



UNIVERSITÉ PARIS 13



JOURNÉES NATIONALES SUR LE FRITTAGE PAR COURANT PULSÉ

5 ET 6
octobre
2017

Campus de Villetaneuse
Université Paris 13



Résumés des posters

Résumés des posters

Skutterudites thermoélectriques de type n nanostructurées

M. Benyahia¹, J.B. Vaney², V. Ohorodniichuk², A. Dauscher², B. Lenoir², E. Alleno¹

¹ ICMPE, UMR 7182 CNRS – UPEC, 2 rue H. Dunant, 94320 THIAIS, France

² Institut Jean Lamour, 2 allée André Guinier, Campus Artem, 54000 NANCY

MOTS-CLES Thermoélectricité, skutterudites, broyage haute énergie, inhibiteurs de croissance de grain, conductivité thermique

Les skutterudites de type n sont des antimoniures semi-conducteurs de composition $A_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) qui présentent un bon facteur de mérite thermoélectrique $ZT > 1$ à 700K. Ceci est dû à l'élément A électropositif qui joue le rôle de dopant donneur d'électrons et qui de plus, donne lieu à des phonons optiques de basse énergie qui interagissent avec les phonons acoustiques et abaisse la conductivité thermique phononique à la valeur de $\lambda_{\text{ph}} \sim 2.5 - 3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K. Bien que déjà faible, cette dernière valeur n'est pas à l'état de l'art et peut encore être abaissée en ajoutant un processus de diffusion des phonons tel que la diffusion par les joints de grains. Ceci peut être obtenu par réduction de la taille des grains à des tailles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [1]. Par broyage à haute énergie et en utilisant un inhibiteur de croissance de grain lors du frittage par SPS, nous avons réussi à obtenir des compacts de $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ avec une taille de grain inférieure à 100 nm et une densité relative supérieure à 97%. Ceci conduit à une diminution de la conductivité thermique phononique à la valeur $\lambda_{\text{ph}} \sim 1.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300K et à un facteur de mérite thermoélectrique qui passe de $ZT = 1.3$ à $ZT = 1.45$ à 700K. Dans le cas de $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, la réduction de la taille des grains conduit à une augmentation du facteur de mérite de $ZT = 1.1$ à $ZT = 1.4$. Mais ce facteur n'est pas obtenu lorsque la taille des grains est de $\sim 150 \text{ nm}$ mais lorsqu'elle n'est que de $\sim 400 \text{ nm}$. Nous discuterons de cette différence et de l'effet des joints de grains sur la conductivité thermique phononique dans le cadre d'un modèle de type « effective medium theory » [2].

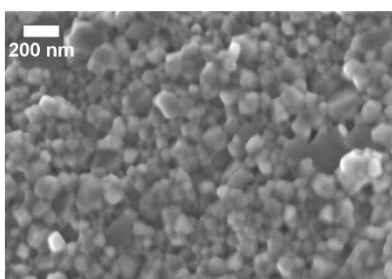


FIGURE 1. $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ nanostructuré

Références

[1] E. Alleno, E. Zehani, M. Gaborit, V. Orodniichuk, B. Lenoir and M. Benyahia, J. Alloys Compd. 692, 676 (2017).

[2] C.-W. Nan and R. Birringer, Phys. Rev. B 57 (14), 8264-8268 (1998).

ALL INORGANIC GRANULAR EXTRINSIC MULTIFERROICS: FROM NANOMATERIAL ENGINEERING TO MAGNETOELECTRIC COUPLING

Ulises Acevedo,^{1,2} Romain Breitwieser,¹ Rene Lopez Noda,^{2,3} Raul Valenzuela,²
Souad Ammar^{1,*}

¹ ITODYS, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR-7086, Paris, France.

² IIM, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México, México.

³ Depto de Física Aplicada, Instituto de Cibernética, Matemáticas y Física, La Habana, Cuba.

MOTS-CLES -- Multiferroics, Polyol Process, SPS Sintering, Nanostructured ceramics.

Since the observation in 1888 of a magnetization M in a dielectric material moving into an electric field E and the reverse effect observed in 1905 of an electrical polarization P in a dielectric system moving into a magnetic field H , the research on magnetoelectric materials and devices grew up tremendously. At the 70's, both experiments and theory bring to a saturation point, the scientific community focusing only on single-phase magnetoelectric (ME) materials [1]. In the early 90's, the renaissance of scientific interest into magnetoelectricity took place thanks to the elaboration of multiferroic composites. Combining piezoelectric and magnetostrictive and/or ferroelectric and ferromagnetic nanomaterials in new fancy architectures, gave rise to the observation of higher ME effect at room temperature. Typically, ME coefficient reached 130 mV.cm-1.Oe in granular $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite [2] while it did not exceed 0.8 mV.cm-1.Oe in Cr_2O_3 single-phase [3].

In this context, we developed an original material processing route to produce such composites, exacerbating the high value of the surface/volume ratio of the involved phases. In practice nanoparticulated composites $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (BTO-CFO) in different atomic ratio were prepared by combining polyol method [4] and spark plasma sintering [5]. High dense and ultrafine grained samples were obtained [6]. Their impedance response was measured in the 5 Hz-10 MHz frequency range, under 0-7.5 kOe magnetic applied fields, between 40 and 170°C [7]. The best agreement to models for the resulting cole-cole plots was achieved by means of three parallel RC arrangements connected in series; by their RC values, these circuits are representative of grain boundaries. An association between each RC circuit and each interface, i.e., BTO-BTO, BTO-CFO, and CFO-CFO, was successfully proposed on the basis of the temperature and magnetic behaviour of the constituting phases.

Références

- 1 K.H.J. Buschow, Handbook Magnetic Materials, 20, Elsevier Science, Amsterdam (2011).
- 2 J. van Suchtelen, Philips Res. Rep., 27(1972) 28.
- 3 D.N. Astrov, Sov. Phys. – JETP, 11 (1960) 708.
- 4 M. Artus et al., J Phys.: Condens. Matter, 23 (2011) 506001.
- 5 T. Gaudisson et al., J. Magn. Magn. Mater., 370 (2014) 87.
- 6 J. Appl. Phys., 113 (2013) 17B519.
- 7 U. Acevedo et al., *AIP Adv.*, 7 (2017) 055813.

Instrumentation et modélisation numérique du procédé SPS – application à la problématique de changement d'échelle

Guy ANTOU, Nicolas PRADEILLES, Marion VANDENHENDE, Alexandre MAITRE

Univ. Limoges, CNRS, ENSCI, SPCTS, UMR 7315, F-87000 Limoges, France

MOTS-CLES – matériau céramique ; instrumentations électrique et thermique ; modélisation ; éléments finis ; comportement thermomécanique ; changement d'échelle.

Les études de la littérature laissent apparaître que le procédé de frittage SPS peut conduire à l'établissement de gradients de température et de contrainte significatifs dans l'ensemble constitué de l'outillage en graphite et de l'échantillon [1,2]. L'établissement des champs de température et de contrainte dépend de la géométrie des outillages utilisés, de la contrainte appliquée, du domaine de température considéré et des propriétés physiques de l'échantillon. L'identification de ces gradients et la détermination de leur amplitude sont nécessaires pour connaître précisément les conditions expérimentales appliquées à la poudre et évaluer les possibles gradients thermomécaniques pouvant apparaître au sein de l'échantillon, notamment dans le cas de pièces de grandes dimensions. Les conditions thermomécaniques vues par l'échantillon impactent directement les mécanismes de densification et, au final, la microstructure des frittés et leurs propriétés d'usage.

Dans ce contexte, l'optimisation et la prédiction des propriétés thermo-physiques relatives au procédé SPS dépendent de modèles numériques fiables pouvant simuler le processus de consolidation. Un modèle numérique électro-thermo-mécanique du procédé SPS a ainsi été développé. Concernant la partie électrothermique, les données électriques d'entrée du modèle ont été mesurées expérimentalement grâce au développement d'une instrumentation spécifique. Les caractéristiques principales de fonctionnement du générateur de pulses ont été mises en évidence ainsi que l'effet du courant pulsé sur la cinétique de chauffage par effet Joule en début de frittage [3]. Du point de vue thermomécanique, sur la base d'une approche expérimentale robuste d'identification des mécanismes de densification de la poudre [4], la loi de comportement a été intégré au modèle numérique.

Cette approche couplant expérimentation et simulation a été appliquée à l'étude des problématiques de changement d'échelle en frittage SPS, en considérant à titre d'exemple des pastilles d'alumine de diamètre supérieur à 50 mm. Les résultats du modèle numérique ont été confrontés à des caractéristiques microstructurales des frittés obtenus, notamment en termes de distribution spatiale de densité relative.

Références

- [1] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Mater. Sci. Eng. A 394 (2005) 139–148.
- [2] X. Wang, S.R. Casolco, G. Xu, J.E. Garay, Acta Mater. 55 (2007) 3611–3622.
- [3] J. Diatta, G. Antou, F. Courreges, M. Georges, N. Pradeilles, A. Maître, J. Mater. Process. Technol. 246 (2017) 93–101.
- [4] G. Antou, P. Guyot, N. Pradeilles, M. Vandenhende, A. Maître, J. Mater. Sci. 50 (2015) 2327–2336.

