



UNIVERSITÉ PARIS 13



JOURNÉES NATIONALES SUR LE FRITTAGE PAR COURANT PULSÉ

5 ET 6
octobre
2017

Campus de Villetaneuse
Université Paris 13



Résumés des communications orales

Résumés du jeudi matin

***Avancées sur les connaissances des
mécanismes de frittage lors de la
consolidation par SPS***

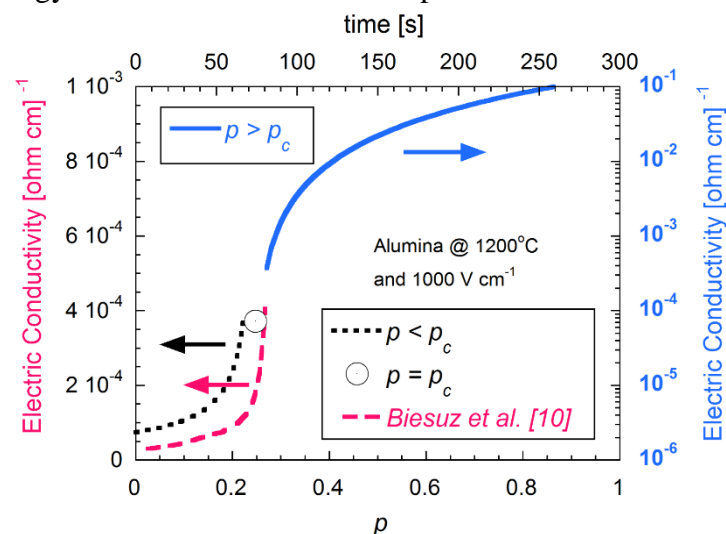
Processes and mechanisms associated with rapid densification during flash sintering

Rachman CHAIM

Department of Materials Science and Engineering, Technion - Israel Institute of Technology, Haifa
32000 Israel

KEYWORDS - Field assisted sintering, spark plasma sintering, flash sintering, invasive percolation, surface softening, nanoparticles, ceramics, capillary.

Recently, local melting of the particle surfaces confirmed the formation of spark and plasma during spark plasma sintering (SPS), which explains the rapid densification mechanism via liquid. An analytical percolative model for SPS shows similar characteristics to those of flash sintering. Analysis of the flash sintering by energy balance at different conditions shows that similar mechanisms of liquid-phase formation are involved, albeit via Joule heating. Rapid densification is due to both thermal and electric energies. These are associated with rapid heating, formation of local thermal gradients, changes in the heat transfer regime, preferred Joule heating and thermal runaway, as well as energy considerations that will be presented.



Electric conductivity of α - Al_2O_3 nanoparticles subjected to flash sintering at 1200°C under $1000 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ versus time (top x-axis), and the volume fraction of the melt p (bottom x-axis). The experimental (red dashed-curve) coincides with the calculated (dotted black-curve) from the percolation model. The flash 'incubation time' of 81 s was adjusted to the percolation threshold at $p_c = 0.247$ (open circle). [From the last reference in the list below].

References

- R. Chaim, "Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during flash sintering". *Materials* **9** (2016) 280.
- R. Chaim, "Particle surface softening as universal behaviour during flash sintering of oxide nanoparticles". *Materials* **10** (2017) 179.
- R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, and C. Estournès, "Flash sintering of dielectric nanoparticles as a percolation phenomenon through a softened film". *J. Appl. Phys.* **121** (2017) 145103.

Spark plasma sintering: from Finite Element Modeling of the process up to the elaboration of complex shapes

C. Estournès^{1,*}, C Manière^{1,2}, G. Chevallier¹, L. Durand², E. Brisson³, H. Desplats³,
P. Carre³, P. Rogeon³, U. Kus¹, J. Huez¹, D. Delagnes⁴,
D. Martins^{1,5,6}, K. Mocellin⁵, M. Bellet⁵, P. Sallot⁶

¹ CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS-INPT-UPS, F31062 Toulouse Cedex 9 , France

² CEMES, Université de Toulouse, CNRS, 31055 Toulouse Cedex 4 - France

³ IRDL, Université de Bretagne Sud, F-56321, Lorient, France

⁴ ICA, Université de Toulouse, CNRS, Mines Albi, INSA, UPS, ISAE, 81013 Albi, France

⁵ CEMEF, Mines Paris-Tech, CNRS, 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France

⁶ SAFRAN Tech, Rue des Jeunes Bois, 78114 Magny-les-Hameaux, France

KEYWORDS: Finite Element Modeling, Contact resistances, Complex Shapes

Pulsed Electric Current Sintering (PECS) techniques have known a huge development over the last two decades. In particular, SPS is an extremely powerful technique to sinter all classes of materials as well as their composites.

