de la concentration des ions dans le milieu dispersant, elle est calculée par l'expression :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.2)$$

avec, c_i la concentration en ions i , et z_i le nombre de charge de ces ions.

En outre, un autre critère à prendre en compte dans la stabilisation des suspensions est la nature du contre-ion. En effet, en se basant uniquement sur le premier mécanisme, il ne devrait pas y avoir de différence entre les deux courbes de potentiel zêta. Ce phénomène s'explique par la nature du contre-ion ajouté au milieu. Les mesures de potentiel zêta en l'absence de TMAH ont été réalisées en ajoutant de la soude (NaOH) au milieu, la surface des particules étant chargée négativement et le contre-ion étant donc le cation Na^+ . Dans le cas où la base ajoutée est le TMAH, le contre-ion ajouté est le cation tétraméthylamonium (**Figure 64**). La taille de ces deux contre-ions est différente. En effet, le cation Na^+ possède un rayon atomique plus faible que le cation tétraméthylamonium. Ainsi, lors de la formation de la double couche électronique, l'épaisseur de cette dernière va augmenter lors de l'incorporation du cation tétraméthylamonium dans la double couche électronique, et non d'un point de vue électrostatique car les deux ions possèdent la même charge. Ainsi, dans le cas de l'utilisation du TMAH comme base, le mode de stabilisation est de type électrostérique, contrairement à l'utilisation de soude entraînant une stabilisation purement électrostatique.

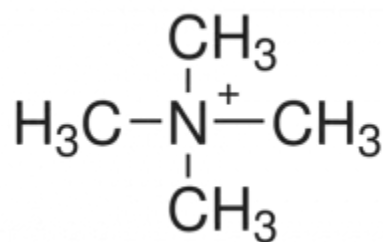


Figure 64 : Formule semi développée du contre-ion du tétraméthylamonium.

4.1.2 Bibliographie sur la mise en suspension du carbure de silicium

En parallèle de la sélection de solvant aqueux, des recherches ont été menées sur la possibilité d'utiliser des solvants organiques non polymériques pouvant présenter une viscosité supérieure et donc une meilleure stabilité. Du fait de l'absence d'étude de ce type sur le carbure de bore, les recherches se sont plutôt focalisés sur la mise en suspension d'une poudre de

carbure de silicium (de structure cristalline α) par des solvants organiques non polymériques. En effet, le carbure de silicium présente des propriétés physico-chimiques proches de celles du carbure de bore (densité voisine, liaisons majoritairement de type covalent...) et l'élaboration de suspensions stables et concentrées de SiC a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années.

Ainsi, Okuyama *et al.* [147] ont testé et comparé la mise en suspension d'une poudre micrométrique de carbure de silicium dans 33 solvants organiques différents (Tableau 16). On constate que les hydrocarbures, chaînes moléculaires composées de carbone et d'hydrogène, ne permettent pas une bonne dispersion du carbure de silicium. A contrario, les acides carboxyliques testés présentent une bonne stabilité. Enfin, des solvants de type chlorure permettent d'obtenir des suspensions stables et d'autres non. En prenant en compte ces résultats, on se rend compte que la fonction chimique seule n'est pas le seul élément à prendre en compte pour la réalisation d'une suspension stable. D'autres paramètres clés tels que la viscosité, la polarité et la possibilité de former des liaisons hydrogènes ont un impact majeur lors de la synthèse de la suspension.

4.1.3 Solvants sélectionnés

A la lumière de ces travaux, il a été décidé de tester 11 solvants organiques (Tableau 17) en plus des 2 solvants aqueux précédemment évoqués (l'eau désionisée comme référence, et le mélange entre eau et TMAH). Ces 11 solvants organiques ont été sélectionnés afin de tester les effets de la proticité, de la polarité ainsi que la viscosité des solvants.

Tableau 16 : Résultats de mise en suspension de SiC dans 33 solvants organiques :
 (-) mauvaise dispersion ; (+) bonne dispersion ; (++) très bonne dispersion. [147]

Solvant	Dispersion	Solvant	Dispersion
<u>Hydrocarbures :</u>		<u>Esters :</u>	
Toluène	-	Formate d'éthyle	-
Hexane	-	Acétate d'éthyle	+
<u>Chlorure :</u>		<u>Aldéhyde :</u>	
Tétrachlorure de carbone	-	Benzaldéhyde	-
Trichloroéthylène	-	<u>Amine :</u>	
Chlorobenzène	-	n- propylamine	-
Chlorure de méthylène	+	<u>Acide carboxylique :</u>	
Chloroforme	+	Acide propionique	+
1,2 Dichloroéthane	+	Acide caprylique	+
<u>Cyanure :</u>		Acide oléique	++
Acétonitrile	+	<u>Alcools :</u>	
<u>Ethers :</u>		Alcool benzylique	-
Dioxane	-	Méthanol	-
Isopentyl d'éther	+	Ethanol	-
Tétrahydrofurane	+	Alcool propylique	-
<u>Cétone :</u>		Alcool isopropylique	-
2- Heptanone	-	Alcool furfurylique	-
Acétone	+	n- Octanol	+
2- Butanone (MEK)	+	Ethylène glycol	+

Tableau 17 : Liste des solvants testés pour la mise en suspension du carbure de bore et leurs principales caractéristiques.

Solvant	Fonctions chimiques	Proticité	Polarité	Apport d'oxygène	Viscosité à 25°C (Pa.s)
éther de pétrole	mélange d'alcane	aprotique	apolaire	Non	$0,22 \cdot 10^{-3}$
THF	hétérocycle	aprotique	polaire	Oui	$0,48 \cdot 10^{-3}$
éthanol	fonction alcool	protique	polaire	Oui	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (20°C)
acétone	cétone	aprotique	polaire	Oui	$0,36 \cdot 10^{-3}$
dichlorométhane	dérivé chloré	aprotique	polaire	Non	$0,44 \cdot 10^{-3}$
diéthyl éther	fonction éther	aprotique	polaire	Oui	$0,24 \cdot 10^{-3}$
diméthyl formamide	amide	aprotique	polaire	Non	$0,92 \cdot 10^{-3}$
butanone	cétone	aprotique	polaire	Oui	$0,43 \cdot 10^{-3}$
triéthylamine	dérivé azoté	aprotique	polaire	Non	$0,36 \cdot 10^{-3}$
éthylène glycol	dialcool	protique	apolaire	Oui	$16,06 \cdot 10^{-3}$
acide oléique	acide organique	protique	apolaire	Oui	$27,64 \cdot 10^{-3}$
Eau + TMAH	solvant aqueux	protique	polaire	Oui	$1 \cdot 10^{-3}$
Eau	référence	protique	polaire	Oui	$1 \cdot 10^{-3}$

4.2 Résultats des essais de préparation de suspensions à partir de la poudre commerciale HC Starck de carbure de bore

4.2.1 Evaluation de la stabilité temporelle

A. Mise en place d'un protocole expérimental de mesure de la stabilité temporelle des suspensions

Une fois les 13 solvants sélectionnés, un protocole expérimental a été défini pour caractériser la stabilité temporelle des suspensions obtenues.

Le taux de charge des différentes suspensions a été fixé à 20% volumique en carbure de bore. Ainsi, les volumes respectifs sont 10 cm³ de solvant et 2,5 cm³ de poudre de carbure de bore (soit 6,3 g de poudre).

Afin d'effectuer une comparaison qualitative de la stabilité temporelle des suspensions, le protocole utilisé consiste à mesurer l'évolution temporelle de la hauteur relative des sédiments, c'est-à-dire le rapport de la hauteur de liquide pour laquelle la suspension est limpide sur la hauteur totale de la suspension (**Figure 65**). Une valeur de hauteur relative proche de 1 correspond ainsi à une suspension stable, et une valeur proche de 0 à une sédimentation complète. Les suspensions céramiques ont été testées en plusieurs séries de quatre échantillons. Ce protocole vise à effectuer une sélection rapide des solvants les plus prometteurs.

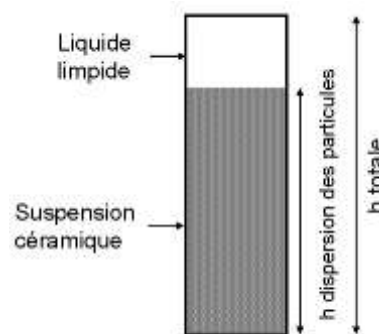


Figure 65 : Schéma de la méthode d'évaluation de la stabilité des suspensions de carbure de bore.

$$h \text{ relative} = \frac{h \text{ dispersion des particules}}{h \text{ totale}} \quad (4.3)$$

B. Résultats

Pour les 13 suspensions sélectionnées, des mesures de hauteur relative ont été effectuées à différents temps (après 15, 30, 60, 180 et 360 minutes). La **Figure 66** présente les deux types de comportement rencontrés dans le suivi de l'évolution temporelle de hauteur relative. Dans le cas de l'acétone par exemple, on note une diminution rapide de la hauteur relative, ce qui traduit une sédimentation rapide des particules de carbure de bore. Le second comportement, illustré ici par l'eau, l'éthylène glycol et le mélange eau/TMAH, correspond à une diminution lente de la hauteur relative, significatif d'un bon état d'équilibre des suspensions. Ces essais ont ainsi permis d'identifier les solvants ne permettant pas la formation de suspensions céramiques stables.

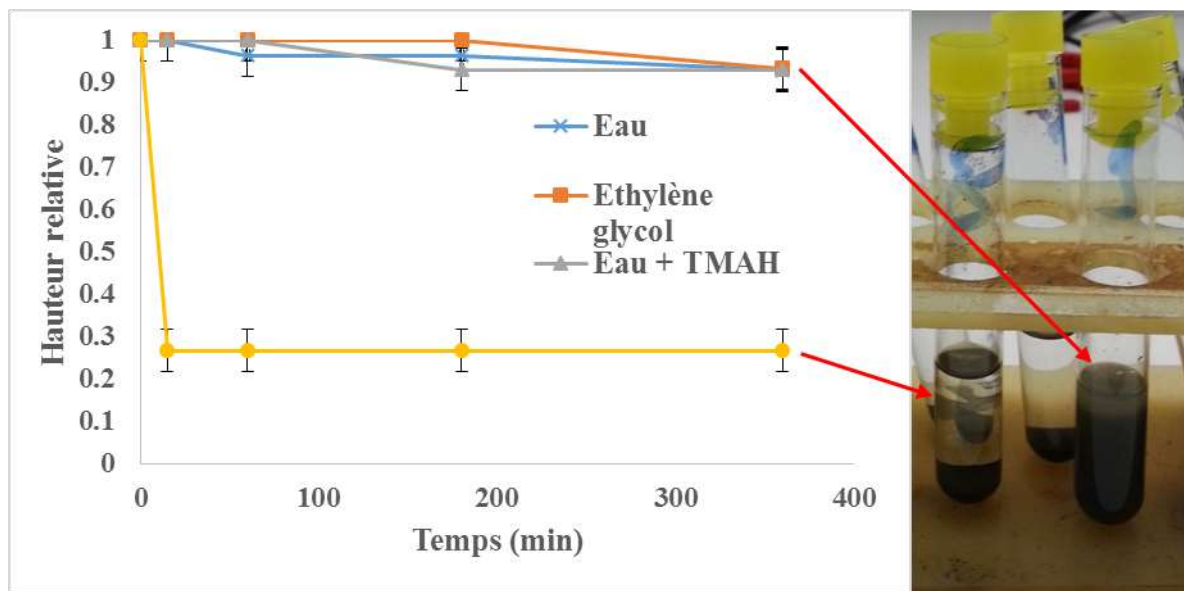


Figure 66 : Evolution de la hauteur relative des suspensions en fonction du temps (photo à $t+360$ minutes).

Le **Tableau 18** présente les résultats obtenus sur l'évaluation temporelle de la stabilité des suspensions en fonction des 13 solvants testés. On constate que 4 solvants ont permis d'obtenir des suspensions stables : l'eau, le mélange eau/TMAH, l'éthylène glycol et l'acide oléique.