Optimisation du procédé de frittage réactif du CoFe_2O_4 pour l'amélioration des propriétés magnétostrictives

Alex AUBERT, Vincent LOYAU, Martino LO BUE, Frédéric MAZALEYRAT

SATIE UMR 8029, ENS Paris-Saclay, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan

MOTS-CLES – Ferrite de cobalt, Magnétostriction, Anisotropie, Frittage réactif, Optimisation

Récemment [1], nous avons montré qu'un frittage réactif du ferrite de cobalt permettait d'induire une anisotropie uniaxiale dans la direction de la pression appliquée au cours du procédé SPS. Cette anisotropie magnétocristalline permet l'amélioration des propriétés magnétostrictives du CoFe_2O_4 . Ceci n'est pas le cas pour un frittage simple au SPS. Pour réaliser ces céramiques, nous mélangeons des oxydes (Co_3O_4 et Fe_2O_3) dans un broyeur planétaire. Ce mélange subit ensuite un traitement thermique au SPS. Le stade réactionnel est réalisé à 500 °C pendant 5 min et le stade de frittage à 750 °C pendant 3 min, tous deux sous une pression uniaxiale de 100 MPa. Le cycle thermique a été choisi en se basant sur l'observation de la vitesse de déplacement des pistons par rapport à la température. Le profil de frittage utilisé est montré Fig. 1.

Au cours de cette étude, nous comparons les propriétés structurales (DRX) et magnétostrictives du ferrite de cobalt pour différents procédés de frittage réactifs au SPS. Nous évaluons l'influence de la pression au cours de la réaction (50 MPa, 100 MPa et 200 MPa), de la température du palier de réaction (400 °C, 500 °C et 600 °C), du temps de la réaction (5 min et 15 min) et du nombre de palier de température (1 ou 2). Le procédé permettant d'obtenir une phase pure sera à l'origine d'une anisotropie magnétocristalline élevée et donc d'une magnétostriction plus forte, ce qui est recherché.

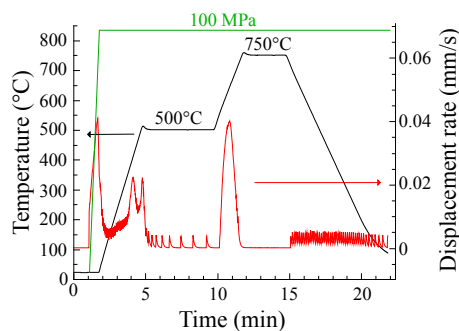


FIGURE 1 – Profil SPS du frittage réactif du ferrite de cobalt

Références

- [1] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of CoFe_2O_4 induced by reaction under uniaxial pressure with SPS*, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3101-3105

Nanostructuration de céramiques denses de SnO₂ par SPS

Fabian DELORME¹, Raphaël DUJARDIN¹, Frédéric SCHOENSTEIN², Bruno PINTAULT³, Philippe BELLEVILLE³, Cécile AUTRET¹, Isabelle MONOT-LAFFEZ¹, Fabien GIOVANNELLI¹

¹ Université François Rabelais de Tours, CNRS, INSA CVL, GREMAN UMR 7347, IUT de Blois 15 rue de la chocolaterie, CS 32903, 41029 Blois Cedex, France.

² Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, UPR 3407, 99 avenue Jean Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France.

³ CEA-DAM Le Ripault, 37260 Monts, France.

MOTS-CLES – Céramique, Frittage, Nanostructuration, SPS, SnO₂.

L'oxyde d'étain SnO₂ est largement utilisé dans les domaines de la catalyse, des capteurs ou des électrodes [1, 2]. Pour la plupart de ces applications, une taille de particules nanométrique devrait permettre un gain de performances. Une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de SnO₂ présentant un rendement supérieur à 90 % a été mise au point [3]. La taille moyenne des particules est comprise entre 4 et 6 nm et la surface spécifique mesurée par BET est de 160 m².g⁻¹. L'obtention de céramiques denses de SnO₂ par frittage conventionnel est difficile du fait de sa réduction partielle et de la volatilisation de SnO à partir de 1100°C [4]. Différentes stratégies ont été mises au point pour obtenir des céramiques denses comme l'ajout d'agents de frittage ou le pressage à chaud [5, 6]. Cependant, ces techniques requièrent de hautes températures ce qui n'est pas optimal pour conserver une taille de grains nanométrique. Le « Spark Plasma Sintering » (SPS) est une technique reconnue pour permettre de fritter des céramiques denses à basses températures : par exemple, des céramiques denses nanostructurées de ZnO-Al peuvent être obtenues à partir de 500°C [7]. C'est pourquoi, les nanoparticules de SnO₂ obtenues par la nouvelle voie de synthèse préalablement décrite ont été frittées par SPS. L'influence des différents paramètres (température, pression, durée, ...) a été étudiée. Des céramiques présentant des densités relatives supérieures à 95 % ont pu être obtenues avec des tailles de grains de l'ordre de 60 nm.

Références

1. E. Comini, (2006) Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Anal. Chim. Acta.* 568 28-40.
2. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, (1998) Thin-Film Crystalline SnO₂-Lithium Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 145 1-4.
3. R. Dujardin, F. Delorme, B. Pintault, P. Belleville, C. Autret, I. Monot-Laffez, F. Giovannelli (2017) A high yield one-pot aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles. *Materials Letters* 187, 151-153.
4. N. Dolet, J-M. Heintz, M. Onillon, J-P. Bonnet (1992) Densification of 0.99 SnO₂-0.01 CuO mixture : Evidence for liquid phase sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 9, 19-25.
5. S. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matisovsky (1991) Contribution to the study of SnO₂-based ceramics. Part II Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO₂. *Journal of Materials Science* 26, 1673-1676.
6. J. Park, K. Hirota, H. Yamamura, (1984) Densitication of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing. *Ceramics International.* 10, 116.
7. P. Diaz-Chao, F. Giovannelli, O. Lebedev, D. Chateigner, L. Lutterotti, F. Delorme, E. Guilmeau (2014) Textured SPS Al-doped-ZnO ceramics with isotropic grains. *Journal of the European Ceramic Society* 34, 4247-4256.

Evolutions microstructurales de l'alliage de titane β -Cez obtenu par SPS avec et sans déformation plastique préalable de la poudre initiale

Benoît Denand, Bhupendra Sharma, Florimonde Lebel, Erwan Etienne, Moukrane Dehmas, Elisabeth Aeby-Gautier, Guillaume Geandier

Institut Jean Lamour - UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex - France

MOTS-CLES – microstructure, poudre, traitements thermiques

Les alliages de titane sont largement utilisés dans l'industrie comme matériaux de haute technologie pour des applications aéronautiques ou pour le secteur médical. Cela est notamment dû à une faible masse volumique, une haute résistance à la corrosion chimique et à l'oxydation jusqu'à 600°C ainsi que des propriétés mécaniques élevées (limite d'élasticité, charge de rupture, ductilité, résistance au fluage, ténacité). Ces propriétés mécaniques sont fortement dépendantes des microstructures formées à la suite de séquences complexes de traitements thermomécaniques, jouant sur la fraction volumique, la taille, les morphologies et la distribution spatiale des grains α formés au cours de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha$. De nouveaux procédés thermomécaniques ont été proposés pour obtenir des propriétés mécaniques intéressantes pour des matériaux obtenus par métallurgie des poudres. L'utilisation du broyage mécanique (BM) afin de déformer plastiquement la poudre principalement en surface puis celle du SPS (Spark Plasma Sintering) pour consolider le matériau, permet d'obtenir un arrangement harmonique¹ avec une structure en core/shell qui se distingue par des facteurs d'aspect et/ou de taille des grains présents. Ces différentes étapes du procédé conduisent à des évolutions de microstructure qu'il est nécessaire de comprendre pour optimiser le process. Ce travail porte sur l'étude des microstructures pour un alliage β -métastable, le β -Cez sur le matériau obtenu par SPS avec ou sans BM ainsi que sur les poudres à l'état de réception avant et après BM.

L'étude des poudres non déformées par MEB et DRX montre qu'elles se présentent sous forme de particules sphériques, poly-cristallines, constituées de phase β métastable. Des micro-ségrégations chimiques liées à la solidification sont observables. Après BM, les particules déformées ont une forme variant d'une morphologie équiaxe à une morphologie plus allongée. Leurs surfaces présentent nettement une fine couche déformée par le broyage mécanique. Par ailleurs, le BM a induit une transformation martensitique partielle avec un mélange de 50% de phase β de 50% de phase α ". Le compactage par SPS à une température inférieure au transus β a conduit à un matériau dense sans défaut. Une microstructure en core/shell est observable avec des grains α du core majoritairement allongés alors que ceux du shell sont équiaxes. De plus de fines aiguilles sont également visibles. Ces différences de microstructures sont discutées au regard des différences de séquence de transformation de phases mises en jeu au cours des différentes étapes du process.

¹Ameyama, K.; Sekiguchi, t.; Seo, T. & Ciuca, O., « Harmonic structure design of Ti-6Al-4V alloy and pure Ti compacts », International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, 2012

Synthèse d'alliage de tungstène et étude de leur densification par SPS, et de leurs propriétés mécaniques.

Sarah DINE¹, E. Bernard², B. Rousseau², G. Pieters², N. Herlin-Boime³,
D. Tingaud¹, Ch. Grisolia⁴, D. Vrel¹.

¹LSPM, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, UPR 3407 CNRS, 93430 Villetaneuse, France. ²CEA Saclay, SCBM, iBiTec-S, PC n° 108, 91191 Gif-sur-Yvette, France. ³CEA, IRAMIS, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France. ⁴CEA, IRFM, 13108 Saint Paul-lez-Durance, France.

MOTS-CLES: Self propagation high-temperature Synthesis SHS , Frittage Flash SPS, alliage de W.