Recently, the modeling of SPS by finite element method has known drastic development. Coupling three main physics, Electric Thermal and Mechanic (ETM), it allows now to predict the temperature, grain size and porosity during the process. First, in order to model the current density distribution and the temperature changes of the tools, the variation of the power delivered by an SPS machine were studied experimentally using a homemade instrumentation. The electric device was also characterized; in particular current pulse characteristics and their behavior with time were studied in various conditions of temperature, pulses sequences, materials and total electric power dissipated. Further, the electrical and thermal parts of the ETM model are used to calibrate the contact (thermal and electrical) resistances and to calculate the temperature at any point of the SPS tool and column. Ex-situ measurements were also performed in different conditions to compare the results of the calibrations. Creep parameters on dense and porous materials are determined and sintering models (Olevsky and Abouaf) used to predict the densification of the powders to be sintered. Last, a grain growth law coupled with the densification model may also be considered. Finally this type of modeling allowed us to define the optimized SPS parameters and tool geometry in order to minimize the porosity and microstructure gradients in a complex shape part. This will be illustrated by two examples.

- In the first one a fully coupled numerical computation model on TiAl 48-2-2 commercial powder densification will be presented. The experimental relative density map will be presented and the correlation with the numerical model will be analyzed, both on simple and complex shape specimens. The evolution of the microstructure during creep test but also after densification of a complex part will be presented and correlation with numerically assessed temperature field will be discussed.
- The second part will be devoted to Ti-6Al-4V alloy. On simple shape, sintering cycles below or above T_{β} allow to obtained, in repeatable manner, fully dense samples with controlled and homogeneous microstructures. Fully dense dog-bone specimens have been obtained and their mechanical behavior have shown high values and very homogeneous of ultimate tensile strength.

Résumés du jeudi après-midi

***Nouveautés autour du SPS et aspects de
modélisation***

Consolidation de poudres magnétiques par Spark Plasma Sintering assisté d'un champ magnétique

Khouloud MRAD¹, Huyen Thi Thanh NONG¹, Silvana MERCONE¹, Benjamin VILLEROY², Sophie NOWAK⁴, Brigitte LERIDON³, Jean Yves PIQUEMAL⁴, Nouredine JOUINI¹, et Frédéric SCHOENSTEIN¹.

1 : LSPM UPR CNRS 3407, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France.

2 : ICMPE UMR 7182, CMTR, 94320 Thiais, France.

3 : LPEM CNRS, ESPCI ParisTech, UPMC, 75231 Paris 5, France

4 : ITODYS, UMR CNRS 7086, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 75205 Paris 13, France

MOTS-CLES – Spark Plasma Sintering, frittage sous champ magnétique, nanopoudres magnétiques.

Les nano-particules magnétiques ont attirées ces dernières années l'attention d'un nombre important de chercheurs et d'industries liés aux nano-technologies. De façon générale, les propriétés de ces matériaux sont fortement corrélées non seulement à leur composition chimique mais aussi à leur morphologie ou encore à leur taille. L'intégration de ces nano-objets dans toutes sortes de dispositifs nécessite la maîtrise d'une technique d'assemblage de ces mêmes nano-objets permettant de mettre en exergue leurs propriétés intrinsèques.

La consolidation des nanopoudres pour l'obtention de matériau nanostructuré massif constitue actuellement un challenge important. En effet, une telle consolidation doit conférer au matériau deux caractéristiques généralement difficiles à obtenir simultanément. D'un côté, la porosité doit être diminuée de façon significative afin d'aboutir à une tenue mécanique satisfaisante. De l'autre côté, la croissance des grains doit être sérieusement limitée si l'on veut conférer une taille nanométrique aux grains constituant le matériau nanostructuré et tirer ainsi profit des propriétés induites par le confinement de taille des nanopoudres initiales. Dans le cadre de nos travaux, une troisième contrainte a été prise en considération. Il s'agit de l'organisation des nano-objets magnétiques les uns par rapport aux autres au sein même du matériau massif. L'objectif est d'aligner les nanoparticules (des nanofils de cobalt dans le cadre de notre étude) parallèlement à leur direction de facile aimantation de telle sorte que l'aimantation à saturation et le champ coercitif du composé final en soient optimisés. Pour se faire nous avons équipé le four de notre SPS d'un dispositif permettant d'appliquer à l'échantillon un champ magnétique d'une intensité d'un Tesla lors de l'étape de frittage. Cette technique de compaction génère une organisation des nanofils et la préservation du caractère nanométrique des grains du bulk. Un tel dispositif permet d'envisager des perspectives nouvelles dans le domaine des matériaux massifs fonctionnels (ou de structure) où la nanostructuration des "bulks" permet d'optimiser, voire d'engendrer, l'anisotropie d'un grand nombre de propriétés physiques (magnétiques, mécaniques, ..). Nous nous proposons ici de présenter le dispositif mis en place ainsi que les résultats obtenus pour le frittage de nanofils de cobalt ou encore pour l'élaboration de composites à base d'inclusions magnétiques anisotropes.