Tableau 18 : Résultats sur la mise en suspension du carbure de bore en fonction des solvants (- : peu stable ; + : stable ; ++ : très stable).

Solvant	Etat de dispersion
Éther de pétrole	-
THF	-
Éthanol	-
Acétone	-
Dichlorométhane	-
Diéthyl éther	-
Diméthyl formamide	-
Butanone	-
Triéthylamine	-
Éthylène glycol	+
Acide oléique	++
Eau + TMAH	++
Eau	+

4.2.2 Evaluation de la stabilité temporelle par granulométrie laser

En parallèle de l'évaluation macroscopique de la stabilité, un suivi de l'évolution de la distribution granulométrique des particules en suspension a été effectué par granulométrie laser (Horiba-LA-950V2).

Ces mesures ont été réalisées pour l'eau et l'éthylène glycol, présentant une bonne stabilité. Le pH très élevé du solvant eau/TMAH (pH supérieur à 11) et la forte viscosité de l'acide oléique n'ont pas permis leur analyse par granulométrie laser. La concentration en matière sèche (*i.e.* en poudre de carbure de bore) des suspensions a été ajustée afin de garantir une bonne transmittance optique, avec des concentrations plus faibles que celle utilisée pour les tests macroscopiques (dilution identique dans les deux solvants étudiés). Les suspensions ont été agitées pendant 30s, puis l'agitation de l'appareil est arrêtée. Dès lors, une mesure de distribution granulométrique est réalisée après 15, 30, 60 et 180 minutes. Les **Figure 67** et **Figure 68** présentent les résultats obtenus pour la suspension de carbure de bore dans l'eau. On constate deux phénomènes au cours du temps. Pour des temps inférieurs à 30 minutes, on note

la disparition des particules de plus grands diamètres, et donc leur sédimentation (**Figure 68**). Par ailleurs, au bout de 60 min, on relève un décalage des distributions en nombre vers la droite (**Figure 67**), ce qui est caractéristique d'un phénomène d'agglomération des particules. La suspension entre alors dans son minimum secondaire, ce qui se traduit par un état de métastabilité de petits agglomérats. En effet, la suspension étant peu concentrée, les seules forces présentes au départ sont l'agitation thermique et la gravité. Une fois les particules concentrées par l'effet de la gravité dans un volume plus faible, la stabilisation électrostatique rentre en jeu. On constate peu d'évolution entre la mesure effectuée à t_0+60 minutes et celle réalisée à t_0+180 minutes, traduisant un état de stabilité de la suspension.

On retrouve les mêmes résultats sur les tests réalisés sur les suspensions de carbure de bore dans l'éthylène glycol.

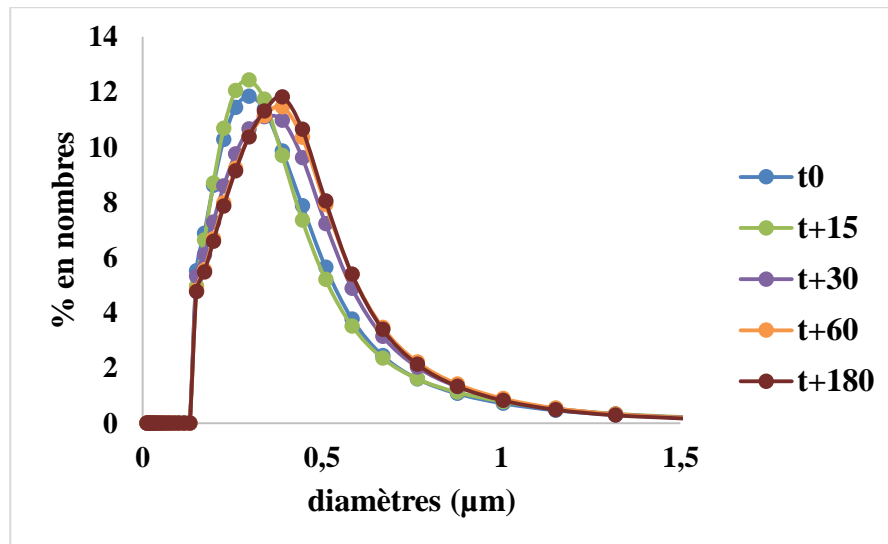


Figure 67 : Distributions granulométriques en nombre de la suspension de carbure de bore dans de l'eau à différents temps.

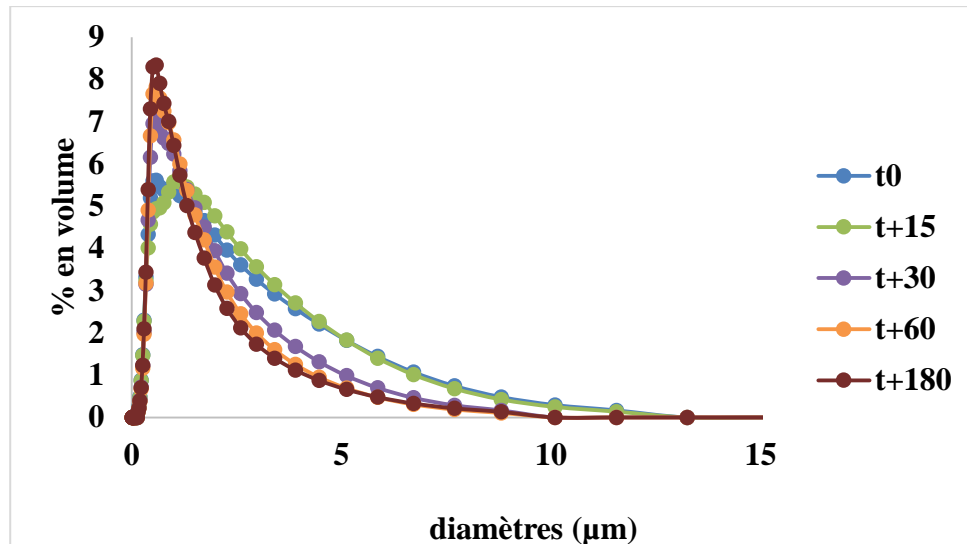


Figure 68 : Distributions granulométriques en volume de la suspension de carbure de bore dans de l'eau à différents temps.

4.2.3 Analyse morphologique

Une analyse morphologique a été menée en utilisant un MEB-FEB couplé à un module cryogénique (MEB-FEG, JCM-7400F, JEOL). Ce dispositif permet de congeler instantanément les suspensions élaborées dans le cadre de cette étude et ainsi d'observer la morphologie des particules dispersées et leur mode de répartition au sein de la suspension initiale sans introduire aucun effet parasite telle que la ré-agglomération sous l'effet des forces électrostatiques. Pour les mêmes raisons que pour les analyses granulométriques, seules les suspensions à base d'eau désionisée et d'éthylène glycol ont pu être testées. Le protocole consiste à congeler instantanément les suspensions, puis à réaliser des coupes dans l'échantillon congelé. L'eau congelée subit ensuite un cycle de sublimation afin de faire apparaître à sa surface les particules de carbure de bore. Une métallisation *in situ* est enfin réalisée.

La **Figure 69** présente deux micrographies obtenues pour l'eau (A) et l'éthylène glycol (B). Outre l'aspect de la glace qui dépend de l'étape de fracturation et qui est difficilement répétable, on note que la dispersion des particules n'est pas la même. Ainsi, en mesurant les deux tailles de particules, on décèle des particules sans forme spécifique avec une taille moyenne d'environ 200 nm dans le cas de la glace, et des particules de forme sphérique présentant une taille moyenne de 80 nm pour les poudres de carbure de bore dispersées dans de l'éthylène glycol.

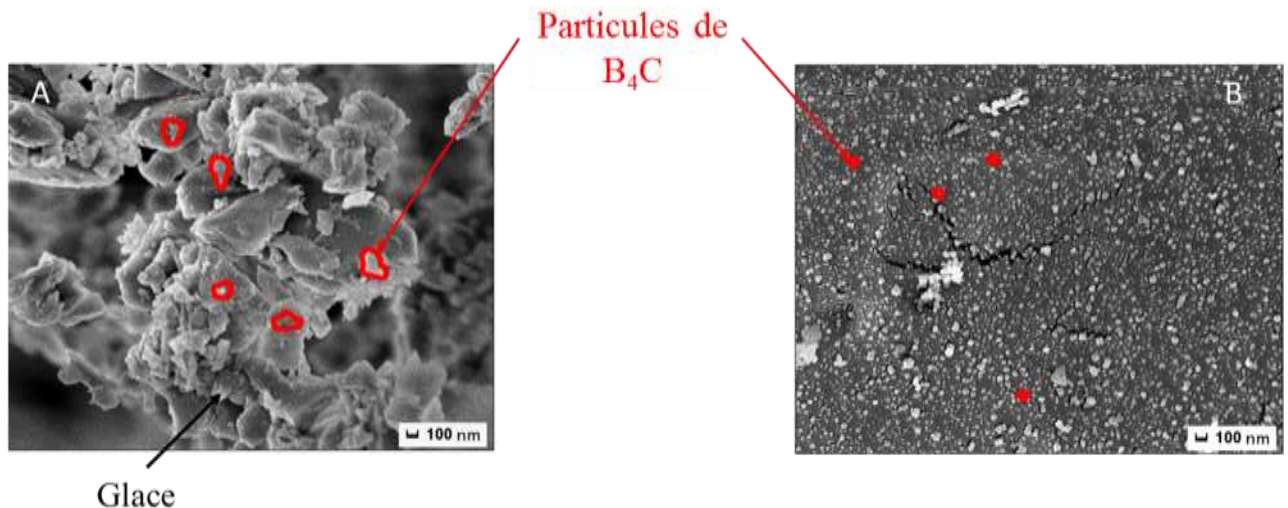


Figure 69 : Micrographies MEB des suspensions de carbure de bore après cryogénéisation (A : eau ; B : éthylène glycol).

En conclusion, 4 solvants ont permis d'obtenir des suspensions céramiques présentant une stabilité suffisante. Les quatre solvants sélectionnés sont : l'eau, le mélange eau/TMAH, l'éthylène glycol et l'acide oléique. Il apparaît que la morphologie des particules au sein des suspensions est différente en fonction des solvants utilisés, ce qui pourra engendrer des différences de comportement lors du coulage, puis lors du frittage.

4.3 Mise en forme de crus

4.3.1 Coulage sur support poreux

Une fois les suspensions sélectionnées, la mise en forme de crus a été étudiée. Des crus de diamètre 20 mm et de masse 4 grammes ont été élaborés. Dans cet objectif et pour les raisons développées au paragraphe 4, le procédé de coulage sur support poreux (ou slip casting) a été sélectionné. Cette technique, aisée à mettre en œuvre, consiste dans le cas de cette étude à placer des tubes de 20 mm de diamètre interne sur une plaque poreuse (soit en céramique soit en plâtre) (**Figure 70**). Les tubes sont ensuite remplis avec les suspensions. Le solvant est alors aspiré par capillarité et par gravité au sein de la plaque poreuse. Une fois la suspension céramique filtrée par le support poreux, on obtient alors des crus de diamètre 20 mm (**Figure 71**). Le temps nécessaire à la filtration de la suspension et donc à la formation du cru est variable en fonction du solvant : de 2 jours pour les solvants eau et eau/TMAH, à plus d'une semaine pour les solvants éthylène glycol et acide oléique. Cette différence s'explique par les différences de tension superficielle entre ces solvants, allant de 75,64 pour l'eau à 32,80 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ pour l'acide

oléique [148]. En effet, plus la tension superficielle est forte, plus la force de capillarité sera importante et donc plus le liquide sera absorbé rapidement par le support poreux. Il n'a pas été possible de réaliser de crus de carbure de bore à partir de la suspension d'acide oléique, les crus obtenus étant fissurés et sans tenue mécanique. Ce résultat est la conséquence de l'encombrement stérique dû à la longue chaîne carbonée de la molécule d'acide oléique (chaîne de 18 atomes de carbone). Cet encombrement stérique empêche le rapprochement des particules, ce qui représente un effet positif en termes de stabilité de la suspension. A contrario, ce phénomène limite la présence de contacts grain/grain lors de la formation du cru sur le support poreux et, par voie de conséquence, entraîne la non cohésion des particules entre elles au sein du compact.