Dans le réacteur de fusion thermonucléaire ITER (www.iter.org), la partie inférieure de la chambre, appelée divertor, sera soumise à des températures élevées et aux flux de particules les plus intenses. Pour cette raison, le matériau considéré pour sa fabrication est le tungstène. En effet, ses propriétés thermomécaniques et un faible rendement de pulvérisation cathodique provoquent une réduction de l'érosion sur la paroi interne du tokamak pendant le fonctionnement du plasma. Cependant, l'utilisation du tungstène présente quelques inconvénients, y compris sa température de transition (BDTT) élevée qui peut générer des fissures lors du fonctionnement et une mauvaise résistance à l'oxydation. Afin d'améliorer ces propriétés, la conception d'alliage spécifique doit être développée, en utilisant des éléments d'alliage qui pourraient réduire la croissance du grain pendant le frittage (car ces matériaux semblent avoir un BDTT inférieur) et améliorer la résistance à l'oxydation. Pour ce faire, il semble que les matériaux $W_xV_yCr_z$ homogènes soient de bons candidats. Le LSPM a une longue expérience dans le développement de tels alliages réfractaires. Les premiers résultats obtenus avec différents types d'alliages seront présentés. Premièrement, les grains nanométriques sont synthétisés par le procédé SHS donnant un alliage homogène et de haute pureté. Ensuite, des échantillons frittés utilisant SPS (Spark Plasma Sintering) à des températures inférieures à 2000 ° C, avec une densification complète sont obtenues. À titre d'exemple, le diagramme de diffraction des rayons X d'un des alliages de $(W_{98}V_2)$ est joint à ce document, en présentant les pics de diffraction d'une seule phase BCC (où les indices Miller diffractants sont indiqués entre parenthèses). D'autres exemples seront présentés à la conférence concernant les poudres et les matériaux massifs, y compris d'autres compositions. Les résultats préliminaires des propriétés mécaniques de ces alliages seront également présentés.

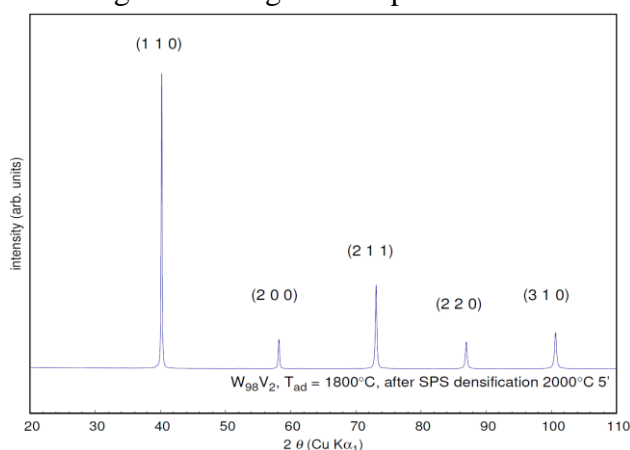


Figure : Diagramme DRX de l'alliage fritté $W_{98}V_2$.

Exchange Spring Magnet (ESM) in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ nanocomposites obtained by Spark Plasma Sintering (SPS)

Nancy Flores ^{1*}, Sonia Perez ^{1,2}, Raul Valenzuela ^{1,2} and Souad Ammar ¹

¹ITODYS, Paris Diderot University, 15 rue Jean Antoine de Baif, Paris, France.

² IIM, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México

Keywords: Exchange spring magnet, Polyol Process, Spark Plasma Sintering, Nanocomposites

Exchange spring magnets (ESM) consist in two soft/hard different magnetic materials which present a long reversible effect in the hysteresis loop, compared with other magnetization types of traditional permanent magnet (PM). The epitaxial arrangement or at least “the most coherent crystallographic interface” in the ESM provides a magnetic coupling between soft/hard phases; hard material assists to preserve soft material’s anisotropy. In order to achieve this phenomenon, it is necessary to synthesize high surface energy precursors to contribute to magnetic coupling during the densification and to keep the magnetic properties after the consolidation (bulk).

In this work we propose to prepare cobalt ferrite (CFO) and iron metallic (F) nanocomposites presenting spring magnet effect, using SPS and starting from polyol-made CFO and F nanoparticles (NPs). The polyol process produce size and shape-controlled magnetic nanoparticles [1], while SPS reduce sintering time, prevent grain growth and preserve an epitaxial arrangement at interfaces (intergrains) of the bulk composite materials [2]. The structural and magnetic characterization of the produced CFO-F nanocomposites are investigated and compared to those of their reference CFO and F solids.

References

1. L. Poul et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 26 (2003) 261-266.
2. C. Fei et al., J. Magn. Magn. Mater., 323 (2011) 1811–1816.

Elaboration and characterization of nanostructured Ni based alloys by combining polyol process and spark plasma sintering

Sonia Haj-Khlifa^{1,2}, Nancy Flores¹, Sophie Nowak¹, Michael Redolfi², Souad Ammar¹

¹ITODYS, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR-7086, 15 Rue Jean-Antoine de Baïf 75205, Paris, France.

²LSPM, Université Paris Nord, Sorbonne Paris Cité, CNRS UPR-3407, 99 Avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France.

Keywords – Dense nanostructured Nickel based alloys, Polyol process, SPS, Structural and magnetic properties.

In recent years, considerable efforts have been devoted to the design and the controlled fabrication of transition metal nanoparticles for their unusual properties and their potential applications in optical, electronic, catalytic and magnetic fields [1–3]. Moreover, the consolidation of these powders leads to dense nano-structured solids with superior physical properties compared to those of their corresponding bulk materials [4].

In this context, well crystallized nickel and nickel-iron nanoparticles with various diameters were prepared by the polyol process [5] in the presence of PVP as dispersing and co-reducing agent. Dense nanostructured of these nanocrystalline alloys were obtained using the spark plasma sintering technique under various operating conditions. The structural properties of the resulting solids were investigated. They are here discussed with a special emphasis on the interlaying between them and the sintering conditions.

A preliminary study on hydrogen implantation of these materials under hydrogen cold plasma is currently carried out. It consists of using microwave plasmas as a high-energy density process without affecting the nanometric microstructure of the bulk material and while controlling the quality of the surface of the material.

Références

- 1 L. Bai et al., Mater. Lett. 62 (2008) 2267.
- 2 J.W. Park et al., Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 371.
- 3 D.-P. Wang et al., J. Cryst. Growth 310 (2008) 1195.
- 4 C.C. Koch, Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications, Norwich, NY, 2002, p. 115.
- 5 F. Fiévet, J.P. Lagier, M. Figlarz, MRS Bull. 14 (1989) 29.

Magnetic Properties of Nanostructured Permanent Magnet

Huyen Thi Thanh Nong, Frédéric Schoenstein, Nouredine Jouini and Silvana Mercone

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (UPR3407), CNRS-Université Paris XIII,
Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse, France

MOTS-CLES – permanent magnet, Cobalt nanowires ‘ensemble’, NMAG

Controlling the competition between the shape and the magneto-crystalline effect in cobalt-based nano-objects is a major challenge in order to maximize their coercive field value. This is mandatory in order to use them as building blocks in new nanostructured rare earth free magnets. In this work we present a full detailed study on the reversal magnetization behavior of several nano-objects obtained by micromagnetic simulation. This latter has been performed by using the NMAG micromagnetic simulation package [1]. This software is indeed well suited to describe the complex shape of the nano-objects as it enables simulation of very different shapes for each desired magneto-crystalline characteristic (e.g. isotropic nanoparticles and complex shaped nanowires). The NMAG package is employed to solve the Landau–Lifshitz–Gilbert equation for each case. The magnetization reversal mechanism of the different nanowires has been studied throughout the calculations of magnetization curves along the easy axis direction and as a function of the angle between this axis and the external magnetic field applied direction. We could then compare the results obtained on single nano-objects with the one recorded for an ensemble of nano-objects. This latter case, which represents a nanostructured bulk system built by the compaction of nano-magnets, has been studied by changing the quality of the nano-objects alignment. We considered the perfect alignment in the case where all the nano-magnets are parallel between them and parallel to the magnetic field applied. On the contrary the worst case is given by randomly distributed nano-magnets compared to the external magnetic field direction.

Références

- [1] T. Fischbacher, M. Franchin, G. Bordignon, and H. Fangohr, IEEE Trans. Magn. 43, 2896 (2007).

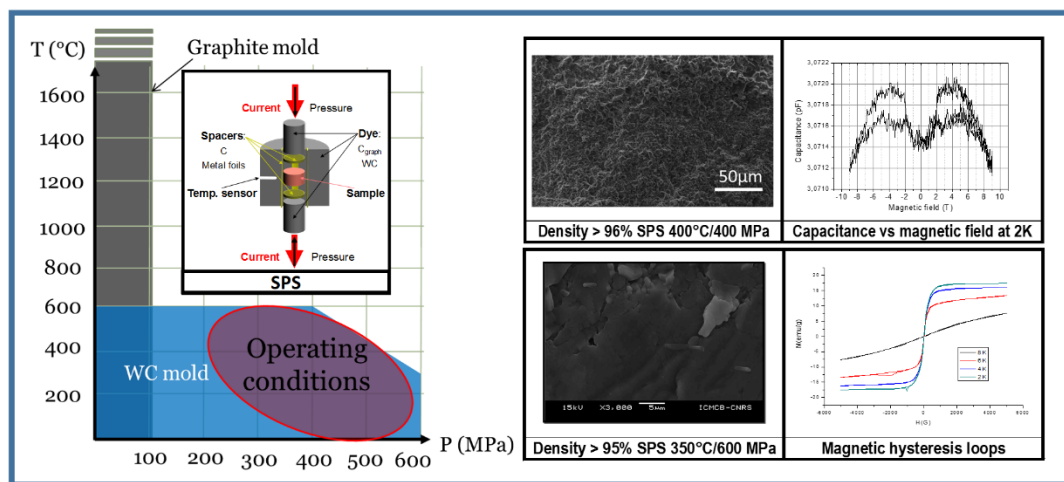
Cool - Spark Plasma Sintering: Vers des Céramiques de Ferroïques Fragiles, et au-delà

Thomas Hérisson de Beauvoir¹, U-Chan Chung-Seu¹, Dominique Michau¹ et Michaël Josse^{*,1}

¹ ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, UPR 9048 CNRS, Pessac, France

* michael.josse@icmcb.cnrs.fr

MOTS-CLES – SPS ; Basse Température ; Recherche Exploratoire ; Matériaux Ferroïques ; Matériaux Fragiles, Nouveaux Matériaux.