Dispositif SPS à très haute pression adapté à la diffraction X in situ

Sylvie LE FLOCH¹ ; Stéphane PAILHÈS¹ ; Jean-Michel COMBES¹ ; Alain
LARGETEAU² ; Yann LE GODEC³

¹ Institut Lumière Matière, UMR 5306 Université Claude Bernard Lyon 1-CNRS, 69622,
Villeurbanne

² Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR9048, CNRS, 33600, Pessac

³ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, UMR 7590 UPMC
Sorbonne-CNRS, 75005, Paris

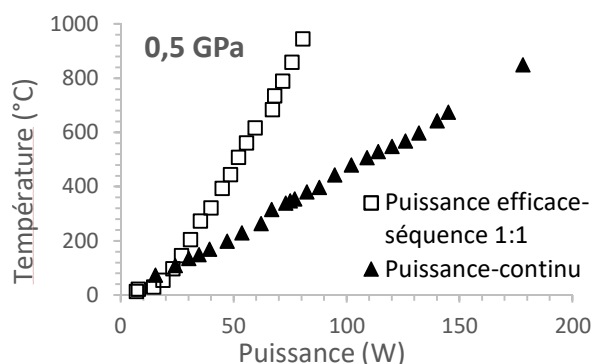
MOTS-CLES – Frittage, SPS, haute pression, caractérisation *in situ*

La technique courante de frittage SPS est limitée à une pression de 100 MPa. Pourtant, la pression permet d'abaisser la température du traitement SPS [1], ce qui limite la croissance granulaire et permet l'élaboration de nano-céramiques, tout en diminuant le coût énergétique du procédé. Nous avons repoussé cette limite à 5 GPa, en adaptant un chauffage par courant pulsé à une presse de type Paris-Edimbourg [2], portable et adaptée aux mesures *in situ* sur les grands instruments (synchrotron, source de neutrons). Les objectifs sont :

- L'étude *in-situ* des mécanismes physiques associés au frittage flash, des cinétiques de transformation des matériaux en fonction des caractéristiques du courant appliqué et de la pression.
- Explorer la technologie de frittage flash à très haute pression pour l'élaboration de nano-céramiques et le frittage de matériaux instables à hautes températures à pression ambiante.

Lors d'une première campagne d'expériences de diffraction X *in situ*, nous avons étudié le frittage d'une nanopoudre de TiO₂. L'acquisition rapide de diffractogrammes a permis de suivre la transition anatase-rutile et la croissance granulaire pendant le frittage pour différentes séquences de pulses et à différentes pressions. Ces expériences montrent l'impressionnante efficacité du chauffage par courant pulsé comparé au courant continu (figure 1).

FIGURE 1 : Sur la ligne ID27 de l'ESRF, la diffraction X *in situ* pendant le frittage permet la mesure de la température de l'échantillon via l'évolution du paramètre de maille de calibrants. Cette température est tracée, au cours d'une expérience en chauffage continu, en fonction de la puissance (triangles pleins) et, au cours d'une expérience en chauffage pulsé, en fonction de la puissance efficace (carrés vides). Des pulses de 3ms séparés de 3ms de pause ont été programmés, soit une séquence 1:1.



Références

- [1] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials, *Scripta Materialia*. 54 (2006) 823–828.
- [2] G. Morard, M. Mezouar, N. Rey, R. Poloni, A. Merlen, S. Le Floch, P. Toulemonde, S. Pascarelli, A. San-Miguel, C. Sanloup, G. Fiquet, Optimization of Paris-Edinburgh press cell assemblies for *in situ* monochromatic X-ray diffraction and X-ray absorption, *High Pressure Research*. 27 (2007) 223–233.

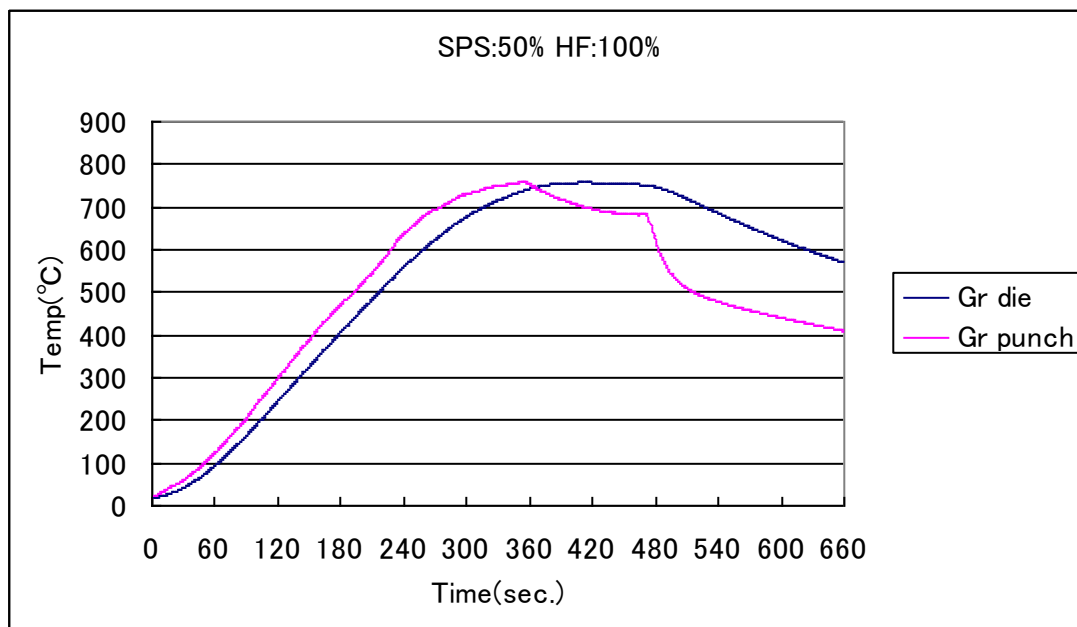
The differentials in temperature on die and punch of Spark Plasma Sintering System with HF heating system