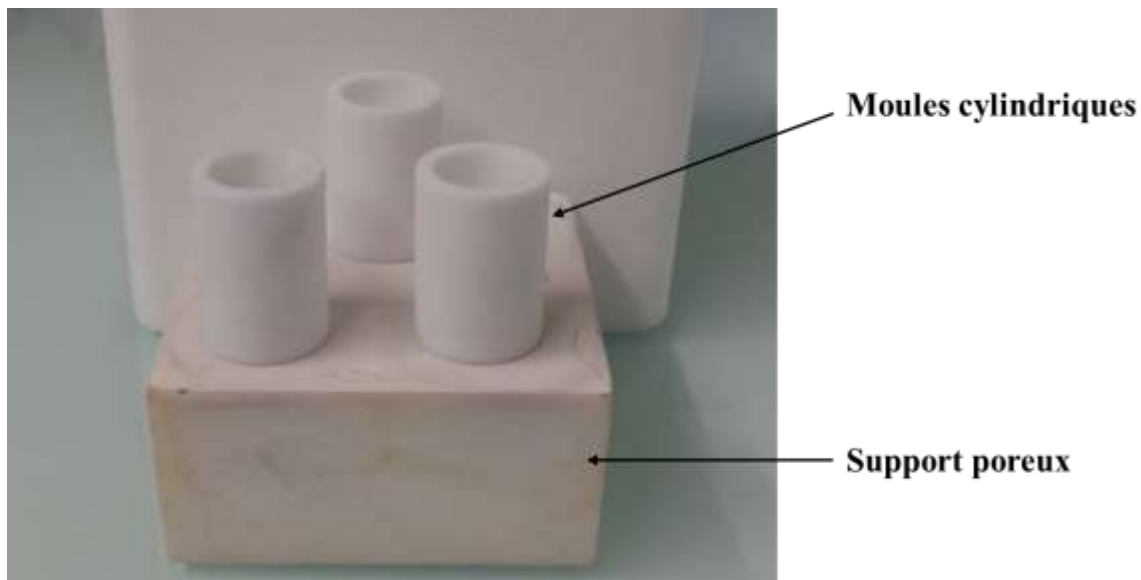


Figure 70 : Présentation du dispositif de coulage sur support poreux (ou slip casting).

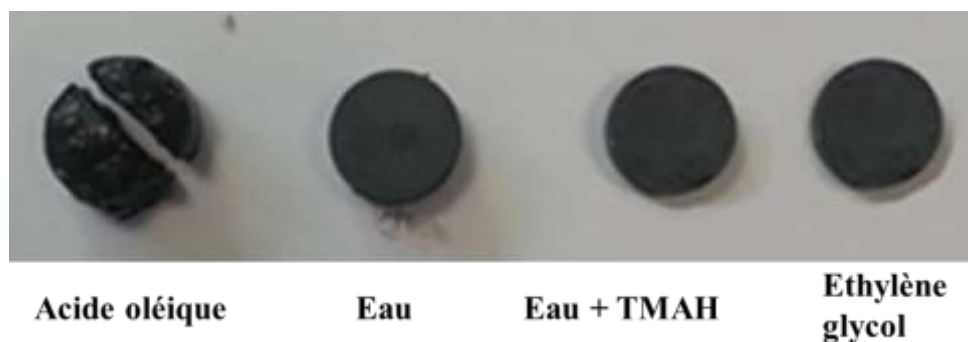


Figure 71 : Crus de carbure de bore obtenus par coulage sur support poreux en fonction de la nature du solvant (ϕ : 20 mm ; hauteur : 5-6 mm).

Ainsi, trois crus différents ont pu être obtenus à partir des suspensions utilisant l'eau, le mélange eau/TMAH et l'éthylène glycol. Ces crus sont ensuite séchés pendant 12h à 120 °C afin d'éliminer les solvants présents.

4.3.2 Distribution en taille des pores

La distribution en taille des pores au sein des crus a été déterminée par porosimétrie au mercure. Le **Tableau 19** présente les valeurs de densité relative mesurées par porosimétrie au mercure pour les différents crus obtenus par coulage, avec en référence celle mesurée pour une pastille obtenue par pressage uniaxial à sec de la poudre. On constate une valeur de densité relative supérieure pour les crus obtenus par voie humide avec les trois solvants testés : $60,4 \pm 0,6$ % par la voie sèche et plus de $62,0 \pm 0,6$ % par la voie humide. On note aussi que la densité relative la plus élevée ($68,2 \pm 0,6$ %) est obtenue pour les crus issus du coulage à partir de la suspension eau/TMAH. Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure dispersion des particules de carbure de bore au sein de la suspension. En effet, on constate que les crus issus de l'éthylène glycol présentent eux-aussi une plus grande densité relative (63,8% contre 62%). Or, nous avons pu observer par MEB-FEG cryogénique que les particules de carbure de bore sont mieux dispersées dans l'éthylène glycol comparativement à la suspension aqueuse. En extrapolant ce résultat, il semblerait que, dans le mélange eau/TMAH, les particules soient moins agglomérées et la suspension plus stable, conduisant au final à une meilleure compacité du cru.

Tableau 19 : Résultats des mesures par porosimétrie au mercure en fonction du solvant et de la voie utilisée.

Solvant	Densité relative des crus (%)
Eau	$62,0 \pm 0,6$
Eau + TMAH	$68,2 \pm 0,6$
Ethylène glycol	$63,8 \pm 0,6$
Voie sèche	$60,4 \pm 0,6$

La porosimétrie au mercure permet également de déterminer la répartition en taille des pores. La **Figure 72** présente ces résultats pour les crus obtenus par coulage en milieu aqueux et pour le cru obtenu par voie sèche. Les expériences menées sur les crus obtenus à partir de la

suspension d'éthylène glycol n'ont pas donné de résultats répétables. En effet, les crus ont préalablement été séchés dans une étuve à 90 °C pendant 12 h, puis à 110 °C pendant 12 heures. Or, la température d'ébullition de l'éthylène glycol est de 197,3 °C. Il semble donc qu'il reste toujours des traces d'éthylène glycol à la surface des grains et dans les pores. En termes de résultats, pour les trois crus considérés, on constate une répartition monodisperse de la taille des pores centrée sur 0,1 µm.

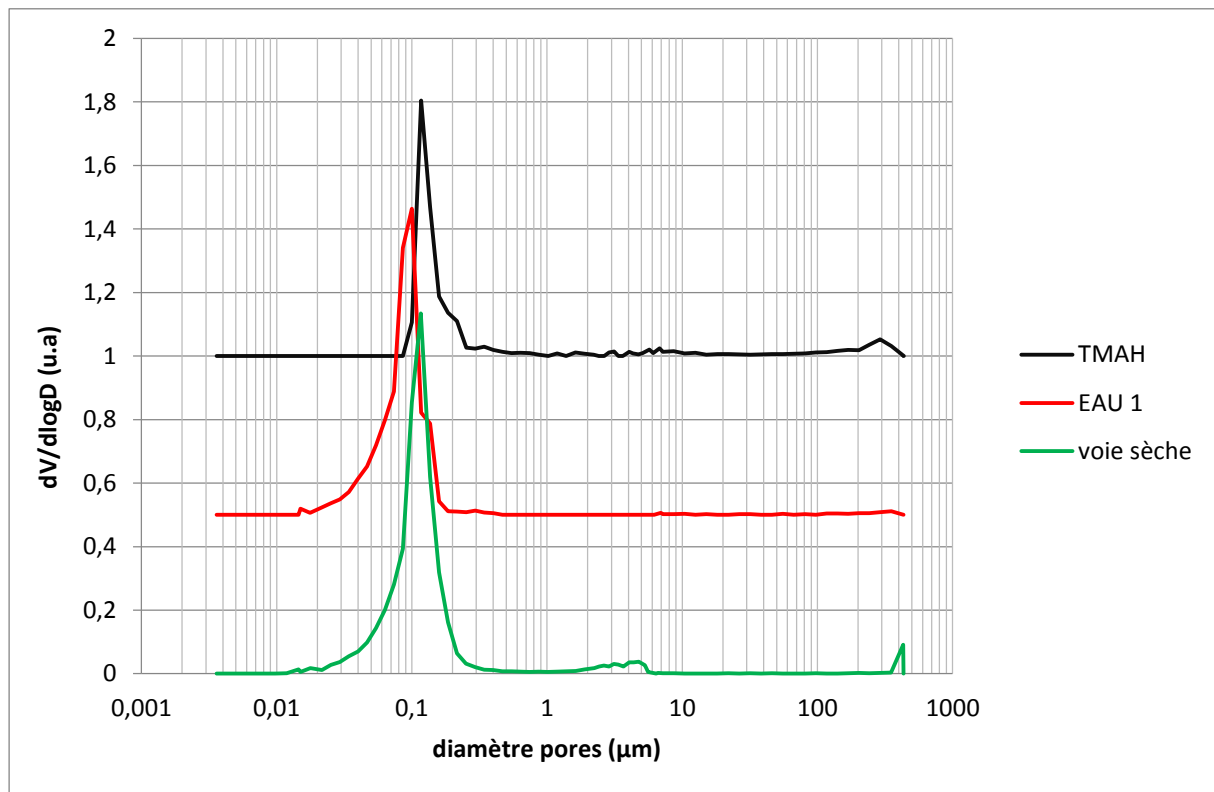


Figure 72 : Détermination de la taille des pores en fonction de la nature du solvant de la suspension.

En conclusion, trois suspensions stables de carbure de bore ont permis l'obtention de crus cohésifs présentant des densités relatives supérieures à celle obtenue par voie sèche. De plus, les analyses par porosimétrie au mercure indiquent que la taille des pores est sensiblement la même pour les différentes voies, humide ou sèche, étudiées. Ces tests ont également permis d'observer une limite à l'utilisation de solvant organique. En effet, bien que ces solvants permettent d'obtenir des suspensions stables et des crus cohésifs, il nécessite *a priori* un prétraitement thermique spécifique, le séchage aux alentours de 100 °C ne permettant pas l'élimination complète de ces composés. Dans le cas présent, cette étape de calcination à plus haute température n'a pas été entreprise ici car l'oxyde de surface natif, présent sur les particules de carbure de bore pourrait se décomposer dans ce domaine de température [8].

4.4 Caractéristiques microstructurale et mécanique des pièces frittées par SPS

Les crus réalisés ont ensuite été frittés par le procédé SPS. Le cycle de frittage SPS traditionnel consiste dès les premiers instants du chauffage à l'application de la pression uniaxiale. Pour les crus obtenus par coulage naturel, ce mode opératoire conduirait potentiellement à perdre l'organisation granulaire initiale, et les potentiels effets bénéfiques de cette meilleure compacité à cru. Dans ces conditions, il a donc fallu adapter le cycle thermomécanique de frittage afin de conserver cette organisation.

4.4.1 Adaptation du cycle thermomécanique de frittage

L'adaptation du cycle thermomécanique de frittage SPS aux compacts issus du procédé de coulage naturel repose sur le retardement de l'application de la charge. Ainsi, une force initiale de 4kN, assurant le contact et la bonne continuité électrique de la colonne SPS, est appliquée jusque 1700°C. Puis, 2 minutes avant le palier isotherme à 1750°C, la force de 23,5 kN correspondant à une contrainte de 75 MPa est appliquée jusqu'à la fin du cycle thermique.

Par ailleurs, les autres caractéristiques du cycle de frittage ont été conservées, à savoir une rampe de montée en température de 200°C puis de 25 °C dans les deux minutes précédant le palier, une température de palier de 1750 °C et un temps de palier de 5 minutes. La **Figure 73** présente le cycle thermomécanique utilisé pour fritter les différents crus obtenus.