Le SPS (Spark Plasma Sintering) est une méthode de densification particulièrement efficace, initialement dédiée au frittage de matériaux réfractaires. Le SPS est désormais une méthode très versatile qui permet l'élaboration de céramiques nanostructurées et/ou transparentes, parmi de nombreuses autre applications. Le SPS est également utilisé à des températures relativement basses pour la densification de biomatériaux [1] ou de matériaux dédiés à l'immobilisation d'espèces radioactives [2]. Dans cette communication, l'utilisation du SPS à basse température pour le développement de recherches exploratoires sur les Matériaux Ferroïques Fragiles sera présentée. D'une part, les Matériaux Fragiles ont une stabilité thermodynamique limitée, qui interdit leur frittage par une méthode conventionnelle à haute température (typiquement $T > 1000^\circ\text{C}$). D'autre part la caractérisation et l'usage des ferroélectriques (parmi les ferroïques), requiert leur densification, préférentiellement sous forme de céramique dans un cadre exploratoire, pour éviter les difficultés liées à l'élaboration de couches minces denses ou l'anisotropie des monocristaux. L'élaboration de céramiques à partir de phase fragiles potentiellement ferroïques, par SPS à basse température, et l'étude de leurs propriétés physiques, seront présentées dans cette communication. D'après la littérature disponible, le SPS n'a jamais été utilisé à si basse température pour la densification de matériaux fonctionnels. Les résultats présentés établissent une preuve de concept, à partir de laquelle des résultats préliminaires concernant de nouvelles phases et/ou solutions solides développées dans le cadre d'une démarche exploratoire seront également présentés. Il est évident que l'efficacité du SPS à basse température donne accès à de vastes territoires pour la recherche exploratoire de matériaux ferroïques fragiles et d'autres classes de matériaux fonctionnels, tout en offrant une opportunité de s'attaquer au défi de matériaux ferroïques (voire fonctionnels) durables.

Références :

[1] par exemple F. Brouillet et al, J Mater Sci: Mater. Med. 2015, 26, 223

[2] par exemple L. Campayo et al, J. Nucl. Mater., 2015, 457, 63

Frittage par procédé Spark Plasma Sintering de matériaux multiconstituants réfractaires à haute entropie

Vasuki Kentheswaran¹, Mie Ota Kawabata², Dominique Vrel¹, Kei Ameyama², J.-P. Couzinié³, Guy Dirras¹,

¹Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS UPR 3407, 99 Avenue Jean Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

²Ritsumeikan University, Ameyama Laboratory Kusatsu, Japon

³Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

MOTS-CLES – Métaux réfractaires, matériaux multiconstituants, frittage SPS

Les alliages multiconstituants à haute entropie (AMHE) sont, dans la quasi-majorité des cas, élaborés par fusion-solidification. C'est le cas par exemple des alliages réfractaires équimolaires VNbMoTaW et NbMoTaW [1] ou TiNbZrHfTa [Couzinié et al [2]. Dans la plupart des cas, les alliages ainsi élaborés nécessitent une étape d'homogénéisation et/ou des traitements thermomécaniques. L'objectif de l'étude est de proposer une méthode d'élaboration des AMHE réfractaires ayant des microstructures optimisées en une seule étape. Dans ce cadre, les compositions MoNbWV et MoNbWVCr ont tout d'abord été synthétisées en proportion stoechiométrique par métallurgie des poudres, notamment par Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) [3]. Cette technique consiste en la réduction par le magnésium des oxydes MoO₃, Nb₂O₅, WO₃, V₂O₅ et Cr₂O₃ puis en la lixiviation dans de l'acide chlorhydrique (HCl) afin de dissoudre la magnésie qui est un sous produit de la réaction et filtration [4,5]. Par la suite, les compositions obtenues ont été frittées par Spark Plasma Sintering (SPS) puis les microstructures analysées par diffraction des rayons (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), Electron Dispersive Spectroscopy (EDS), microdureté, et en compression quasi statique à température ambiante. Les résultats sont ensuite discutés et comparés avec les données de la littérature, au regard de la méthodologie adoptée.

Références

- [1] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, vol 19, issue 5, 698-706, 2011.
- [2] J.-P. Couzinié, L. Lilensten, Y. Champion, G. Dirras, L. Perrière, I. Guillot, On the room-temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy, *Material Science & Engineering A*, 645, 255-263, 2015.
- [3] S. Dine, S. Aïd, K. Ouaras, V. Malard, M. Odorico, N. Herlin-Bolme, A. Habert, A. Gerbil-Margueron, C. Grisolia, J. Chêne, G. Pieters, B. Rousseau, D. Vrel, Synthesis of tungsten nanopowders: comparison of milling, SHS, MASHS and Milling-Induced Chemical Processes, *Advanced Powder Technology*, vol. 26, pp. 1300-1305, 2015.
- [4] V. Kentheswaran, S. Dine, D. Vrel, J.-Ph. Couzinié, G. Dirras, Synthesis of nanometric refractory alloys powders in the Mo-Nb-W system, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 679, pp. 80-87, 2016.
- [5] S. Dine, V. Kentheswaran, D. Vrel, J.-Ph. Couzinié, G. Dirras, Synthesis of nanometric MoNbW alloy using self-propagating high temperature synthesis, *Advanced Powder Technology*, In Press corrected proof, available online 4th May 2017.

Contrôle de la porosité par SPS dans les matériaux polymères biporeux

Thibault LEROUGE^{2,*}, Philippe COUSSOT², Olivier PITOIS², Benjamin LE DROUMAGUET¹, Daniel GRANDE¹

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais ; ²Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne.

Polymère poreux, double porosité, macroporosité, nanoporosité, propriétés de transport, SPS.

Certains matériaux de construction multi-échelles, comme le bois ou le béton de chanvre, possèdent des propriétés remarquables en termes de diffusion thermique ou hygrométrique (isolation thermique, régulation de l'humidité). Cependant, le lien entre ces propriétés spécifiques et la structure du milieu poreux est complexe et encore mal connue. Afin de mieux comprendre l'origine précise de ces phénomènes, des systèmes modèles de matériaux polymères à double porosité ont été envisagés.

Des systèmes polymères biporeux possédant une double distribution de tailles de pores interconnectés, nano- (200 nm) et macro- (200 μ m), ont été conçus et élaborés afin de comprendre l'influence de chaque niveau de porosité et de leur interconnectivité sur les propriétés du matériau. Le système de référence est le poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PHEMA). La nanoporosité résulte de la séparation de phases avec un solvant porogène (i-PrOH), alors que la macroporosité est formée par dissolution de particules frittées par SPS ou non, comme des grains cubiques de NaCl (Fig.1) ou des billes de polystyrènes (Fig.2) de tailles bien définies. La morphologie des pores est étudiée par porosimétrie à intrusion de mercure et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les propriétés de transport de fluide, de diffusion thermique et mécanique seront étudiées par de nouvelles techniques non invasives pour le transport telles que l'IRM, la RMN ou la microtomographie 3-D pour évaluer l'impact de la structure à double porosité. Les mécanismes d'imbibition et de séchage sont analysés pour différentes structures macroporeuses.

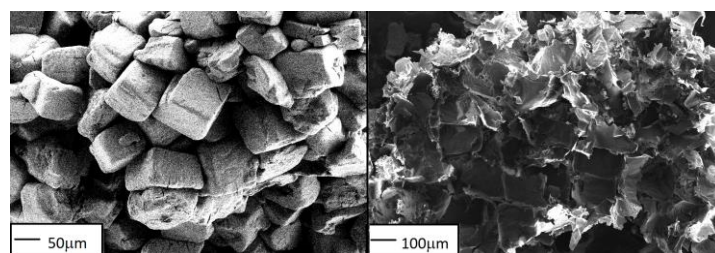


Fig. 1. Clichés de MEB du gabarit de particules de NaCl frittées par SPS et du matériau PHEMA biporeux résultant.

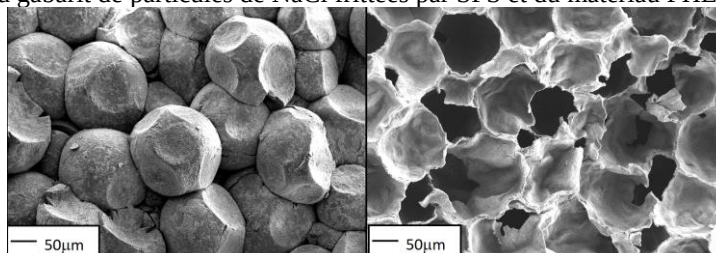


Fig. 2. Clichés de MEB du gabarit de billes de polystyrène frittées par SPS et du matériau PHEMA biporeux résultant.

Remerciements

Les auteurs remercient le LabEx MMCD (ANR-11-LABX-022-01) pour son soutien financier.