Kazuma Ito, Katsuhiko Nobeta, Katsuhiko Banaka, Shinich Suzuki, Tomoko Yokozawa

Fuji Electronic Industrial Co., Ltd. (Japan)

KEYWORDS – New SPS, Temperature gradient, Hybrid SPS, Ni

It's commonly known that the temperature control especially at the circumferential direction and upper/lower area is somewhat challenging for DC pulse electroheating of regular SPS. Hybrid SPS (Pulsed Electric Current Sintering system + High Frequency induction heating system) has been newly developed by Fuji Electronic Industrial Co., Ltd. to overcome such inadequacy. Moreover, additional heat source of HF heating system is expected to achieve super high speed heating rate and positive effect of magnetic field. The temperature on die and punch is altered by the proportion of applied heat (SPS vs HF).



Synthèse sous hautes pressions activée par courant électrique pulsé (HP-SPS)

Félix BALIMA, Dominique MICHAU, U-Chan CHUNG, Oudomsack VIRAPHONG, Angeline POULON, Alain LARGETEAU

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

MOTS-CLES -- Haute pression, Belt, SPS, densification, assemblage, diamant.

L'ICMCB a acquis en 2009 un équipement SPS de chez FUJI (SPS-515S) pour la synthèse de matériaux par des procédés tels que frittages, densifications, assemblages, assistés par courant électrique pulsé. Cet équipement permettant d'appliquer une force maximale de 5 tonnes et de générer 1500A, a été perfectionné en 2016 pour utiliser ces procédés sous vide secondaire atteignant 6.10^{-3} Pa afin d'améliorer la densification et la stabilité des matériaux à base de diamant ¹. Les paramètres (temps, température, pression, vitesses de chauffage et de refroidissement, intensité, séries de pulses) sont optimisés pour atteindre les résultats recherchés ² mais il s'avère que ce n'est pas suffisant, pour certains matériaux dont le diamant. Ce travail présente la nécessité de développer un équipement pour la synthèse de picots de forage qui comprend un substrat en Cermet sur lequel est assemblé un PCD. Ce PCD constitué de diamant est métastable thermiquement à basse pression, et stable sous haute pression. La pression est généralement limitée à 150MPa dans les moules en graphite jusqu'à 2000°C. Il est possible d'atteindre 1GPa à température ambiante en utilisant un moule en carbure de tungstène, cette pression chute drastiquement si la température augmente. Il existe la solution du moule à double étage (moule interne en SiC et externe en graphite) qui permet d'atteindre 1GPa à chaud mais c'est encore insuffisant pour notre application.

Notre travail présente le développement d'un équipement HP-SPS ($P < 6$ GPa) en utilisant un dispositif grand volume de type Belt (diamètre interne 32mm) monté sur une presse capable d'une force maximale de 1000 tonnes et couplé à un générateur de courant électrique pulsé (FUJI, SPS-615) capable de 3000A. La possibilité de coupler un dispositif haute pression à une source de courant pulsé a déjà été évoqué ³, mais n'avait cependant jamais été expérimenté. Sa réalisation à l'ICMCB a permis l'étude de l'influence de la pression et de souligner son apport dans les procédés assistés par courant électrique pulsé sous hautes pressions.

La présentation sera focalisée sur la conception du dispositif HP-SPS avec quelques résultats sur la contribution du système à notre application et en science des matériaux.

Références

1. S.K. Gordeev, T. Ekström, Method of manufacturing a diamond composite and a composite produced by same. Brevet WO2000018702 A1 (2000)
2. F. Balima, A. Largeteau, D. Michau, A. Poulon. Processing on superhard composite for cutting tools applications. Demande de brevet FR1663048
3. F. Bellin, Method for Making Composite Abrasive Compacts, Brevet US2010005728 (A1), 2010.

FAST/Flash: A combination of FAST/SPS and flash sintering

Jan RAETHEL^a, Juergen HENNICKE, René KIRCHNER

^a Fraunhofer IKTS, Dresden ; ^b FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Germany

Key Words: Field-Assisted Sintering Technology, Spark Plasma Sintering, Flash Sintering, Zirconia, Silicon Carbide

FAST/SPS and flash sintering, besides exhibiting fast and non-linear consolidation behavior resulting into new material's properties, flash sintering so far is applied to green bodies only. A combination of both, FAST/SPS and flash sintering, offers three advantages: 1. A scalable process starting from powder material but not from pre-shaped green bodies with limited geometrical variety. 2. Very fast shaping and sintering in one step. 3. Enhanced consolidation compared to flash sintering resulting into dense materials with possibly anisotropic microstructure.