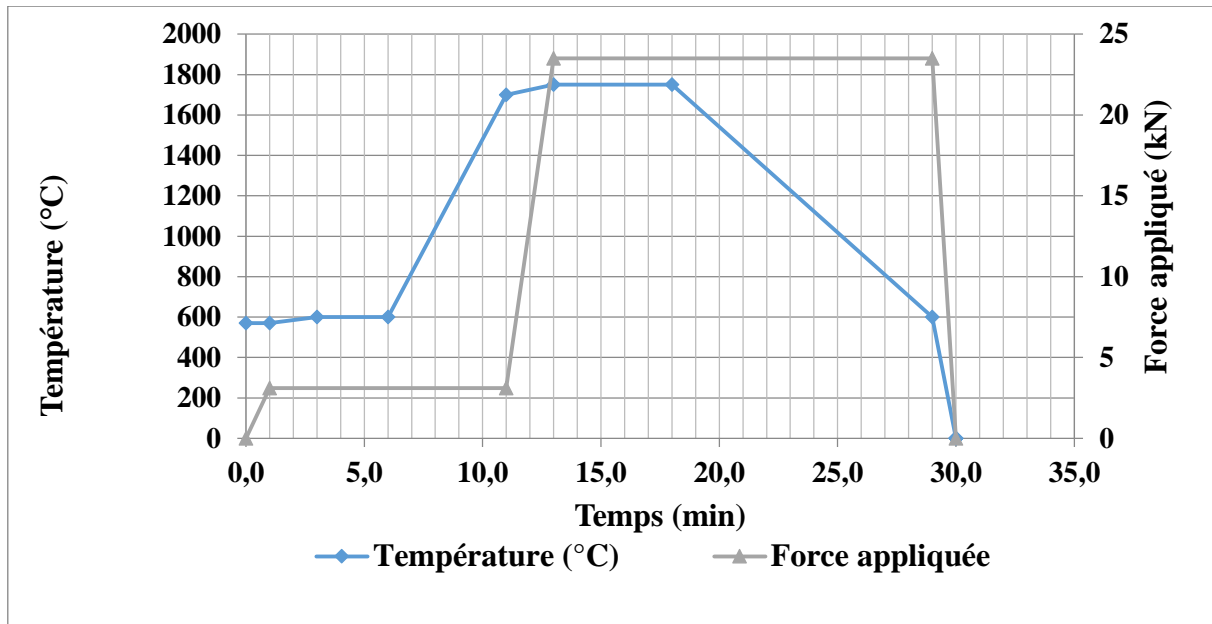


Figure 73 : Présentation du cycle thermomécanique développé pour le frittage SPS des crus obtenus par coulage naturel.

4.4.2 Effet du mode de mise en forme sur la microstructure

A. Effet sur la densité

Le Tableau 20 présente les valeurs de densité relative pour des céramiques de carbure de bore en fonction de leur voie de mise en forme (sèche ou humide) et du solvant utilisés. On note que des densités relatives supérieures à 97% ont été obtenues quel que soit le mode de mise en forme. Ainsi, pour les conditions de frittage appliquées, on ne note donc pas d'effet de la densité initiale du cru.

Par ailleurs, les pastilles obtenues à partir de l'éthylène glycol ne présentent pas de cohésion et se délaminent lors du démoulage. Ce résultat provient d'un dégagement gazeux important lors des premiers instants du frittage, correspondant à la décomposition de l'éthylène glycol encore présent. Une solution à ce problème a été envisagée mais non mise en œuvre dans le cadre de cette étude. Il s'agirait de sécher les crus ainsi obtenus toujours à basse température mais sous vide poussée, afin de faciliter l'évaporation de l'éthylène glycol tout en évitant les différentes réactions avec les oxydes de surfaces.

Tableau 20 : Taille des grains moyenne en fonction du solvant et de la voie utilisée.

Mise en forme	Eau	Eau/TMAH	Voie sèche
Densité relative (%)	97 ± 1%	98 ± 1%	98 ± 1%
Taille moyenne des grains (µm)	1,07 ± 0,02	0,55 ± 0,04	2,23 ± 0,13

B. Effet sur la taille des grains

Pour les frittés présentant des densités relatives similaires, leurs tailles moyennes de grains ont été mesurées (Tableau 20). Tout d'abord, on constate une nette augmentation de la taille de grains moyenne pour la céramique obtenue par voie sèche, celle-ci passant de 0,9 avec le cycle de frittage SPS initial à $2,2 \pm 0,1$ µm pour le cycle SPS modifié. Cette croissance des grains est induite par l'application de la charge à haute température (1700°C). Ce résultat montre que, dans le cas du carbure de bore, l'absence de contrainte mécanique lors de la montée en température semble favoriser le processus de croissance granulaire au détriment de la densification.

Concernant les céramiques obtenues après mise en forme par suspension dans l'eau, on note également une croissance granulaire marquée avec une taille de grains moyenne de $1,1 \pm 0,1$ µm. En effet, en reportant les résultats sur la carte de frittage préalablement établie par voie sèche (**Figure 74**), on observe que, pour une densité relative de 97%, la taille des grains attendue devrait être autour de 0,65 µm.

A contrario, les céramiques obtenues après mise en forme par suspension dans le mélange eau/TMAH présentent des grains fins (taille de grains moyenne de $0,55 \pm 0,04$ µm). Ce résultat peut s'expliquer par la meilleure densité à crus de ces pastilles par rapport à celle des crus issus de la suspension dans l'eau, respectivement de 68,2 % et 62,0 % (**Figure 75**).

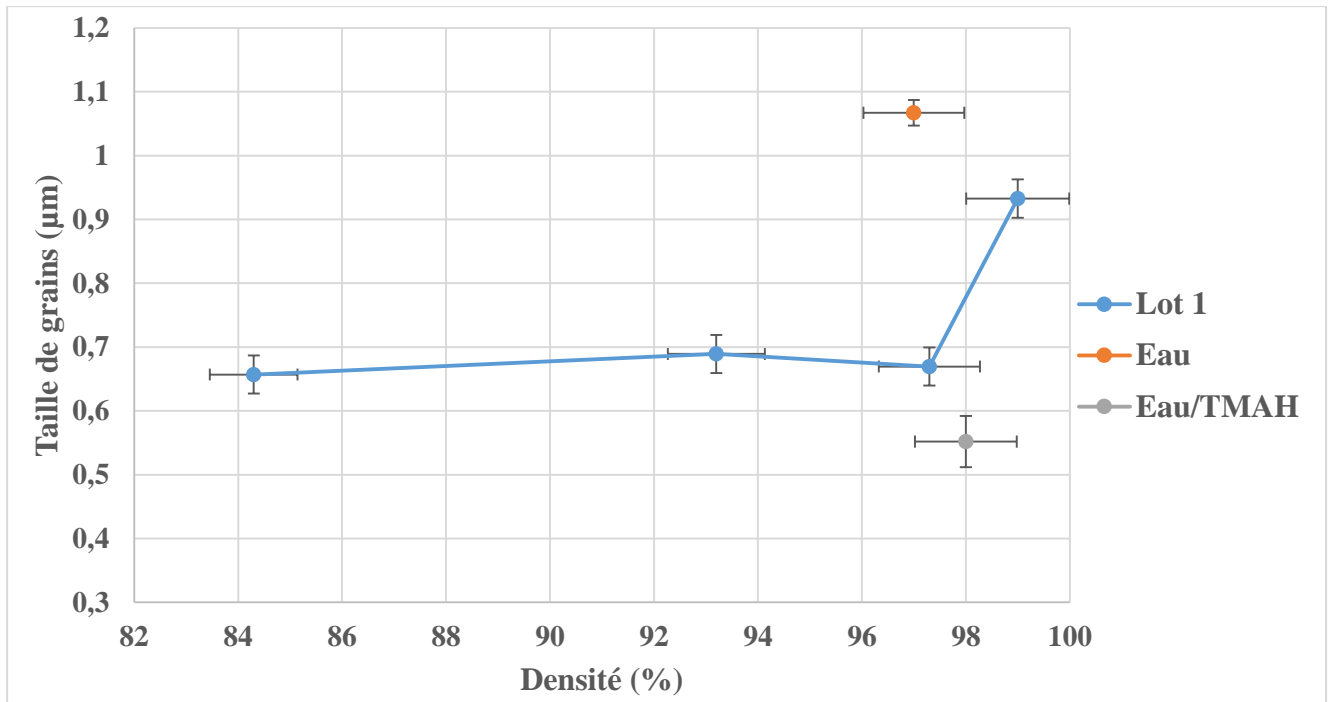


Figure 74 : Carte de frittage du carbure de bore (à partir de la poudre issue du lot 1) en intégrant les pastilles préparées par voie liquide.

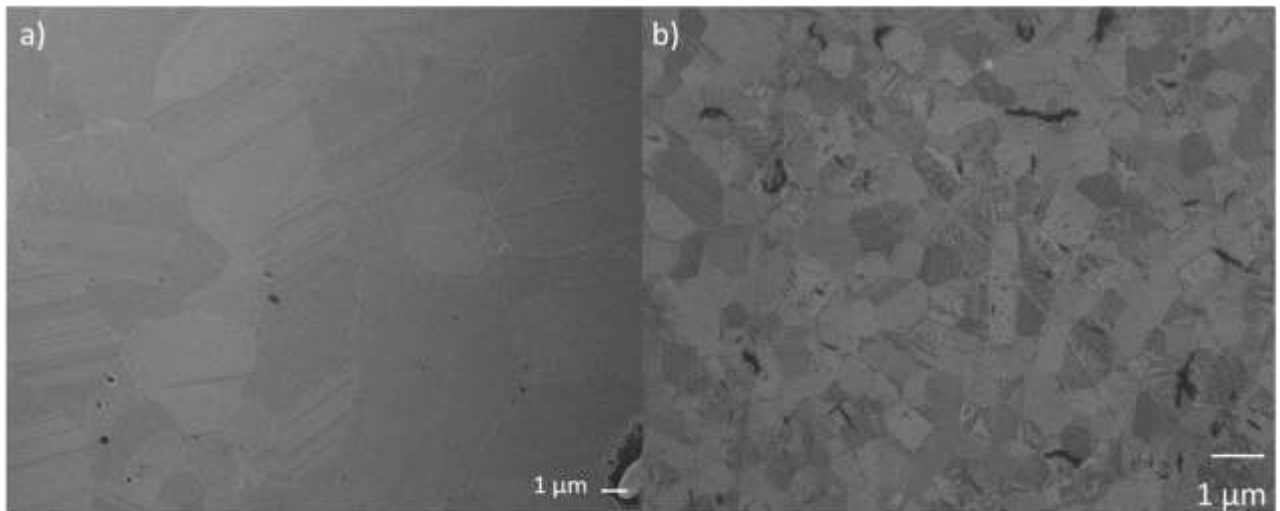


Figure 75 : Micrographies MEB de céramiques de carbure de bore en fonction de la nature de solvant utilisé pour la formulation des suspensions ; a) eau ; b) eau/TMAH.

4.4.3 Effet du mode de mise en forme sur les propriétés mécaniques des frittés SPS

Les constantes d'élasticité du carbure de bore élaborées ont été mesurées par échographie ultrasonore au contact à froid. Le Tableau 21 synthétise les propriétés mécaniques mesurées. On constate qu'une forte réduction de la taille de grains, notamment dans le cas de la mise en forme avec la suspension eau/TMAH, conduit à une rigidité plus faible de 9 %, des pièces de

carbure de bore obtenues. Cette réduction est liée à l'intégration d'un volume de joints de grains plus important dans la réponse élastique du matériau.

Tableau 21 : Constantes d'élasticité des matériaux en fonction de leur mode de mise en forme.