Simulation numérique par éléments finis de l'effet du courant sur les premières étapes du frittage flash de métaux

Monique MARGULIES, Vincent RUSSIER

Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F - 94320 THIAIS France

MOTS-CLES – Modélisation, Simulation numérique, éléments finis, métaux

Le passage du courant à l'intérieur d'un échantillon conducteur permet-il d'expliquer l'aspect flash du frittage SPS (faible température de frittage et durée plus courte du frittage). ?

Une idée répandue (Song 2006 et Nowak 2011) est l'hétérogénéité de température dans l'échantillon du fait des différences de densité de courant entre cœurs des grains de poudre et leur jonction. On s'attache ici à déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles ce raisonnement est justifié pour expliquer les particularités du SPS. On considère des poudres métalliques lors de la première étape de frittage après établissement du courant donc avant densification notable.

On s'intéresse aux écarts de température d'une jonction par rapport à la partie massique du grain. En effet, on suppose que le modèle à une jonction entre deux grains de poudre est représentatif du comportement de l'ensemble. Le modèle choisi est ainsi constitué deux grains de poudre et de la jonction existant entre ces deux grains. On considère une approche milieu continu en supposant donc que l'échelle à laquelle on travaille est homogène d'un point de vue propriété des matériaux.

Le calcul est réalisé par éléments finis (Abaqus) dans lequel l'effet joule dû au courant électrique et la conductivité thermique du matériau sont pris en compte. Les cartes de température pendant un passage continu du courant (plateau d'un créneau de courant) sont obtenues sans application de pression.

Nous concluons que le passage du courant, seul, dans les premières étapes du frittage, ne permet pas d'expliquer l'effet SPS. Avec les conditions usuelles expérimentales sur une poudre de cuivre, l'hétérogénéité de température est négligeable (inférieure au centième de degré). Ceci est en accord avec des résultats expérimentaux (Collet 2015) concernant le cuivre où des conditions d'application de pression et de rampe en température identiques en SPS et HP conduisent aux mêmes morphologies de coudes.

Références

X. Song, X. Liu, J. Zhang, ``Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering'', Journal of American Ceramic Society, vol. 89, no. 2, pp. 494-500, 2006.

S. Nowak, L. Perrière, L. Dembinski, S. Tusseau-Nenez, Y. Champion, ``Approach of the spark plasma sintering mechanism in $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ metallic glass'', Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, pp. 1011-1019, 2011.

R. Collet, Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage par SPS, Thèse de l'université de Bourgogne, 2015.

Dispositif SPS Très Haute Pression

Pascal MUNSCH^a, Rémy BOULESTEIX^a, Marion VANDENHENDE^a, Yann Le GODEC^b,

^a SPCTS, Université de Limoges, UMR CNRS 7315, 12, rue Atlantis, 87068 Limoges cedex, France

^b IMPMC, Sorbonne Université, UPMC, UMR CNRS 75090, 4, Place Jussieu, 75005 Paris, France

MOTS-CLÉS : SPS, très haute pression, GPa, céramiques transparentes, nanopoudre, frittage, Paris Edimbourg

Le développement récent des techniques de frittage flash de type SPS (Spark Plasma Sintering) et par là même l'augmentation significative des cinétiques de frittage a permis d'étendre les domaines de recherche autour des matériaux céramiques nanostructurés et ouvre la voie à des propriétés nouvelles et/ou améliorées (optiques, mécaniques, etc.) de ces matériaux.

Aujourd'hui, les pressions accessibles par les dispositifs de frittage SPS restent toutefois limitées. La machine dont dispose le SPCTS à Limoges (Dr Sinter SPS-825) peut délivrer une force allant jusqu'à 250 kN soit un maximum de l'ordre de 5 GPa sur une section de 8 mm de diamètre. Cependant, compte tenu des limites de résistance thermomécanique des matériaux composants les matrices, la pression maximale applicable à 1000°C pour un diamètre de 8 mm est de l'ordre de 130 MPa pour du graphite et de 400 MPa pour du carbure de tungstène. En parallèle, des expériences de frittage sous de très hautes pressions ont été menées à l'aide de matrices adaptées [1], mais même si elles permettent d'abaisser significativement la température de densification des matériaux, la durée du cycle thermique contribue malheureusement au grossissement significatif des grains des nanopoudres de départ.

L'approche présentée dans cette étude consiste à augmenter la pression applicable au matériau dans le dispositif SPS à l'aide d'un assemblage enclumes+joint habituellement utilisé dans des presses Paris-Edimbourg [2,3] qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 2 GPa dans des conditions quasi hydrostatiques pour l'échantillon. Ce dispositif original permet de combiner les effets des très hautes pressions et du courant pulsé de manière à accélérer les cinétiques de densification des matériaux.

Nous présenterons lors de ces journées le montage expérimental ainsi les premiers résultats de céramiques transparentes nanostructurées obtenus.

Références

- [1] S.C. Liao, Y.-J. Chen, B.H. Kear and W.E. Mayo "High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina", *NanoStructured Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 1063-1079, 1998.
- [2] J. M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. S. Loveday, G. Weill and S. Hull, "Neutron powder diffraction above 10 GPa", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 180, pp. 907-910, 1992.
- [3] Y. Le Godec, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, M.G. Tucker, W.G. Marshall, G. Syfosse, and S. Klotz, "Recent developments using the Paris-Edinburgh cell for neutron diffraction at high pressure and high temperature and some applications", *High Pressure Research*, vol. 23, no 3, pp. 281-287, 2003.

Synthesis of Titanium Based Alloy Prepared by Mechanical Milling and SPS Method

Tohru NOBUKI***, Taro MORIYA*, Minoru HATATE*, Jean-Claude CRIVELLO**, Fermin CUEVAS** and Jean Marc JOUBERT**

* KINDAI University, 1 Takaya-Umenobe, Higashi-Hiroshima City, Hiroshima 7392115 JAPAN
**ICMPE/CNRS, 2-8 rue Henri Dunant, Thiais 94320 France

Spark Plasma Sintering, Titanium-iron, Hydrogen Storage Materials, Intermetallic Compound, Heat Treatment, High Pressure-Differential Scanning Calorimeter

This study aims to clarify the influence of Spark Plasma Sintering (ie; SPS) method on structural morphology, mechanical properties and also functional characteristics such as hydrogen absorbing properties for Titanium-iron intermetallic compounds.

In order to synthesize TiFe phase, we carried out the high purity Titanium (Ti) and Iron (Fe) powders and which blended in corresponding to Ti-50at%Fe composition. For the sample preparing, we have used mechanical alloying machine which developed for our special use, made by SEIWA Co., JAPAN. MA time was less than 6 hours for to crashing and to mix for initial powders, which is short period mechanical milling (MM) time comparing to conventional MA time, before SPS heat treating for 5 min at 400-800 deg. C. As the XRD and EPMA measurement results, the TiFe intermetallic compound were formed by 3 hours of MM and over 600 deg.C of SPS heat treating.

In addition, the synthesized TiFe intermetallic compound shows the hydrogen absorbing/desorbing characteristics on high pressure Hydrogen differential scanning calorimeter (DSC) measurement. Moreover, from the investigation of alloy composition, prepared Ti-40at%Fe sample shows the strongly sharpened TiFe phase by XRD measurement during from 40 to 70at%Fe alloy composition and this alloy could absorb higher quantity of hydrogen than Ti-50at%Fe alloys sample prepared by shorter MM time and SPS heat treatment.

Therefore, we have successfully developed bulk form TiFe hydrogen absorbing alloys from initial raw powders by using combined of short period for mechanical milling and SPS heat treatment and it means this developed combined method enhance potential of SPS method to synthesis to hydrogen absorbing materials.

Références

T. Nobuki, S. Kanekawa, M. Hatate, H. Takenaka, T. Kuji “Development of Mg based hydrogen absorbing alloys prepared by mechanical alloying ”, Journal of Alloys and Compounds, Vol.580, pp.S259-S263, 2013.

V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin, ” Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compating”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.37, pp.17131-17136, 2012.

Optiques infrarouges en verre de chalcogénures obtenues par mécanosynthèse et frittage par courant pulsé

A. Novikova^{1,2}, L. Calvez¹, H. Tariel², X.H. Zhang¹

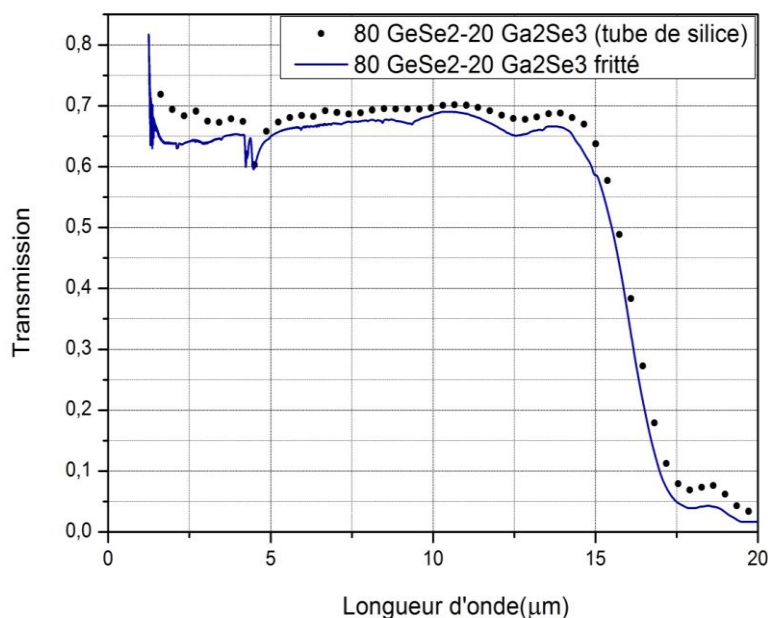
¹UMR-CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe Verres et Céramiques, Campus de Beaulieu, Avenue du Général de Gaulle, 35042, Rennes, France