Besides presenting ideas of FAST/Flash results on zirconia and silicon carbide are underlining these considerations. Furthermore, the application of this new consolidation technique on other materials and material systems as well as some demands on pressing tool properties will be presented.

References

J. Hennicke, FAST/Flash offers new prospects for the Industrial Application of Field-Assisted Sintering, cfi/Ber. DKG 93 (2016) No. 10.

J. Raethel, J. Hennicke, M. Herrmann, Hybrid-heated FAST/SPS with additional voltage support, oral presentation ECI conference Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium, March 6 – 11, 2016, Tomar, Portugal.

J. Raethel, J. Hennicke, M. Herrmann, Flash Sintering by the Use of Hybrid Heated FAST/SPS Technique, oral presentation ICC6 conference 2016, Dresden, Germany.

J. Raethel, J. Hennicke, M. Herrmann, Potential Applications of Hybrid-heated FAST/SPS Technology, cfi/Ber. DKG 92 (2015) No. 9

Modélisation numérique du procédé de frittage SPS : Contribution à l'homogénéisation des températures dans les matériaux non conducteurs.

Youssef Achenani ^{1,*}, Malika Saâdaoui ¹, Abdelkhalek Cheddadi ¹, Gilbert Fantozzi ²

¹ Université Mohammed V de Rabat, École Mohammadia d'Ingénieurs, Avenue Ibn Sina, B.P. 765-Agdal, Rabat, Maroc

² Université de Lyon, INSA de Lyon, Laboratoire MATEIS, UMR 5510 CNRS, 20 Avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

L'inconvénient majeur du procédé Spark Plasma Sintering (SPS) est l'apparition de gradients de température dans le matériau, qui conduisent à une hétérogénéité de sa microstructure et par conséquent de ses propriétés. Par ailleurs, il est difficile de contrôler la température durant le frittage SPS, compte tenu des spécificités du procédé et du grand nombre de paramètres expérimentaux mis en jeu (design et dimensions de l'outillage, conditions thermiques de traitement, emplacement de l'assemblage pistons-matrice par rapport à l'échantillon, etc...). La modélisation prédictive est un moyen efficace et peu coûteux pour la compréhension du procédé SPS et l'analyse de l'effet des paramètres expérimentaux susceptibles d'influencer l'homogénéité des matériaux frittés.

Dans cette étude, des expériences de frittage SPS ont été réalisées dans le cas de l'alumine, choisie comme modèle pour les matériaux non-conducteurs. Leurs résultats ont été utilisés pour développer un modèle éléments finis couplant les phénomènes thermiques et électriques mis en jeu dans ce procédé. Une attention particulière a été accordée à la dissymétrie des conditions thermiques aux extrémités du dispositif SPS, rarement considérée dans la littérature.

Des simulations basées sur le modèle ont montré qu'une isolation partielle de la matrice par du feutre est plus efficace pour minimiser le gradient thermique que l'isolation totale, couramment utilisée. Par ailleurs, le modèle a permis de discuter les conséquences de la dispersion des températures mesurées en considérant deux sources potentielles d'erreurs : un désalignement du pyromètre central et un décentrage axial de la matrice par rapport aux pistons.

Functional materials processed by Spark Plasma Sintering/Texturing in air atmosphere

J. Noudem^{1*}, L. Dupont^{1,3}, P. Bernstein¹, G. Chevallier² and C. Estournès²

¹CRISMAT, CNRS/ENSICAEN-UNICAEN, 6 Bd Mal Juin, 14050 CAEN Cedex 4, France

² Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS-INPT-UPS, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France

³CAYLAR SAS, 14 rue du Québec F91140 Villebon-sur-Yvette, France

*E-mail address: jacques.noudem@ensicaen.fr

We report our progress in the preparation of superconducting and thermoelectric bulk materials processed by the unconventional sintering process called Spark Plasma Sintering (SPS). SPS is a promising rapid consolidation method that results in a better control of the sintering kinetics than other techniques. Four main experimental processes will be reported :

- Preparation of intermetallic MgB_2 using conventional graphite moulds at 1000°C at a pressure of 50 MPa under vacuum.
- Preparation of intermetallic MgB_2 at high pressure (600MPa) using tungsten carbide moulds (WC) at 800°C under vacuum.
- Preparation of oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in air using WC moulds at quite low temperature (500-650°C) and high pressure (600MPa).
- The Spark Plasma Sintering (SPS) was modified with the aim of obtaining textured lamellar compounds with the $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ superconductor and the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics. The new process is referred to as “Spark Plasma Texturing” (SPT). During SPT, the bulk material can freely deform itself. As a result, inter-grain preferential crystallographic orientation is favoured. The obtained bulk materials show 99% relative density. For the MgB_2 compounds, a T_c onset of 38 K was obtained. At 20K, the critical current density was measured to be $J_c = 2.8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, while the trapped field was 3.9 T at the surface of a 20 mm diameter disk. Levitation force measurements were carried out as a function of the temperature on i) a MgB_2 ring and ii) a MgB_2 disk, both samples having the same thickness and external diameter. The levitation force took the same values from 17 to 32 K for both samples, supporting the claim by E.H. Brandt [1] that the screening current in disks flows at first along the outside edge of the samples. Otherwise, the T_c determined from these measurements was equal to 38 K, in good agreement with the result of other techniques. Overall these results suggest that bulk MgB_2 superconductors could be a viable variant for magnetic levitation applications.