Pastilles	Eau	Eau/TMAH	Voie sèche
E (GPa)	454 ± 4	425 ± 6	464 ± 4
G (GPa)	195 ± 5	181 ± 5	201 ± 2
ν	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,15 ± 0,02
Taille des grains moyenne (μm)	1,07 ± 0,02	0,55 ± 0,04	2,23 ± 0,13

4.5 Conclusion

Le but de cette étude était d'obtenir des céramiques denses en utilisant la voie liquide notamment le coulage naturel de suspensions pour leur mise en forme. Dans cet objectif, la première étape des travaux a visé à rechercher des solvants adaptés permettant l'obtention de suspensions stables de carbure de bore. Ainsi, les solvants organiques présentant de longues chaînes carbonées n'ont pas été retenus car ils risquaient d'introduire du carbone libre supplémentaire lors de leur décomposition thermique. Dans ce contexte, 13 solvants différents ont pu être testés et 4 d'entre-deux (eau désionisée, mélange eau/TMAH, éthylène glycol et acide oléique) ont permis l'obtention de suspensions de carbure de bore stables.

Dans un deuxième temps, le coulage sur support poreux de suspensions céramiques générées à partir de ces 4 natures de solvant a été étudié. A la fin de cette étude, seuls trois solvants ont permis l'obtention de crus cohésifs. En effet, les crus issus des suspensions d'acide oléique n'ont pas permis d'obtenir des crus cohésifs du fait probablement de forces de répulsion stérique importantes qui n'ont pas permis aux particules de carbure de se rapprocher suffisamment lors de la phase de construction du cru. La densité relative des crus, mesurée par porosimétrie à mercure, semble globalement plus élevée pour les échantillons coulés que pour les crus obtenus par pressage (respectivement 62% minimum et 60%), tout en conservant une distribution monodisperse de la taille des pores.

Un nouveau cycle de frittage SPS a été mis en œuvre de manière à conserver l'intégrité des pièces crues obtenues par coulage. Dans ces conditions, les frittés obtenus possèdent une densité

relative supérieure à 95%. Néanmoins, les crus provenant du coulage de la suspension d'éthylène glycol n'ont pas permis d'obtenir des céramiques cohésives. En effet, lors du traitement thermique, un dégagement gazeux a été enregistré conduisant lors du démoulage à une délamination des échantillons. Ceci pourrait s'expliquer par une température de calcination trop faible pour éliminer totalement le solvant résiduel.

Les céramiques obtenues ont été caractérisées en termes de propriétés élastiques. La corrélation entre les caractéristiques microstructurales (taille des grains) et la rigidité des matériaux a été mise en évidence, la taille de grains étant influencée par le mode de mise en forme et par le solvant utilisé.

5 Conclusions

Cette étude avait pour objectif l'étude du frittage par le procédé SPS de céramiques à base de carbure bore et à microstructure contrôlée. Dans ce but, trois axes complémentaires de recherche ont été investis.

Dans une première phase, le procédé SPS a été étudié avec l'objectif de mieux connaître et prédire la distribution des propriétés thermiques et électriques de l'ensemble outillage/échantillon pulvérulent au cours du traitement SPS. Cette approche s'est appuyée sur la construction préalable d'un modèle numérique utilisant les éléments finis. Ce modèle numérique a utilisé les résultats issus d'une instrumentation spécifique permettant l'identification des caractéristiques de fonctionnement du générateur de courant pulsé du dispositif SPS. Cette étude a permis d'établir des corrélations entre les performances du générateur de courant pulsé et l'évolution des intensités moyenne et efficace du courant délivré. Ainsi, deux comportements caractéristiques du générateur ont pu être identifiés. A haute intensité (*i.e.* à plus de 714 A), il a été constaté que le signal électrique pouvait se décomposer en deux parties, une composante pulsée et une composante continue. De plus, il a été relevé que la durée caractéristique des pulses variait avec l'augmentation de la durée du pulse élémentaire (T_{on}) et la diminution du temps mort (T_{off}) lorsque le courant délivré augmente. Cette caractéristique de la source de courant entraîne une diminution linéaire du temps mort total (τ_{off}) avec l'augmentation du courant. Ainsi, ces deux caractéristiques du générateur conduisent à une décroissance logarithmique du rapport entre les valeurs efficaces et moyennes de l'intensité du courant pulsé en fonction de l'intensité efficace délivrée.

Le modèle numérique a été établi dans un premier temps en prenant appui sur un matériau céramique dont les propriétés physiques étaient bien connues dans la littérature, à savoir l'alumine. La fiabilité du modèle développé a été démontrée lors du passage d'un échantillon d'alumine à un échantillon de carbure de bore. Ce modèle a permis *in fine* de prédire les géométries, les cycles thermiques appropriés pour le frittage d'échantillons cylindriques de grands diamètres en carbure de bore.

La maîtrise des conditions de frittage SPS d'une poudre de carbure de bore a constitué le second axe d'études. L'objectif de cette partie était *in fine* de produire des céramiques

présentant une densification complète et une microstructure contrôlée. Ainsi, une étude paramétrique de l'effet du cycle thermomécanique SPS sur la densification d'une poudre sub-micrométrique a été réalisée. Dans le même temps, le comportement de deux lots de poudres du même fournisseur et de même référence, Starck HD 20, a été étudié. Ces deux lots de poudres se distinguent par leur granulométrie et leur taux d'impuretés distinct (concentration en carbone libre résiduel). Néanmoins, pour un cycle de frittage SPS préalablement optimisé (1750 °C, 75MPa et 5 minutes de temps de palier), des céramiques présentant une densité relative supérieure à 95 % ont été obtenues pour les deux lots de poudre. La synthèse de l'ensemble de ces données expérimentales a pris la forme d'une carte de frittage (*i.e.* évolution de la taille moyenne de grains en fonction de la densité relative). Au regard des différentes trajectoires de frittage, il semble que la présence d'une concentration plus importante d'oxygène au sein de la poudre commerciale (notamment sous la forme d'oxygène incorporé au réseau cristallin du carbure de bore) diminue les forces de liaisons interparticulaires, facilitant la mobilité des espèces et donc le transport de matière. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la croissance granulaire plus rapide constaté dans le lot de poudre commerciale plus riche en oxygène.

Dans le même axe de recherche, le rôle de l'étape de mise en forme des crus sur leur aptitude au frittage SPS a été étudié. Avec cet objectif, le comportement de crus céramiques, élaborés soit par pressage uniaxial directement dans la matrice de frittage SPS soit par un procédé de coulage naturel à partir de suspensions concentrées et stables, a été analysé. Il est à noter que la formulation de ces suspensions de carbure de bore a nécessité préalablement l'identification de solvants appropriés, notamment dont les propriétés rhéologiques étaient adaptées au procédé de coulage. Les caractérisations menées sur les crus ont montré que les crus coulés présentaient des densités relatives supérieures aux crus obtenus par pressage uniaxial. Après frittage SPS, des valeurs de densité relative supérieures à 95% ont pu être atteintes plus spécifiquement pour les échantillons coulés. Ces résultats ont ainsi démontré l'importance des propriétés du cru (homogénéité de l'empilement granulaire, densité relative) sur leur aptitude au frittage SPS. Néanmoins, même si quelques propriétés mécaniques de ces céramiques (obtenues par coulage ou pressage) ont pu être mesurées, on constate que leur interprétation reste délicate car le frittage SPS semble s'accompagner d'une variation de la stoechiométrie du carbure de bore couplée à celle de la microstructure.

Le troisième axe d'étude du frittage SPS a porté sur la détermination des mécanismes de frittage SPS. Les paramètres de densification (autrement dit l'énergie d'activation apparente et

le coefficient d'exposant de contrainte) ont pu être déterminés en confrontant les cinétiques de densification SPS avec le modèle d'écoulement micromécanique d'écoulement visqueux non linéaire des solides poreux établi par Olevsky. Ces résultats couplés à des observations par Microscopie Electronique en Transmission ont permis de démontrer que le mécanisme de déformation plastique présent lors du frittage SPS était régi par des mouvements de dislocations, associé potentiellement à un processus de maillage à haute température.

Ces différentes approches pourraient être complétées par plusieurs études portées ci-dessous :

i. Le modèle numérique de frittage SPS développé dans le cadre de projet pourrait à l'avenir prendre en compte le processus de densification de la poudre en intégrant la loi de comportement et les paramètres de densification identifiés ici. En outre, en complément de la caractérisation expérimentale des gradients radiaux de température menée au cours de cette étude, une analyse plus approfondie des gradients axiaux de température et des résistances de contact électrique et thermique serait pertinente, notamment dans la perspective du frittage de pièces de grande dimension présentant une dimension axiale importante. La validité du modèle numérique pourra ainsi être étendue à des échantillons de grande dimension (diamètre supérieur à 60 mm) en effectuant des relevés de valeurs de courant, de température sur une plateforme SPS appropriée (*e.g.* plateforme industrielle SPS Mecachrome de Vibraye).

ii. Les comportements microstructuraux et les propriétés mécaniques des échantillons semblent étroitement liés à l'évolution de la stœchiométrie de la phase carbure de bore au cours du traitement SPS. Il est proposé par la suite d'effectuer un suivi compositionnel des échantillons tout au long du processus de frittage SPS (selon l'étape de mise en forme) afin d'évaluer l'effet du rapport O/B et C/B sur les phénomènes de densification et de croissance granulaire. Des méthodes d'analyse chimique des éléments légers pourront être ici mises à contribution telles que la NRA (Nuclear Reaction Analysis), l'IGA (Instrumental Gaz Analysis) et la GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy). Cette démarche pourra inclure des propositions de pré-traitement thermique des poudres commerciales de carbure de bore (par exemple sous-atmosphère réductrice) afin de mieux contrôler leur taux d'impuretés (oxydes résiduels, carbone libre) et la stœchiométrie de la phase carbure.

iii. Dans le même temps, une étude plus approfondie des mécanismes de croissance granulaire pourra être entreprise. Cette démarche analytique s'appuiera sur une étude cinétique du grossissement granulaire dans le domaine de température de frittage SPS. Au final, les lois de grossissement de grains pourront être intégrées au modèle numérique permettant d'envisager à terme de disposer d'un outil permettant de simuler à la fois les courbes de densification et l'évolution des microstructures en fonction du cycle thermomécanique de frittage SPS.

iv. Les performances mécaniques d'usage des frittés de carbure de bore devront être caractérisées de façon plus complète. A titre d'exemple, des tests de fluage à haute température (en compression) et sous atmosphère contrôlée permettraient de mieux évaluer le potentiel de ces frittés SPS par rapport à d'autres céramiques de carbure de bore densifiées par d'autres procédés (par Hot Pressing notamment).

6 Annexes

6.1 Analyses IGA et GDMS

L'analyse IGA nécessite le passage des différents éléments sous forme de gaz. Le carbone est mis sous forme gazeuse par carboréduction dans un four à induction à haute fréquence. L'analyse des produits gazeux (CO et du CO₂) formés est menée par spectrométrie infrarouge. L'analyse de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène se fait sous gaz inerte, hélium ou argon. L'échantillon est chauffé à plus de 2500 °C, et les gaz formés (CO, CO₂, N₂ et H) sont portés par des gaz inertes vers des détecteurs spécifiques. Ainsi, l'oxygène est dosé par spectrométrie infrarouge, l'azote par catharomètre et l'hydrogène par conductivité thermique. Ainsi, l'analyse IGA permet de mesurer des concentrations en espèce comprises entre quelques ppm et plusieurs pourcents massiques. L'analyse GDMS consiste à ioniser un échantillon solide en utilisant un plasma d'argon. Une fois les particules ionisées, il est possible de les doser par spectrométrie de masse. Les seuils de concentration peuvent varier selon les éléments chimiques à analyser entre quelques ppb à des ppm.