²DIAFIR, Avenue Chardonnet, Parc Lorans 26J, 35000 Rennes

E-mail : anna.novikova@diafir.com

Les besoins en optiques infrarouges augmentent parallèlement aux besoins en caméras infrarouges[1]. Les verres de chalcogénures sont de bons candidats pour permettre la réalisation de lentilles infrarouges de bonne résolution et à bas coût. Sensibles à l'oxygène, ils sont synthétisés sous vide, en ampoule scellée de silice. Non réutilisable et chère, le tube de silice représente 30% du prix de revient. De plus, la silice possède une conductivité thermique faible ce qui amoindrit l'efficacité de la trempe et limite la taille des lentilles produites ainsi que la diversité des compositions que l'on peut synthétiser. Pour éviter ses limitations, un nouveau procédé a été développé[2]: il combine la mécanosynthèse et le frittage à courant pulsé. La mécanosynthèse permet la production d'une grande variété de composition de verres sans utilisation de tube en silice. L'énergie mécanique apportée aux éléments de départ (Ge, Ga, Se, Sb...) amène la réaction et la formation de poudre de verre. La poudre obtenue est alors frittée par SPS. Par ce procédé, des lentilles de géométrie voulue et possédant une faible rugosité ont

été obtenues. Le présent travail s'intéresse à deux compositions: $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ and $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Le premier est un verre commercial connu sous les noms de IG5, Optir3 ou AMTIR-3. Il a été utilisé pour tester la faisabilité de la technique. Le second est une composition inédite découverte en 2008 [3]. En effet, ce verre peut subir une cristallisation contrôlée et former des vitrocéramiques, donc améliorer les propriétés mécaniques des lentilles. Ce type de composition est généralement inappropriée pour la production industrielle. En tube de silice, seuls des disques de 10mm de diamètre peuvent être obtenus. Un diamètre supérieur amène une importante cristallisation qui se caractérise par une intense baisse de la transmission. Notre technique a prouvé la possibilité de mouler des disques de 20mm de diamètre sans aucune perte en transmission.



[1] "Uncooled Infrared Imagers Market and Technology Trends 2017," *i-micronews*.

[2] L. Calvez, X. H. Zhang, M. Hubert, and G. Delaizir, "Process for Obtaining a Glass-Ceramic Material That Is Optically Transparent in the Infrared," WO2012076527 (A1), 14-Jun-2012.

[3] M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, M. Allix, G. Matzen, and X.-H. Zhang, "Optical and Mechanical Properties of Glasses and Glass-Ceramics Based on the Ge-Ga-Se System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 11, pp. 3566-3570, Nov. 2008.

Synthèse réactive par SPS de composés magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$

Valérie PAUL-BONCOUR, Amaury PATISSIER, Kalthoum NAKOURI, Benjamin VILLEROY, Lotfi BESSAIS

Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, CNRS-UPEC, 94320 Thiais, France

MOTS-CLES – Synthèse réactive, magnétisme, magnétocalorique, réfrigération magnétique.

Le développement de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante constitue une alternative intéressante aux systèmes classiques de compression-dilatation de gaz frigorigènes : en effet ces derniers présentant un effet de serre non négligeable ont un impact négatif sur le climat. La réfrigération magnétique est basée sur le changement de température adiabatique d'un matériau magnétocalorique autour de sa température de transition magnétique. Depuis la découverte d'effets magnétocaloriques géants autour de la température ambiante dans les composés $\text{Gd}(\text{Ge}, \text{Si})_5$ [1], un grand nombre d'études ont été réalisées pour trouver des matériaux performants pour cette application. Les composés de type $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ sont parmi les plus prometteurs (effet magnétocalorique géant, coût modéré, non toxiques) et leur température de transition peut être adaptée soit par substitution du Fe par du Co ou du Mn soit par insertion d'éléments légers (H, C) [2]. Cependant, la synthèse de ces matériaux par des méthodes de fusion classiques (four à arc, four à induction) nécessite de longs temps de recuits (plusieurs jours à un mois) pour obtenir des composés monophasés cristallisant dans la phase cubique NaZn_{13} et ayant de bonnes propriétés magnétocaloriques. Nous avons montré qu'il était possible de réduire le temps de recuit à 30 min en partant de poudres obtenues par broyage mécanique de LaSi avec du Fe et du Si [3]. Les poudres recuites peuvent être ensuite compactées par frittage utilisant le Spark Plasma Sintering à une température inférieure à 1000° [4]. Mais il est aussi possible de recuire et compacter la poudre en une seule étape par frittage réactif et d'obtenir la phase NaZn_{13} souhaitée en seulement 2 étapes : une heure de broyage et moins d'une heure de frittage réactif [4]. Nous avons alors cherché à optimiser les différents paramètres du frittage : pression, atmosphère (Ar ou vide), température maximale et palier à cette température. L'influence de la substitution du fer par du cobalt a aussi été étudiée. Nous présenterons l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés structurales et magnétocaloriques de ces phases pour montrer l'intérêt du frittage réactif par rapport aux autres méthodes de synthèse pour une application industrielle.

Références

- [1] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, "Giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ", Phys. Rev. Lett., vol. 78, pp. 4494-4497, 1997.
- [2] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, "Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds", Phys. Rev. B, vol 65, pp. 014410, 2002.
- [3] M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais, "Structural and magnetic properties of magnetocaloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds synthesized by high energy ball-milling", Intermetallics, vol. 18, pp. 2301-2307 (2010).
- [4] A. Patissier, V. Paul-Boncour, "Fast synthesis of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ magnetocaloric compounds by reactive Spark Plasma Sintering", J. Alloys Compds, vol. 645, pp.143-150, 2015.

Optical ceramics by Spark plasma sintering

Mythili PRAKASAM, Alain LARGETEAU

CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France
Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

Keywords : SPS; densification; optoceramics

Applications of high dense ceramics is prevalent in various domains such as thermoelectrics, ferro/piezo electrics, energy, optical and biological applications. Since the invention of spark plasma sintering (SPS) in the early 90's there is an increased surge of exploring the potential benefits of this sintering technique for fabrication of ceramics for various technological applications. At ICMCB, since the procurement of SPS (DR. SINTER LAB Spark Plasma Sintering system, Model SPS-515S-FUJI) in 2009 at ICMCB-CNRS, Bordeaux, one of the domains¹⁻⁵ which was developed is fabrication of Optical ceramics. Since 2011, based on the knowledge of optical single crystals obtained by various processes (like hydrothermal crystal growth for such as SiO₂ α -quartz, CaCO₃ calcite, ..) at ICMCB, the activity of fabrication of transparent ceramics²⁻⁵ were developed for different applications notably for laser, infrared and biological applications. Optical ceramics of Al₂O₃, MgAl₂O₄, Yb: Y₃Al₅O₁₂, ZnO, 3Y stabilized Zirconia, 8Y stabilized Zirconia, Yb: Lu₂O₃, Yb: Gd₂O₃, fluorides and diffusion coupling between the Si/Sapphire substrates with ZnO were fabricated by spark plasma sintering. The vagaries of the sintering parameters such as sintering time, temperature, heating/cooling rate, ON:OFF pulse time and application of pressure alongside point of application of pressure were investigated for different class of materials. The essential points necessary for the fabrication of optical ceramics by spark plasma sintering will be discussed based on our investigations on the aforesaid materials.

References

- M. Prakasam et al. *Hydroxyapatite-barium titanate piezocomposites with enhanced electrical properties*. J. Am. Ceram. Soc, 100: 2621-2631 (2017).
- M. Prakasam et al., *Densification of 8Y-Tetragonal-Stabilized Zirconia Optoceramics with Improved Optical Properties by Y Segregation*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 13: 904–911 (2016).
- M Prakasam et al., *Optimal sintering parameters for Al₂O₃ optoceramics with high transparency by spark plasma sintering*, Advances in Applied Ceramics, 115: 333-341 (2016).
- M Prakasam, et al., *Yb³⁺ doped Lu₂O₃ transparent ceramics by spark plasma sintering*, Ceramics International, 39: 1307-1313 (2013).
- M Prakasam et al., *Terbium based crystals and transparent ceramics phosphors- fabrication and applications*, in book entitled "Gadolinium and terbium: chemical and optical properties, sources and applications" Edited by Lorrie P. Wilder. New York: Nova Science publishers, 2014. p. 105-126. ISBN 978-1-63117-906-8.

Study of the electrical properties of pure ZnO ceramics densified by Spark plasma sintering

^{1,2}Precious M. Radingoana, ¹Sophie Guillemet-Fritsch, ²Rotimi Sadiku, ³Peter A. Olubambi, ¹Claude Estournès

1. Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS INPT UPS, Université Paul-Sabatier, Toulouse, France

2. Tshwane University of Technology, Department of Chemical, Metallurgical and Materials Engineering, Pretoria, South Africa

3. University of Johannesburg, School of Mining, Metallurgy and Chemical Engineering, Johannesburg, South Africa

Author Email: radingoana@chimie.ups-tlse.fr

Abstract

Pure commercial Zinc Oxide (ZnO) powder has been densified using spark plasma sintering (SPS) technique. Sintering temperature (400 -700°C) was varied and constant axial pressure of 250 MPa was used. Figure 1 shows the effect of temperature on densification, grain size and resistivity of pure Zinc Oxide ceramics. Dense pellets of >99% were achieved when sintering above 600°C. Though, operating at high temperatures results in an increase in grain size which could have an impact on the electrical properties. The electrical properties of as-sintered and annealed pellets were studied. Preliminary results have indicated that the as-sintered pellets were very conductive with resistivity of about 2.5 Ω .cm and seebeck coefficient of -300 μ V/K at room temperature. This is due to oxygen vacancies formed during SPS sintering. Annealing the sample drastically changed the resistivity and seebeck coefficient to 200 k Ω .cm and -600 μ V/K, respectively. The results show that spark plasma sintered ZnO can make a good thermoelectric material by carefully tuning the annealing process and adding dopants.