The properties of single phased $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, MgB_2 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting cryo-magnets and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric oxides consolidated using SPS and SPT will also be discussed.

References

- [1] E.H.Brandt, Phys.Rev.58, 6506 (1998)

Effet de l'outillage sur l'homogénéité de compacts de zircone frittés par Spark Plasma Sintering

V. Dupont, L. Boilet, M. Cambier, J.P. Erauw, V. Lardot and F. Cambier

BCRC - Belgian Ceramic Research Centre, Avenue Gouverneur Cornez 4, B-7000 Mons (Belgium)

MOTS-CLES – SPS ; gradients de température ; simulations numériques ; dureté ; microstructure.

L'efficacité du frittage SPS pour l'obtention de densités élevées tant dans le cas de matériaux conducteurs qu'isolants est acquise. Cependant, les vitesses de chauffe élevées utilisées, combinées aux temps de maintien généralement courts à la température de palier, ne permettent pas le plus souvent d'atteindre un champ de température à l'équilibre. Cette répartition spatiale de température non uniforme peut non seulement influencer le comportement transitoire mais également impacter l'homogénéité finale du compact et de ses propriétés.

Dans le cas spécifique de poudres peu, voire non-conductrices, il a été démontré théoriquement [Van Herck, 2015] que l'optimisation des dimensions de l'outillage permettait de réduire ces gradients thermiques au sein du compact. Dans la présente étude, l'efficacité de cette approche a été évaluée dans le cas du frittage de compacts de zircone yttrée de 40 mm de diamètre. Il a ainsi pu être démontré que le passage d'une épaisseur de 10 mm à 20 mm d'outillage (graphite) s'accompagnait d'une diminution significative de densité à l'entame du palier, d'autant plus importante que la vitesse de chauffe était élevée, différence qui ne pouvait être compensée au terme des 5 minutes de maintien isotherme (voir Fig.1). L'hétérogénéité des compacts obtenus a pour sa part été documentée par une caractérisation de leurs microstructures et la mesure des valeurs de microdureté locale. Ces observations ont permis de valider la prédiction des champs de température tels qu'obtenus sur base du modèle numérique développé.

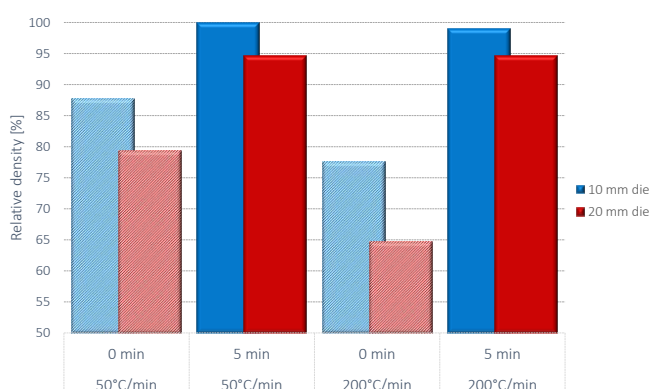


Fig.1

Références

T. Van Herck : "Spark Plasma Sintering: Homogenization of the Compact Temperature Field for Non Conductive Materials", Int. J. Appl. Ceram. Technol., 12 [S2] E1–E12 (2015)

Remerciements

Le fond européen de développement régional (FEDER) et la Wallonie sont gracieusement remerciés pour leur support financier dans le cadre du « programme Convergence »

Résumés du vendredi matin

***SPS : des matériaux aux propriétés
remarquables
1^{ère} partie et 2^{ème} partie***

Matériaux polymères biporeux élaborés à partir de gabarits préparés par SPS

Sarra MEZHOUD^{a,b,c}, Benjamin Le Droumaguet^a, Vincent Monchiet^b, Michel Bornert^c, Daniel Grande^a

^a Université Paris Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

^b Université Paris Est, Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelle, UMR 8208 CNRS-UPEC-UPEM, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex, France

^c Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS-Ecole des Ponts ParisTech-IFSTTAR, 6/8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

MOTS-CLES – matériaux polymères biporeux, agents porogènes, spark plasma sintering (SPS), microtomographie à rayons X