6.2 Poussée d'Archimède

La détermination de la masse volumique apparente et de la porosité ouverte se fait par la poussée d'Archimède sous vide. Cette méthode consiste à imbiber les échantillons céramiques d'un solvant, ici de l'eau dé-ionisée, et de mesurer trois masses caractéristiques en se reposant sur le principe de la poussée d'Archimède :

$$P_A = \rho V g \quad (6.1)$$

avec, P_A la force de la poussée d'Archimède, ρ la masse volumique de l'échantillon, V le volume immergé de l'échantillon et g le facteur d'accélération de la pesanteur. Le développement de cette technique sous vide permet une meilleure pénétration du solvant dans la porosité ouverte favorisant la détermination des porosités ouverte et fermée. Pour se faire, trois mesures successives doivent être réalisées, i) la masse de l'échantillon sec (M1) ; ii) la masse immergée de l'échantillon (M2) ; iii) la masse de l'échantillon imbibé (M3).

L'échantillon est mis à l'étuve pendant 12 heures à 110 °C afin d'évaporer toutes les molécules d'eau, puis est mis à refroidir dans un dessiccateur. Une fois l'échantillon froid, il est alors pesé

(M1). L'échantillon est ensuite mis sous vide, afin de libérer la porosité ouverte. Après 15 minutes de vide, le solvant est ajouté, puis le vide est fait pendant 1 heure. A la fin, l'échantillon est alors pesé totalement immergé (M2), puis séché afin de retirer toutes traces de solvant excepté le solvant emprisonné dans les pores (M3).

Une fois ces trois masses obtenues, les masses volumiques apparentes et la porosité ouverte ($\theta_{ouverte}$) sont déterminées par :

$$\rho = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \cdot \sigma_{solvant} \quad (6.2)$$

$$\theta_{ouverte} = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \cdot 100 \quad (6.3)$$

6.3 Protocole de polissage

Plusieurs paramètres de polissage ont donc été étudiés tels que la pression appliquée, la vitesse de rotation, le sens de rotation entre la tête et le plateau, le temps, ainsi que différents types de drap et le matériau d'enrobage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation d'une matrice d'enrobage la plus dure possible, nécessitant un enrobage à chaud et en utilisant une pression centrale. Le Tableau 22 résume les différentes combinaisons choisies entre les différents paramètres de polissage afin d'atteindre le cycle adapté de préparation des échantillons de carbures permettant de minimiser les rayures et l'arrachement des grains. Chaque étape est précédée d'un lavage à l'eau et de 10 minutes d'ultrasons dans de l'eau afin d'éliminer tous les résidus possibles sur la surface de la pastille.

Tableau 22 : Etapes de polissage du carbure de bore.

Etape	Type de drap de polissage	Granulométrie (μm)	Temps de polissage (min)	Vitesse de rotation plateau (tours.min^{-1})	Vitesse de rotation tête (tours.min^{-1})
1	MD-Piano 120	125	10	200	100
2	MD-Piano 220	70	10	200	100
3	MD-Piano 500	30	10	200	100
4	MD-Piano 1200	10	10	200	100
6	MD-Piano 2000	6	10	200	100
7	MD-Piano 4000	3	10	200	100
8	MD-Dac	3	10	125	100
9	MD-Nap	1	10	125	100

En utilisant ce protocole de polissage, des céramiques de carbure de bore denses ont pu être préparées avec une surface de qualité « poli-miroir ». Certes, le phénomène d'arrachement a pu être limité mais celui-ci persiste sur certaines micrographies présentées ultérieurement. Ainsi, un certain désaccord peut être observé entre la densité relative mesurée par poussée d'Archimède et l'aspect poreux de certaines surfaces présentées.

6.4 Détermination de la taille des grains

La méthode utilisée habituellement dans la bibliographie est la révélation par attaque électrochimique. Cette méthode consiste à plonger la céramique de carbure de bore dans une solution de KOH de concentration 1 M, tout en faisant passer une densité de courant égale à 0,1 A.m^{-2} . Cette méthode conduit très souvent à une pollution des échantillons par les résidus de polissage. Dans ces conditions, la révélation thermique a été préférée car elle permet d'avoir

accès aux microstructures sans contamination par des agents extérieurs. Les différents tests ont été menés dans un four graphite, sous vide. Lors de cette étude, des tests de révélation à 1700 °C pendant 5 heures avec une rampe de 600°.h⁻¹ ont été réalisées et ont conduit aux meilleurs résultats (**Figure 76**).

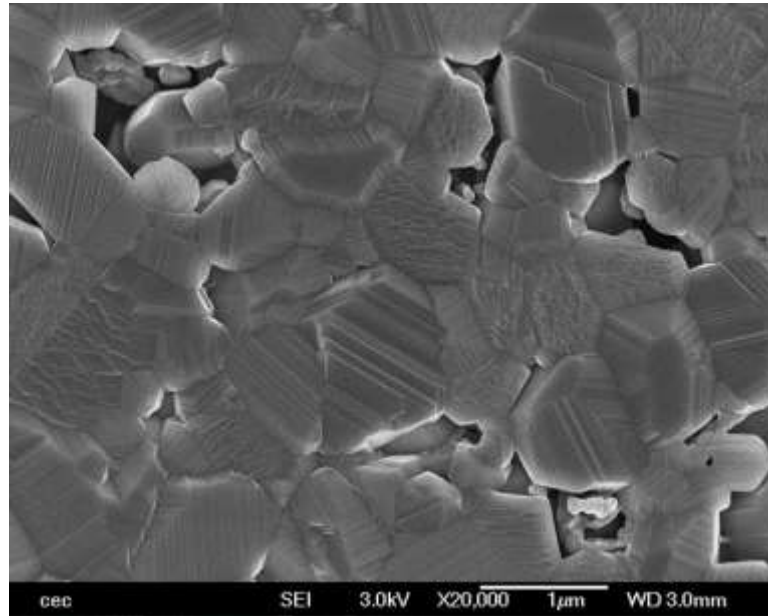


Figure 76 : Micrographie d'une céramique de carbure de bore (1650 °C-75 MPa-5 min) après révélation thermique (1700°C-5 h-rampe de température 600 °.h⁻¹).

A partir de la **Figure 76**, on peut noter la croissance exagérée des grains de carbure de bore. Cette croissance suit des plans cristallographiques préférentiels. Afin de limiter cette croissance, des tests ont été effectués à plus basse température. Malheureusement, ces tests n'ont pas permis la révélation des grains de la céramique. Une seconde possibilité a été le fractionnement du temps de palier en deux étapes. En effet, la **Figure 77** présente une micrographie obtenue après un cycle de révélation contenant un palier à 1700 °C pendant 3 heures puis une diminution de la température à 600 °C et un second palier à 1700°C pendant 2 heures.

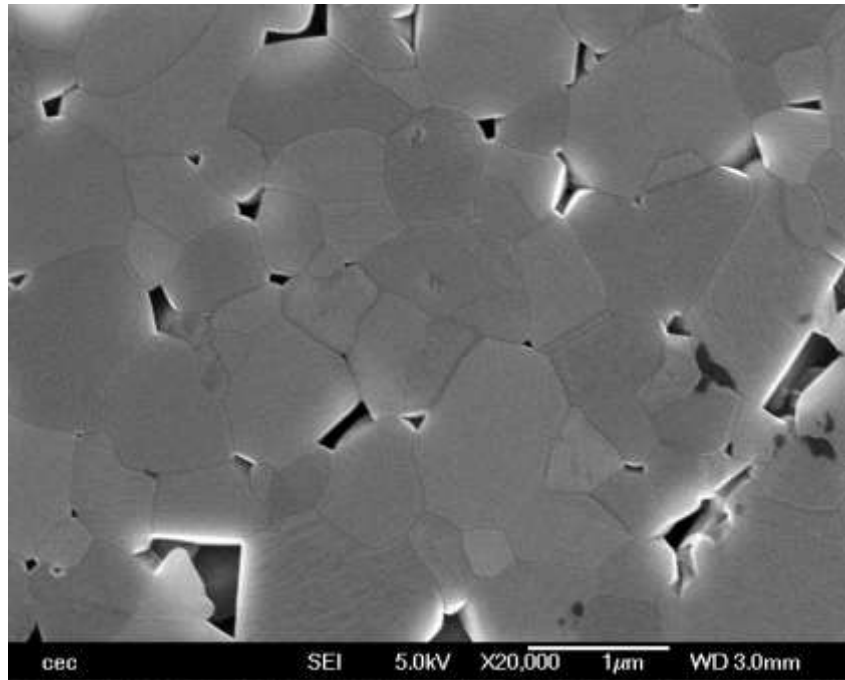


Figure 77 : Micrographie d'une céramique de carbure de bore (1700 °C-75 MPa-5 min) après révélation thermique (1700°C-3 h puis 2h-rampe de température 600 °.h⁻¹).

L'analyse des micrographies qui ont été prises par MEB (**Figure 78**) a été réalisée par le logiciel IMAJ, couplé au module FIJI. Ce module utilise les différentes nuances de gris afin de déterminer le contour des grains. Afin de remédier au manque de contraste au voisinage des joints de grains, les micrographies MEB ont été imprimées et le contour des grains a été dessiné manuellement.

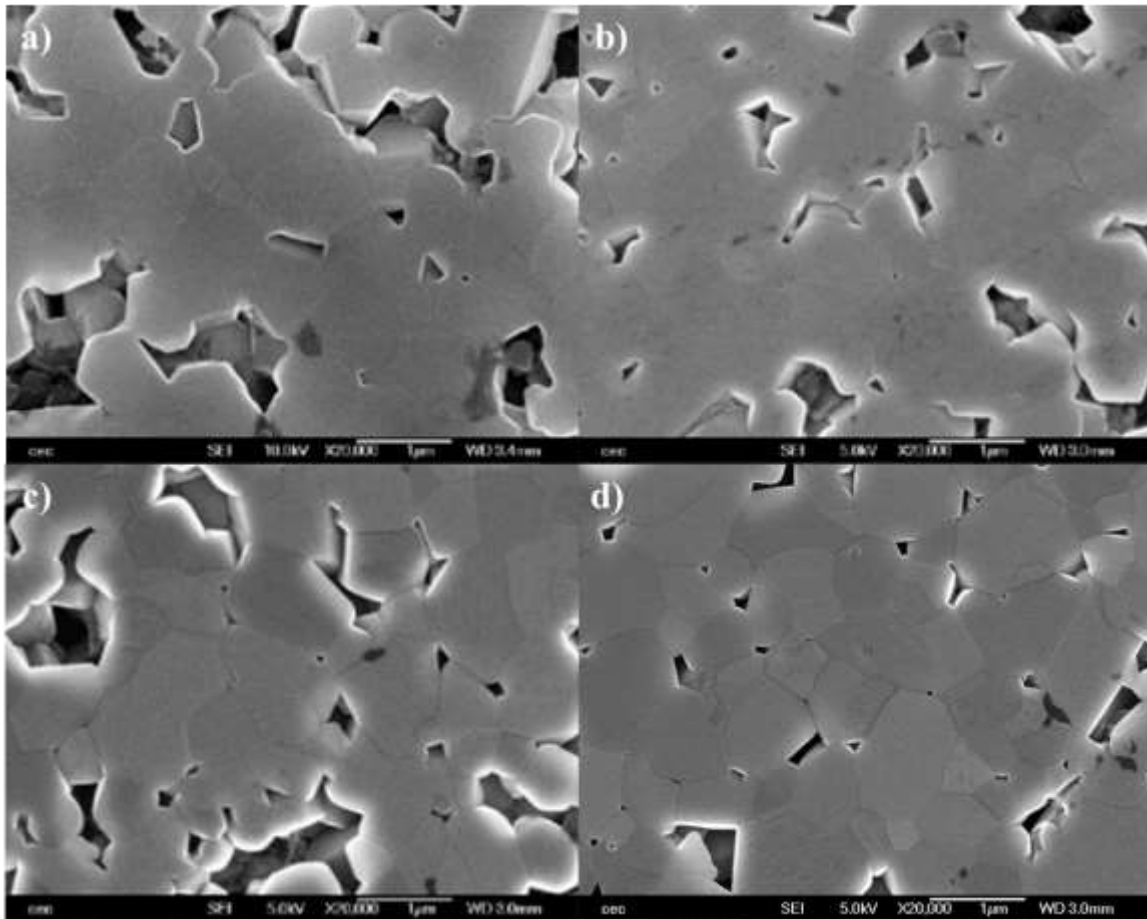


Figure 78 : Microstructures des échantillons de B_4C frittés : a) 1600 °C-75 MPa-5 min ($\rho \approx 84\%$) ; b) 1650 °C-75 MPa-5 min ($\rho \approx 93\%$) ; c) 1700 °C-75 MPa-5 min ($\rho \approx 97\%$) ; d) 1750 °C-75MPa-5 min ($\rho \approx 99\%$).