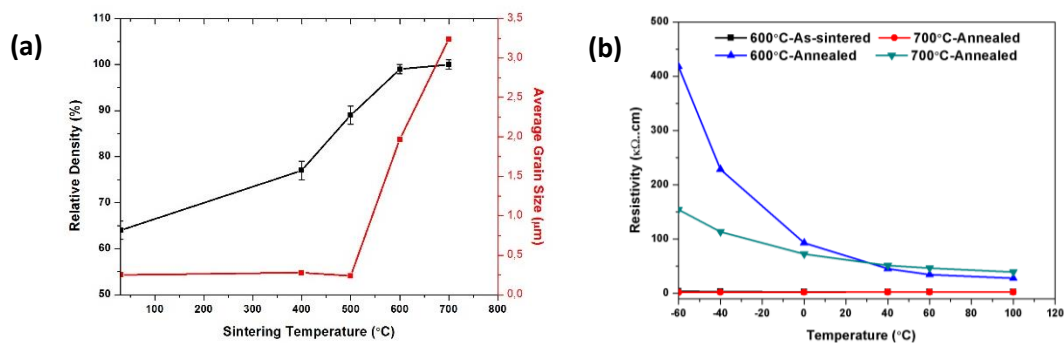


Figure 1: Influence of temperature on pure Zinc Oxide: (a) Densification (b) Resistivity of as-sintered and annealed ZnO ceramics

Keywords: Spark Plasma Sintering, Zinc Oxide, Thermoelectricity, Electrical properties

References

1. F. Delorme et al., Materials letters, 162, 24, (2016)
2. L. Han., PhD thesis, Technical University of Denmark (2014)

Spark Plasma Sintering de carbure de bore nano et micro-structuré : corrélations microstructure – comportement au frittage – propriétés mécaniques

Léna ROUMIGUIER^{1,2}, Mathilde STÜBNER¹, Nicolas PRADEILLES², Aurélien JANKOWIAK¹, Guy ANTOU², Alexandre MAÎTRE²

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

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

MOTS-CLES -- carbure de bore, spark plasma sintering, céramiques nano-structurées, nano-indentation, élasticité

La France est en charge du projet ASTRID (Advanced Sodium Technology Reactor for Industrial Development) qui vise la conception du démonstrateur technologique de réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Le choix du matériau absorbant utilisé dans les barres de contrôle (barres mobiles dans le cœur du réacteur permettant de piloter sa puissance en les abaissant ou en les remontant) s'est porté sur le carbure de bore (B_4C). En réacteur, les pastilles de B_4C subissent un fort gradient thermique pouvant aller jusqu'à $1000\text{ }^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$, ce qui provoque une importante macro-fissuration de la pastille (D. Gosset et al. 2015). De plus, l'accumulation d'hélium sous forme de bulles fortement pressurisées (A. Jostsons et al. 1973; G. Hollenberg et al. 1980; V. Tarasikov 2009) diminue fortement la durée de vie des barres de contrôle.

Les pastilles de B_4C utilisées dans les RNR présentent des tailles de grains de l'ordre de $5\text{ }\mu\text{m}$ (K. Froment et al. 1992). Afin d'améliorer le comportement du matériau sous gradient thermique et sous irradiation, un meilleur contrôle de sa microstructure est recherché *via* l'utilisation de poudres nanométrique ou sub-micrométrique, ainsi que la consolidation des massifs par le procédé Spark Plasma Sintering. Dans un premier temps, différentes poudres commerciales ont été caractérisées par spectrométrie Raman, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et, enfin, par des analyses chimiques. Les poudres présentant les meilleures caractéristiques en termes de composition chimique et de teneur en carbone ont été sélectionnées. Deux lots sont retenus, une poudre de taille submicronique et l'autre de taille nanométrique. Des compacts de poudres provenant de ces lots ont été consolidés par frittage SPS, puis les frittés obtenus ont été caractérisés (densité, taille de grains, nano-indentation, élasticité par échographie ultrasonore). Ceci a permis l'établissement de cartes de frittage des poudres étudiées et l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du frittage.

Références

D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, G. Victor, V. Motte; Nucl. instrum. methods phys. res., B, vol. 365 pp. 300- 304, 2015.

K. Froment, D. Gosset, M. Guery, B. Kryger, C. Verdeau; J. Nucl. Mater. no. 188, pp. 185–188, 1992.

G. W. Hollenberg, B. Mastel, J. A. Basmajian; J. Am. Ceram. Soc., vol. 63, no. 7- 8, pp. 376–380, 1982.

A. Jostsons, C. K. H. DuBose, G. L. Copeland, J. O. Stiegler; J. Nucl. Mater, vol. 49, no. 2, pp. 136–150, 1973.

V. P. Tarasikov, Atomic Energy, vol. 106, no. 3, pp. 220–224, 2009.

Influence of starting powder on the properties of ceramics

« SPS : des matériaux aux propriétés remarquables » ORAL

Annika PILLE¹, Andrei KANAIEV¹, Thierry BILLETON², Yassine EL MENDILI³,
Daniel CHATEIGNER³, Frédéric SCHOENSTEIN¹

¹ Laboratoire de Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS UPR-3407, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse, France, e-mail: annika.pille@lspm.cnrs.fr

² Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS UMR-7538, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse, France

³ Normandie Université; CRISMAT-ENSICAEN, IUT-Caen, Université de Caen Normandie, Caen, France

KEYWORDS – spark plasma sintering, microstructure, alumina, transparency, doping, texture analysis

In this communication we investigated the influence of starting powder morphology and phase on the density, optical transparency and grain size of polycrystalline alumina (Al_2O_3) and magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) ceramics. This work is a continuation of a previous study done on optimizing SPS parameters for ultraporous gamma alumina¹. Our curiosity towards polycrystalline ceramics roots from their abundant use in industry due to their chemical inertness, good insulating qualities and fascinating mechanical, thermal, and optical properties. Polycrystalline ceramics have been under additional attention because of their promising nanoscale self-healing properties², which make them perfect candidates of highly tolerant but transparent materials in the nuclear fusion power plants. This type of nanoscale self-healing is efficient in materials with intrinsic defects (cation vacancies in the case of MgAl_2O_4) and grain sizes below 100 nm. Consequently, starting powder with uniformly small crystallite/particle size is of utmost importance. There are a lot of different commercial nanocrystalline alumina powders available but they tend to have wide micrometric particle size distributions making the benefit of nanometric crystallites questionable. Thus we have chosen to revitalize the technique of aluminum oxidation through liquid mercury-silver layer³ developed in our workgroup some years ago. This room-temperature synthesis leads to uniform ultraporous monoliths of intertwined hydrated alumina fibers (diameter 5 nm), which can be easily doped by vapor or liquid. In this communication we will present the preliminary results of using alumina monoliths to produce alumina, spinel and mullite ceramics with different grain sizes and optical properties. Comparison will be made using commercially available alumina powders. Texture study of an alumina ceramic sintered at 280 MPa was done to investigate the preferred orientation of the crystallites due to the SPS. Additional texture analysis was done on the sample after annealing and sample sintered conventionally in air without any added pressure.

References

1. Töldsepp, E. *et al.* Spark plasma sintering of ultra-porous γ - Al_2O_3 . *Ceram. Int.* **42**, 11709–11715 (2016).
2. Ackland, G. Controlling Radiation Damage. *Science* (80-.). **327**, 1587–1588 (2010).
3. Vignes, J. L. *et al.* Ultraporous monoliths of alumina prepared at room temperature by aluminium oxidation. *J. Mater. Sci.* **43**, 1234–1240 (2008).

Réactivités de nanopoudres de Nickel sous Frittage Flash

D. Tingaud, G.D. Dutel, P. Langlois, G. Dirras

Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, LSPM-CNRS, France

MOTS-CLES – nanopoudres, Nickel, Frittage Flash, réactivité, multimodale

Une voie pour élaborer des microstructures bimodales combinant haute résistance mécanique et bonne ductilité est de fritter des mélanges de poudres nanométriques et micrométriques. Avant cela, une étude préliminaire sur le comportement en frittage flash de deux poudres nanométriques de nickel a été menée. Ces deux poudres respectivement élaborées par une technique plasma (PNi) et par électro explosion de fibres (EEWNi) présentent une taille moyenne de grains d'environ 50 nm. Toutefois, leurs différentes distributions granulométriques, morphologies et taux/natures des impuretés vont considérablement affecter leur comportement au cours du frittage. La poudre EEWNi présente un comportement assez classique en fonction de l'évolution des conditions de frittage, voyant sa densité et sa taille de grains augmenter avec la température et le temps de palier. Toutefois, sa distribution granulométrique très dispersée au sein de la poudre (de 10 nm à quelques microns) va conduire à l'élaboration de microstructures multimodales (Fig.1) avec quelques grains pouvant atteindre une taille de plus de 100 microns entourés de grains restant pour l'essentiel dans le domaine ultrafin (500 nm)¹. La poudre PNi présentant une distribution très resserrée va conduire à des microstructures beaucoup plus homogènes et fines. Toutefois, le comportement au frittage de cette poudre est des plus atypique, la densité des massifs diminuant avec la température et le temps de frittage (figure 1), conduisant même à la fusion à des températures de l'ordre de 700°C, bien en deçà de la température de fusion du Ni. Des investigations plus poussées sur cette poudre semblent démontrer que ce comportement est dû à la structuration en chapelet de cette poudre, le passage d'un fort courant électrique conduisant à un phénomène similaire à celui observé lors de l'électro-explosion de fibres, et donc à la génération d'une « forme de plasma », au sein du frittage flash.