Les matériaux polymères biporeux trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que le génie civil ou la mécanique des sols. Le rôle de chaque niveau de porosité sur les propriétés de transport de ces milieux demeure une question fondamentale. Dans ce contexte, une démarche alliant conception et caractérisation physico-chimique de matériaux polymères à deux niveaux de porosité a été développée. Des réseaux biporeux modèles à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PHEMA) ont été conçus en utilisant deux types de gabarits comme porogènes : des particules de NaCl calibrées comme macroporogènes et des solvants (alcools) en tant que nanoporogènes [1]. Des particules de NaCl de différentes tailles ont été préalablement frittées par SPS afin d'obtenir des gabarits tridimensionnels. Une caractérisation structurale et morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et porosimétrie à intrusion de mercure (MIP). Un réseau « nanoporeux » présentant des pores de tailles comprises entre 10 nm et 10 μm ainsi que des macropores de 100 μm de diamètre ont été observés (Figure1). Pour décrire plus finement la microstructure, notamment la forme réelle des pores et leur interconnectivité, des analyses par microtomographie à rayons X ont été réalisées. L'effet de la taille et de l'interconnectivité des agents macroporogènes sur la porosité des matériaux obtenus a été étudié.

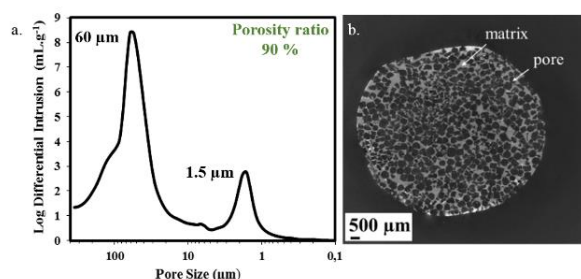


FIGURE 1 Profil de MIP (a) et cliché de microtomographie à rayons X (b) de matériaux biporeux à base de PHEMA

Référence

1.H.B. Ly, B. Le Droumaguet, V. Monchiet, D. Grande, " Facile fabrication of doubly porous polymeric materials with controlled nano- and macro-porosity", Polymer, vol.70, pp. 13--21, 2015.

Remerciements

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

Influence des conditions de densification par SPS sur la contamination par le carbone - Conséquences sur les propriétés électriques mesurées

Céline BYL, David BERARDAN

ICMMO (UMR 8182 CNRS), Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.

MOTS-CLES – carbone, propriétés électriques, ZnO

Plusieurs études dans la littérature s'intéressent à l'influence de la contamination par le carbone au cours de la densification par SPS sur les propriétés optiques des matériaux. Mais qu'en est-il des propriétés électriques ? En effet, la densification par SPS est également très utilisée pour obtenir des pastilles denses de matériaux dont les applications ont la conductivité électrique pour paramètres d'intérêt, par exemple, en thermoélectricité, pour obtenir des matériaux nanostructurés. Souvent, les propriétés des pastilles obtenues sont mesurées sans traitement post-SPS, de manière notamment à pouvoir conserver le caractère nanocristallin.

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence des paramètres de densification par SPS sur les propriétés électriques d'un isolant, l'oxyde de zinc (l'oxyde de zinc dopé est un matériau très étudié en thermoélectricité du fait de ses performances prometteuses pour des applications à haute température sous air). Pour cela nous avons fait varier la pression, le moment de mise en pression, la taille du moule, la nature du chemisage. Pour chaque échantillon des mesures de résistivité et de concentration de porteurs de charge ont été réalisées directement après densification, après deux recuits successifs à 600°C pendant 12 h sous oxygène, et après un dernier recuit à 1200°C pendant 24h sous oxygène. Nous montrerons les disparités évidentes suivant les conditions de densification utilisées et la nécessité de recuit afin de réduire la teneur en carbone. Ces résultats entraînent par ailleurs des questionnements quant à la validité scientifique des mesures électriques réalisées dans la littérature sur des composés densifiés par SPS et n'ayant pas subi de post-traitement.

De la poudre au matériau compacté par SPS : étude de la microstructure d'un alliage Nb-Si à différentes étapes d'élaboration

Stefan DRAWIN¹, Virgil MALARD¹, Anne DENQUIN¹, Alain COURET²

1. ONERA – The French Aerospace Lab, 92320 Châtillon

2. CEMES, 31055 Toulouse, alain.couret@cemes.fr

MOTS-CLES – Niobium ; Siliciure de niobium ; Atomisation par gaz ; Traitement thermique ; Microscopie électronique à balayage ; EBSD ; EDS ; Diffraction des rayons X

Les alliages intermétalliques à base de siliciure de niobium (« alliages Nb-Si ») sont de bons candidats pour les applications à hautes températures, telles que celles rencontrées dans la partie haute pression des turbines aéronautiques (1300°C et plus). Ces alliages pourraient aussi être employés dans la partie basse pression de la turbine, en remplacement des aubes en superalliages à base de nickel soumises à des températures de 800°C à 1000°C, du fait de propriétés spécifiques élevées, la masse volumique des alliages Nb-Si pouvant être plus de 20% inférieure à celle des superalliages.