Les squelettes granulaires ainsi dessinés ont été scannés puis binarisés pour permettre au logiciel de déterminer plus aisément les diamètres de Feret sur chacune des pastilles. Afin d'obtenir une valeur de diamètre disque équivalent, statistiquement satisfaisante, entre 800 et 1000 grains ont été analysés selon les échantillons.

7 Bibliographie

- [1] A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 4–40. doi:10.1179/095066009X12506721665211.
- [2] S. Mondal, A.K. Banthia, Low-temperature synthetic route for boron carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 287–291. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.011.
- [3] L. Borchardt, E. Kockrick, P. Wollmann, S. Kaskel, Ordered Mesoporous Boron Carbide Based Materials via Precursor Nanocasting, ACS Publication, 4660–4668.
- [4] M. Bouchacourt, F. Thevenot, Analytical investigations in the B-C system, *J. Common Met.* 82 (1981) 219–226. doi:10.1016/0022-5088(81)90222-8.
- [5] J. Qin, D. He, J. Wang, L. Fang, L. Lei, Y. Li, J. Hu, Z. Kou, Y. Bi, Is Rhenium Diboride a Superhard Material?, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4780–4783. doi:10.1002/adma.200801471.
- [6] V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, D. Andrault, Y. Le Godec, M. Mezouar, Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC 5, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.102.015506.
- [7] E. De Guire, “Atoms to armor”-Army invests in basic research to design new materials, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 26–31.
- [8] F. Thévenot, Boron carbide—A comprehensive review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1990) 205–225. doi:10.1016/0955-2219(90)90048-K.
- [9] A. Saengdeejing, J.E. Saal, V.R. Manga, Z.-K. Liu, Defects in boron carbide: First-principles calculations and CALPHAD modeling, *Acta Mater.* 60 (2012) 7207–7215. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.029.
- [10] H. Clark, J. Hoard, The crystal structure of boron carbide, *JACS.* 65 (1943) 2115.
- [11] A.C. Larson, Comments concerning the crystal structure of B₄C, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 1986: pp. 109–113. doi:10.1063/1.35619.
- [12] T.L. Aselage, R.G. Tissot, Lattice Constants of Boron Carbides, *JACS.* 75 (1992) 2207–2212. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04485.x.
- [13] D. Gosset, M. Colin, Boron carbides of various compositions: An improved method for X-rays characterisation, *J. Nucl. Mater.* 183 (1991) 161–173. doi:10.1016/0022-3115(91)90484-O.
- [14] G. Kwei, B. Morosin, Structures of the boron-rich boron carbides from neutron powder diffraction : Implications for the nature of the inter-icosahedral chains, *J Phys Chem.* (1996) 8031–8039.
- [15] R. Lazzari, Structural and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999).
- [16] Domnich Vladislav, Reynaud Sara, Haber Richard A., M. Chhowalla, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *JACS.* 94 (2011) 3605–3628. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
- [17] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/- London, 1996.
- [18] Académie des sciences (France), *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences, Gallica.* (1894).
- [19] R.R. Ridgway, Boron carbide. a new crystalline abrasive and wear-resisting product, *Trans Electrochem Soc.* 66 (1934) 117.
- [20] A. Silver, P. Bray, Nuclear magnetic resonance study of boron carbide, *J Chem Phys.* 31 (1959) 247.

- [21] D.W. Bullett, Structure and bonding in crystalline boron and $B_{12}C_3$, *J. Phys. C Solid State Phys.* 15 (1982) 415–426.
- [22] D.W. Bullett, Electronic structure studies of boron and boron-rich borides, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 1986: pp. 249–259.
- [23] B. Morosin, A. Mellendore, D. Emin, G. Slack, Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra, *AIP Conference*. 140 (1986) 70.
- [24] M. Alexander, Nuclear magnetic resonance studies of the structure of boron carbides, *AIP Conference*. 140 (1985) 168.
- [25] T.M. Duncan, The distribution of carbon in boron carbides: ^{13}C nuclear magnetic resonance studies, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 1986: pp. 177–188. doi:10.1063/1.35592.
- [26] R.J. Kirkpatrick, T. Aselage, B.L. Phillips, B. Montez, ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy of boron carbides, in: *AIP*, 1991: pp. 261–270. doi:10.1063/1.40836.
- [27] M.M. Florence, C.L. Beckel, Electronic studies of B_4C , in: *AIP*, 1991: pp. 37–41. doi:10.1063/1.40855.
- [28] D.M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, Self-consistent calculation of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$, *Phys Rev B*. 42 (1990) 1394.
- [29] M.M. Balakrishnarajan, P.D. Pancharatna, R. Hoffmann, Structure and bonding in boron carbide : The invincibility of imperfections, *New J Chem*. 31 (2007) 472.
- [30] N. Vast, Some ab initio studies of the physical properties of materials, HDR thesis, Ecole Polytechnique, Paris-Saclay, 2009.
- [31] G. Fanchini, J.W. McCauley, M. Chhowalla, Behavior of disordered boron carbide under stress, *Phys Rev Lett*. 97 (2006) 35502.
- [32] J. Saal, S. Shang, Z.-K. Liu, The structural evolution of boron carbide via ab initio calculations, *Appl Phys Lett*. 231 65.
- [33] M. Widom, W.P. Huhn, Prediction of orientational phase transition in boron carbide, *Solid State Sci*. 14 (2012) 1648–1652. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.010.
- [34] F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard, Atomic structure of icosahedral B_4C boron carbide from a first-principles analysis of NMR spectra, *Phys Rev Lett*. 87 85506.
- [35] R. Raucoules, N. Vast, E. Betranhandy, J. Sjakste, Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from first principles, *Phys Rev B*. 84 (2011) 14112.
- [36] K. Schwetz, W. Grellner, The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide, *J Com Met*. 82 (1981) 37.
- [37] U. Kuhlmann, H. Werheit, On the microstructure of boron carbide, *Sol Stat Com*. 83 (1992) 849.
- [38] M. Beauvy, R. Angers, Method of determination of free graphite in boron carbide, *J. Common Met*. 80 (1981) 227.
- [39] D. Emin, Structure and single-phase regime of boron carbides, *Phys Rev B*. 38 (1988) 6041.
- [40] G. Will, K. Hossobutzki, An x-ray diffraction analysis of boron carbide $B_{13}C_2$, *J Comm Met*. 47 43–48.
- [41] B. Morosin, T.L. Aselage, D. Emin, On the crystal structure of boron carbides, in: *AIP*, 1991: pp. 193–196. doi:10.1063/1.40867.
- [42] D.M. Bylander, L. Kleinman, Structure of $B_{13}C_2$, *Phys Rev B*. 43 (1991) 1487.
- [43] M. Calandra, N. Vast, F. Mauri, Superconductivity from doping boron icosahedra, *Phys Rev B*. 69 (2004) 224505.
- [44] N. Vast, J. Sjakste, E. Betranhandy, Boron carbides from first principles, *J Phys Conference*. 176 (2009) 12002.

- [45] R. Schmechel, H. Werheit, Structural Defects of Some Icosahedral Boron-Rich Solids and Their Correlation with the Electronic Properties, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 61–67. doi:10.1006/jssc.2000.8812.
- [46] U. Kuhlmann, H. Werheit, K. Schwetz, Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements, *J. Alloys Compd.* 189 (1992) 249.
- [47] M. Beauvy, F. Thevenot, Le carbure de bore : matériau industriel performant. 2e partie : applications industrielles du carbure de bore., *Ind. Céramique.* 734 (1979) 811–814.
- [48] K. Schwetz, A. Lipp, Boron carbide, boron nitride, and metal borides., *Ullmanns Encycl Indust Chem.* A4 (1985) 295–307.
- [49] F. Schroll, A. Vogt, electrothermic production of boron carbide, 2 163 293.
- [50] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3227–3234. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.012.
- [51] D.K. Bose, K.U. Nair, C.K. Gupta, Production of high purity boron carbide, *High Temp. Mater. Process.* 7 (1986) 133–140.
- [52] 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 Technol.* 221 (2012) 257–263. doi:10.1016/j.powtec.2012.01.010.
- [53] 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, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 268–274. doi:10.1016/j.jasc.2014.05.011.
- [54] A. Sinha, T. Mahata, B.P. Sharma, Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor, *J. Nucl. Mater.* 301 (2002) 165–169. doi:10.1016/S0022-3115(02)00704-3.
- [55] R. Angers, M. Beauvy, Hot-pressing of boron carbide, *Ceram. Int.* 10 (1984) 49–55. doi:10.1016/0272-8842(84)90025-7.
- [56] M. Bougoin, Frittage sans charge du carbure de bore et de composites carbure de bore-carbure de silicium : propriétés mécaniques = Pressureless sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide: mechanical properties, (1985).
- [57] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, G. Fantozzi, Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore, *J. -Common Met.* 114 (1985) 257–271. doi:10.1016/0022-5088(85)90444-8.
- [58] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, 1996.
- [59] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [60] F. Thévenot, Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties, *J. Nucl. Mater.* 152 (1988) 154–162. doi:10.1016/0022-3115(88)90321-2.
- [61] S.L. Dole, S. Prochazka, R.H. Doremus, Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 958–966. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06252.x.
- [62] H. Lee, R.F. Speyer, Pressureless Sintering of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1468–1473. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03498.x.
- [63] Y. Bangyue, W. Lingsen, Studies on activated sintering of jet milled B₄C powders, (2003).
- [64] H.R. Baharvandi, A.M. Hadian, Pressureless Sintering of TiB₂-B₄C Ceramic Matrix Composite, *J. Mater. Eng. Perform.* 17 (2008) 838–841. doi:10.1007/s11665-007-9182-4.