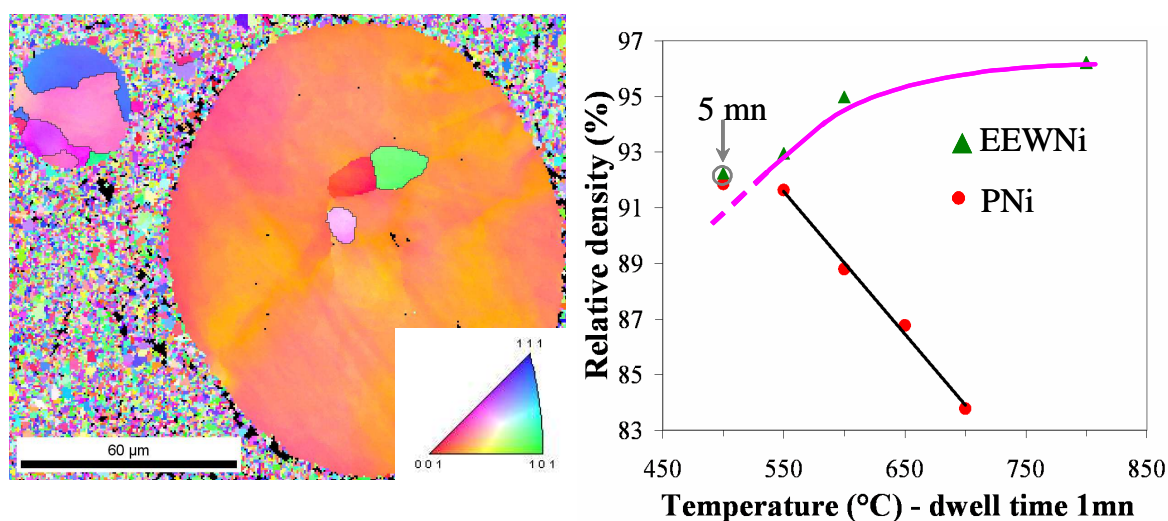


FIGURE 1 – Figure de pole inverse d'une microstructure multimodale obtenue après frittage flash de la poudre EEWNi (à gauche) / évolution de la densité après frittage des poudres PNi et EEWNi (à droite)

¹G.D. Dutel et al., "Nickel with multimodal grain size distribution achieved by SPS: microstructure and mechanical properties" Journal of Material Science vol. 47, p.7926–7931 (2012)

Influence des traitements thermomécaniques sur les propriétés mécaniques en traction et cisaillement de l'alliage de titane Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al élaboré par frittage flash

Zofia TRZASKA¹, Shota YOKOYAMA², Azziz HOCINI¹, Mie OTA², David TINGAUD¹, Kei AMEYAMA², Dominique VREL¹, Guy DIRRAS¹,

¹Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, LSPM-CNRS, 93430 Villetaneuse, France

²Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatdu, Shinga, Japon

MOTS-CLES – Alliages de titane (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al), précipitation, essai de cisaillement simple, essai de cisaillement cyclique, contraintes internes, microscopie électronique en transmission

Les alliages de titane, du fait leur excellent ratio résistance mécanique/densité et une excellente résistance à la corrosion, ont déjà été optimisés pour un grand nombre d'applications [1]. Cependant, des efforts sont continuellement menés afin d'améliorer leur résistance mécanique tout en gardant une ductilité convenable [2]. Dans ce contexte, l'étude sur l'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al est menée. La particularité de ce travail réside dans la chaîne de préparation des échantillons, combinant déformation plastique sévère contrôlée des particules de poudres, suivie d'un frittage flash et, in fine, d'un traitement thermique de précipitation.

Des essais de traction ainsi que de cisaillement simple et de cisaillement simple cyclique ont été réalisés pour la première fois sur les matériaux ainsi élaborés, ainsi que sur des massifs élaborés à partir de poudres initiales n'ayant pas subi de déformation plastique avant consolidation par frittage flash. Le résultat montre un gain considérable en terme de résistance mécanique en faveur des échantillons élaborés à partir de poudre déformées.

Une étude de la partition des contraintes [3] suite aux essais cycliques a été effectuée afin de déterminer la contribution de la contrainte interne et effective à la contrainte macroscopique. Pour l'échantillon élaboré à partir de poudres initiales n'ayant pas subi de déformation plastique, jusqu'à environ 30% de déformation cumulée, c'est la contrainte effective qui influe sur la contrainte macroscopique et au-delà c'est la contrainte interne qui prend le relais. Pour l'échantillon élaboré à partir de poudres déformées, c'est la contrainte interne qui pilote la contrainte appliquée dès le début des cycles. Ces résultats seront mis en regard d'une analyse des sous-structures de déformation par microscopie électronique en transmission.

Références

[1] C. Leyns, M. Peters : Titanium and titanium alloys, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003)

[2] R. Sarkar, P. Ghosal, K. Muraleedharan, T.K. Nandy, K.K. Ray : Materials Science and Engineering A 528 (2011) 4819–4829

[3] A.H. Cottrell, dislocations and plastic flow in crystals, Oxford University, London, UK, (1953)

Influence du frittage SPS à haute pression sur la formation de la phase ferromagnétique L1₀ des alliages Mn-Al-C

Muriel TYRMAN^{1,2}, Simon QUETEL-WEBEN³, Alexandre PASKO¹,
Loïc PERRIÈRE³, Ivan GUILLOT³, Victor ETGENS², Frédéric MAZALEYRAT¹

¹SATIE, CNRS, ENS Paris-Saclay, Cachan, France

²LISV, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Vélizy, France

³ICMPE, CNRS, Université Paris-Est Créteil, Thiais, France

MOTS-CLES – Aimants permanents, Alliages manganèse-aluminium, Propriétés magnétiques, Broyage cryogénique, Spark Plasma Sintering (SPS)

La phase tétragonale τ des systèmes Mn-Al appartient à la famille des phases ordonnées de type L1₀. Cette phase ferromagnétique représente un candidat intéressant dans le domaine des aimants sans terre rare, présentant des propriétés magnétiques intermédiaires entre les hexaferrites et les aimants Nd-Fe-B. La phase τ est obtenue après recuit à 550 °C de la phase hexagonale ε issue de la trempe rapide. Le manganèse devant être en excès, les échantillons sont synthétisés selon la formule Mn₅₄Al₄₄C₂. L'ajout de 2 % atomique de carbone stabilise la phase τ afin de limiter la précipitation des phases secondaires β et γ_2 . Les rubans de la phase ε sont broyés cryogéniquement, puis les poudres sont frittées au SPS à 500 °C et 550 °C sous une pression de 400 MPa.

L'utilisation d'un moule en carbure de tungstène permet de diminuer la température de frittage, ce qui réduit les proportions de phases secondaires. La transformation de la phase ε à la phase τ a lieu simultanément avec la densification lors du frittage. Cette méthode permet d'augmenter le champ coercitif $\mu_0 H_c$ de 0,17 T pour la poudre cryobroyée recuite à 564 °C, à 0,26 T pour l'échantillon fritté issu de la même poudre (Fig. 1). Généralement, l'étape de frittage diminue $\mu_0 H_c$ [1,2], ce qui montre que les conditions de broyage et de frittage peuvent permettre d'améliorer les alliages Mn-Al-C. Les résultats seront ensuite comparés à ceux des échantillons obtenus par un broyage manuel.

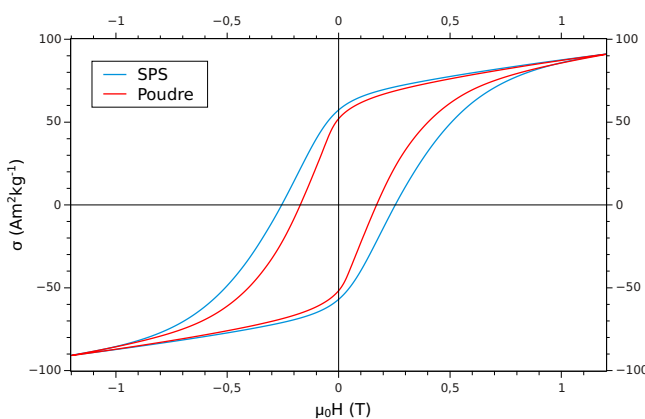


FIGURE 1 – Cycles d'hystérésis de la poudre cryobroyée recuite à 564 °C et d'un échantillon fritté au SPS à 400 MPa et à 550 °C.

Références

- [1] A. Pasko, M. LoBue, E. Fazakas, L. K. Varga, F. Mazaleyrat. Spark plasma sintering of Mn-Al-C hard magnets. J. Phys. Condens. Matter **26**, 064203 (2014).
- [2] Q. Zeng, I. Baker, J. B. Cui, Z. C. Yan. Structural and magnetic properties of nanostructured Mn-Al-C magnetic materials. J. Magn. Magn. Mater. **308**, 214-226 (2007).