- [65] C. Subramanian, T.K. Roy, T.S.R.C. Murthy, P. Sengupta, G.B. Kale, M.V. Krishnaiah, A.K. Suri, Effect of zirconia addition on pressureless sintering of boron carbide, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1543–1549. doi:10.1016/j.ceramint.2007.04.017.
- [66] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri, Pressureless sintering of boron carbide, *Ceram. Int.* 32 (2006) 227–233. doi:10.1016/j.ceramint.2005.02.008.
- [67] D. Jianxin, Erosion wear of boron carbide ceramic nozzles by abrasive air-jets, *Mater. Sci. Eng. A.* 408 (2005) 227–233. doi:10.1016/j.msea.2005.07.029.
- [68] M.S. Koval'chenko, Y.G. Tkachenko, V.V. Koval'chuk, D.Z. Yurchenko, S.V. Satanin, A.I. Kharlamov, Structure and properties of hot-pressed boron carbide base ceramics, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 29 (1990) 523–526. doi:10.1007/BF00796063.
- [69] H. Kwon, D.H. Park, Y. Park, J.F. Silvain, A. Kawasaki, Y. Park, Spark plasma sintering behavior of pure aluminum depending on various sintering temperatures, *Met. Mater. Int.* 16 (2010) 71–75. doi:10.1007/s12540-010-0071-2.
- [70] Z.H. Zhang, F.C. Wang, S.K. Lee, Y. Liu, J.W. Cheng, Y. Liang, Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process, *Mater. Sci. Eng. A.* 523 (2009) 134–138. doi:10.1016/j.msea.2009.07.016.
- [71] H. Borodianska, D. Demirskyi, Y. Sakka, P. Badica, O. Vasylkiv, Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4385–4389. doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.064.
- [72] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark Plasma Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1921–1927. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.
- [73] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, *Mater. Sci. Eng. A.* 394 (2005) 139–148. doi:10.1016/j.msea.2004.11.019.
- [74] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza, Temperature evolution during field activated sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 379 (2004) 218–228. doi:10.1016/j.msea.2004.01.052.
- [75] G. Antou, G. Mathieu, G. Trolliard, A. Maître, Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 404–412. doi:10.1557/JMR.2009.0039.
- [76] J. Chipman, THE SORET EFFECT, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 2577–2589. doi:10.1021/ja01421a012.
- [77] 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.
- [78] M. Albino, U.-C. Chung, A. Kassas, J. Lasseur, D. Bernard, C. Elissalde, M. Maglione, Electric Current as a Driving Force for Interphase Growth in Spark Plasma Sintered Dielectric Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 406–409. doi:10.1111/jace.14052.
- [79] T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi, Z.A. Munir, Influence of pulsed DC current and electric field on growth of carbide ceramics during spark plasma sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116 (2008) 1187–1192. doi:10.2109/jcersj2.116.1187.
- [80] E.A. Olevsky, L. Froyen, Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) S122–S132. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02705.x.
- [81] S. Hayun, N. Frage, M.P. Dariel, The morphology of ceramic phases in B_xC–SiC–Si infiltrated composites, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2875–2879. doi:10.1016/j.jssc.2006.01.031.
- [82] F. Ye, Z. Hou, H. Zhang, L. Liu, Densification and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered B₄C with Si as a Sintering Aid, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2956–2959. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03931.x.

- [83] 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, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1395–1401. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.018.
- [84] N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by spark plasma sintering, *Powder Metall. Met. Ceram.* 46 (2007) 533–538. doi:10.1007/s11106-007-0082-9.
- [85] P. Rogl, Boron – Carbon – Iron, in: G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), *Iron Syst. Part 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 349–378.
- [86] A.I. Raichenko, E.S. Chernikova, A mathematical model of electric heating of the porous medium using current-supplying electrode/punches, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 28 (1989) 365–371.
- [87] M. Yoneya, T. Ikeshoji, A Numerical Calculation Method Advantageous for Complex Boundary Problems. An Application to the Pulse Discharge Sintering Process., *Mater. Trans.* 42 (2001) 2165–2171. doi:10.2320/matertrans.42.2165.
- [88] W. Yucheng, F. Zhengyi, Study of temperature field in spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. B.* 90 (2002) 34–37.
- [89] D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas, Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 35 (2009) 699–708. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.013.
- [90] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, O. Yanagisawa, Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders, *J. Mater. Process. Technol.* 134 (2003) 225–232. doi:10.1016/S0924-0136(02)01039-7.
- [91] Y.C. Wang, Z.Y. Fu, W.M. Wang, Numerical Simulation of the Temperature Field in Sintering of BN by SPS, *Key Eng. Mater.* 249 (2003) 471–476. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.249.471.
- [92] W. Yucheng, F. Zhengyi, W. Weimin, Z. Jinyong, Numerical simulation of the temperature field in sintering of TiB₂-BN by SPS, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 21 (2006) 126–128.
- [93] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Vanderbiest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mater.* 53 (2005) 4379–4388. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.042.
- [94] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, Field assisted sintering of electro-conductive ZrO₂-based composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 979–985. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.142.
- [95] B. McWilliams, A. Zavaliangos, K.C. Cho, R.J. Dowding, The modeling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten, *Jom.* 58 (2006) 67–71.
- [96] 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, *Mater. Sci. Eng. A.* 394 (2005) 139–148. doi:10.1016/j.msea.2004.11.019.
- [97] A. Pavia, Études fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering, Thèse, Toulouse 3, 2012.
- [98] C. Manière, Spark plasma sintering: couplage entre les approches. Modélisation, instrumentation et matériaux, Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.
- [99] X. Wang, S.R. Casolco, G. Xu, J.E. Garay, Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress, *Acta Mater.* 55 (2007) 3611–3622. doi:10.1016/j.actamat.2007.02.022.

- [100] M. Gendre, Approche des mécanismes de synthèse par caroréduction et de frittage “flash” de l’oxycarbure de zirconium, Thèse, Université de Limoges, 2010.
- [101] C. Wang, L. Cheng, Z. Zhao, FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation, *Comput. Mater. Sci.* 49 (2010) 351–362. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.021.
- [102] E.A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W.L. Bradbury, C.D. Haines, D.G. Martin, D. Kapoor, Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2414–2422. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05096.x.
- [103] E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 23 (1998) 41–100.
- [104] V. Skorohod, Rheological Basis of the Theory of Sintering, Naukova Dumka, Kiev, 1972.
- [105] P. Mondalek, L. Silva, M. Bellet, A Numerical Model for Powder Densification by SPS Technique, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 587–593. doi:10.1002/adem.201000340.
- [106] 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, *Mech. Mater.* 49 (2012) 72–91. doi:10.1016/j.mechmat.2011.12.002.
- [107] M. Abouaf, J.L. Chenot, A numerical model for hot deformation of metal powders, *J Theor Appl Mech.*, 5 (1986) 121–140.
- [108] P. Mondalek, L. Silva, M. Bellet, A Numerical Model for Powder Densification by SPS Technique, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 587–593. doi:10.1002/adem.201000340.
- [109] X. Wei, C. Back, O. Izhvanov, O. Khasanov, C. Haines, E. Olevsky, Spark Plasma Sintering of Commercial Zirconium Carbide Powders: Densification Behavior and Mechanical Properties, *Materials*. 8 (2015) 6043–6061. doi:10.3390/ma8095289.
- [110] 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, *Scr. Mater.* 84–85 (2014) 35–38. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.04.013.
- [111] A. Cincotti, A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders, *AIChE J.* 53 (2007) 703–719. doi:10.1002/aic.11102.
- [112] A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès, Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device, *J. Mater. Process. Technol.* 213 (2013) 1327–1336. doi:10.1016/j.jmatprotec.2013.02.003.
- [113] C. Wolff, Modélisation du processus thermo-électro-mécanique de Frittage Flash, Thèse, Université Paul Verlaine, 2011.
- [114] J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, *Phil Trans R Soc Lond A.* (1904) 385–420.
- [115] R. Morrell, Section I. High-alumina ceramics, in: *Handb. Prop. Tech. Eng. Ceram. Part 2 Data Rev.*, Her Majesty’s Stationery Office, London, UK, 1987: p. 255 p.
- [116] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, Thermal Expansion - Nonmetallic Solids. Thermophysical Properties of Matter, New York: IFI/Plenum, 1984.
- [117] P. Mondalek, L. Silva, M. Bellet, Modélisation numérique des phénomènes de chauffage et de densification durant le procédé de frittage flash, in: *10e Colloq. Natl. En Calc. Struct.*, 2011: p. 8–p. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00592714/> (accessed October 15, 2015).
- [118] G. Molénat, L. Durand, J. Galy, A. Couret, Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach, *J. Metall.* 2010 (2010) 1–9. doi:10.1155/2010/145431.

- [119] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Poulhier, Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347–353. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.018.
- [120] R. Landauer, The electrical resistance of binary metallic mixtures, *J. Appl. Phys.* (1952) 779–784.
- [121] M. Bouchacourt, F. Thevenot, The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B_4C-B_{10} . 5C, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1237–1247.
- [122] G.V. Tsagareishvili, T.G. Nakashidze, J.S. Jobava, G.P. Lomidze, D.E. Khulelidze, D.S. Tsagareishvili, O.A. Tsagareishvili, Thermal expansion of boron and boron carbide, *J. Common Met.* 117 (1986) 159–161. doi:10.1016/0022-5088(86)90025-1.
- [123] S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M.P. Dariel, N. Frage, Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceram. Int.* 36 (2010) 451–457. doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.004.
- [124] Boric acid. In : Base de données HSBD, (2006).
- [125] M. Gendre, A. Maître, G. Trolliard, Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrC_xO_y) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2377–2385. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.037.
- [126] P. Barnier, F. Thévenot, Synthesis and hot-pressing of single-phase ZrC_xO_y and two-phase $ZrC_xO_y-ZrO_2$ materials, *Int. J. High Technol. Ceram.* 2 (1986) 291–307. doi:10.1016/0267-3762(86)90022-6.
- [127] 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.
- [128] 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, *Scr. Mater.* 101 (2015) 103–106. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.028.
- [129] E. Olevsky, I. Bogachev, A. Maximenko, Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint, *Scr. Mater.* 69 (2013) 112–116. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.02.041.
- [130] G. Antou, G. Mathieu, G. Trolliard, A. Maître, Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 404–412. doi:10.1557/JMR.2009.0039.
- [131] T.G. Abzianidze, A.M. Eristavi, S.O. Shalamberidze, Strength and Creep in Boron Carbide (B_4C) and Aluminum Dodecaboride ($\alpha-AlB_{12}$), *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 191–193. doi:10.1006/jssc.2000.8834.
- [132] B.M. Moshtaghoun, D.G. García, A.D. Rodríguez, N.P. Padture, High-temperature creep deformation of coarse-grained boron carbide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1423–1429. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.001.
- [133] G.S. Oleinik, T.V. Ostapchuk, Effect of pores on the cleavage of twinned boron carbide crystals, *Powder Metall. Met. Ceram.* 34 500–504. doi:10.1007/BF00559956.
- [134] K.H. Ashbee, Defects in boron carbide before and after neutron irradiation, *Acta Metall.* 19 (1971) 1079–1085. doi:10.1016/0001-6160(71)90040-X.
- [135] B.M. Moshtaghoun, F.L. Cumbreira, A.L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, D. Gómez-García, Additive-free superhard B_4C with ultrafine-grained dense microstructures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 841–848. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.006.

- [136] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Cambridge University, UK.
- [137] O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy, D. Barbier, High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 15 (2011) 141–168. doi:10.1016/j.cossms.2011.04.002.
- [138] Institut de céramique française, *Technologie Céramique*, Limoges, 2015.
- [139] W.L. Liu, M. Wu, Z.T. Shi, Z.L. Xu, J.P. Ruan, Preparation and Properties of B₄C Ceramic Tapes by Aqueous Tape-Casting, *Mater. Sci. Forum.* 848 (2016) 279–282. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.848.279.
- [140] X.J. Zeng, W.L. Liu, Aqueous tape casting of B₄C ceramics, *Adv. Appl. Ceram.* 115 (2016) 224–228. doi:10.1080/17436753.2015.1126935.
- [141] D. Pizon, R. Lucas, S. Foucaud, A. Maître, ZrC-SiC Materials from the Polymer-Derived Ceramics Route, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 599–603. doi:10.1002/adem.201000336.
- [142] Z. Luo, Z. Lv, D. Jiang, J. Zhang, Z. Chen, Z. Huang, Aqueous tape casting of boron carbide ceramic, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2123–2126. doi:10.1016/j.ceramint.2012.07.048.
- [143] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, The dispersion of boron carbide powder in aqueous media, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1655–1663. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.001.
- [144] M.W. Mortensen, P.G. Sørensen, O. Björkdahl, M.R. Jensen, H.J.G. Gundersen, T. Bjørnholm, Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy, *Appl. Radiat. Isot.* 64 (2006) 315–324. doi:10.1016/j.apradiso.2005.08.003.
- [145] A. Marmur, On approximate solutions to the pb equation for an asymmetric electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.* 71 (1979) 610–612.
- [146] A.W. Adamson, A.P. Gast, others, *Physical chemistry of surfaces*, (1967).
- [147] M. Okuyama, G.J. Garvey, T.A. Ring, J.S. Haggerty, Dispersion of Silicon Carbide Powders in Nonaqueous Solvents, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1918–1924. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06001.x.
- [148] B. Le Neindre, *Tensiosn superficielles des composés organiques*, Tech. Ing. (1993).