Les alliages Nb-Si (où $\text{Si} \leq 37,5$ at.%), avec souvent comme éléments ajoutés Ti, Hf, Al et Cr, sont des matériaux comportant les phases principales suivantes : une solution solide à base de niobium Nb_{ss} (contenant principalement Nb, Ti et Hf), des siliciures de type M_5Si_3 - α ($\text{M} = \text{Nb} + \text{Ti} + \text{Hf}$, polymorphe basse température, structure D8_1) et/ou M_5Si_3 - β (polymorphe haute température, D8_m) et/ou M_5Si_3 - γ (polymorphe présent pour certaines compositions, D8_8 de type Ti_5Si_3), parfois de type M_3Si , selon les traitements thermiques appliqués ou les éléments d'alliage ajoutés. La structure de solidification est dendritique (M_{ss} ou M_5Si_3) avec une phase eutectique $\text{M}_{\text{ss}}\text{-M}_5\text{Si}_3$ ou $\text{M}_{\text{ss}}\text{-M}_3\text{Si}$. Le contrôle de la microstructure lors de la solidification et de la mise en forme est primordial pour améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux : la métallurgie des poudres, par l'homogénéité microstructurale qu'elle apporte, est ainsi une voie d'élaboration particulièrement intéressante à étudier. Le SPS (ou frittage flash) a été retenu comme technique de densification, car rapide et permettant une mise en forme « proche des cotes » de pièces.

L'alliage hypereutectique 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (% at.) a été élaboré par fusion plasma, atomisé par argon, fritté par SPS puis traité thermiquement. Il a été caractérisé par MEB, EDS, EBSD et DRX. Le matériau initial et la poudre sont composés de dendrites M_5Si_3 - β , et d'un eutectique $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-M}_5\text{Si}_3$ - γ . Cette microstructure se retrouve à l'état fritté (1300°C ou 1500°C, 75 MPa, 0 ou 2 minutes), M_5Si_3 - β pouvant être partiellement ou totalement transformé en sa forme stable à température ambiante, M_5Si_3 - α . Un traitement thermique (1500°C, 100h) fait disparaître le reliquat de M_5Si_3 - β , et homogénéise la microstructure par globularisant les phases. Par EDS, M_5Si_3 - α et M_5Si_3 - β , de compositions proches, ne peuvent être distinguées ; mais ces deux phases se distinguent de M_5Si_3 - γ par leur teneur en Ti+Hf, environ 21% pour les premières et 28% pour la seconde. La microstructure à l'état fritté est affinée par rapport à celle de la matière originelle, mais conserve toutefois quelques unes de ses caractéristiques. Des hypothèses sur l'évolution de la microstructure d'une étape d'élaboration à l'autre seront discutées.

Frittage SPS de composés intermétalliques pour le nucléaire

Nicolas BRISSET¹, Samuel QUÉMÉRÉ¹, Antonio PEREIRA GONÇALVES²,
Bertrand STEPNIK³, Olivier TOUGAIT⁴, Mathieu PASTUREL¹

¹ Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Université Rennes 1

² C2TN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2695-066
Bobadela LRS, Portugal

³ AREVA NP, CERCA, 10 rue Juliette Récamier, 69456 Lyon 06 Cedex, France

⁴ Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Université de Lille

MOTS-CLES – uranium, intermétalliques, combustible nucléaire, cibles d’irradiation.

Le point commun entre (i) le combustible nucléaire des réacteurs de recherche et d’essais, (ii) les cibles d’irradiation pour la production d’isotopes pour la médecine nucléaire ou (iii) celles pour la production d’isotopes exotiques pour la physique nucléaire est l’utilisation de composés uranifères intermétalliques comme âmes fissiles. Par exemple, U_3Si_2 est utilisé pour la production de neutrons [1], UAl_x ($x = 2, 3, 4$) pour la production de ^{99m}Tc utilisé en γ -imagerie [2] et $UC_{y\pm\epsilon}$ ($y = 1, 2$) pour celle d’isotopes exotiques dans les accélérateurs de particules [3]. Leur bonne conductivité thermique et leur tenue sous irradiation et/ou chimique, en température,... en font des matériaux adaptés à de telles applications.

Le frittage SPS qui permet, de par la grande gamme de températures, de pressions et de cinétiques utilisables, d’obtenir des pastilles fines à microstructure contrôlée, est une technique à fort potentiel pour ces applications nucléaires permettant une modularité entre des matériaux uranifères très denses utilisables en tant que combustibles ou au contraire très poreux pour une éjection plus rapide des isotopes à courte durée de vie dans les cibles d’irradiation.

Des essais de frittage SPS des composés représentatifs, U_3Si_2 , UC et UC_2 ont été réalisés sur notre machine (FCT HP D 10) dans l’objectif initial d’obtenir des densités élevées. Les résultats préliminaires obtenus en termes d’influence de la température et de la pression de frittage sur la structure, la microstructure et la densité des pastilles seront présentés.

Références

- [1] J.P. Durand, Y. Fanjas, A. Tissier, “Development of higher-density fuel at CERCA”, presented at Reduced Enrichment for Research and Test Reactor Meeting, Roskilde, Denmark, 1992.
- [2] B. Stepnik *et al.*, “Industrialisation of LEU 99-Mo target production in AREVA-CERCA”, Proceedings of the Mo-99 2013 Topical Meeting on Molybdenum-99 Technological Development, Chicago, Illinois, USA, 2013.
- [3] V.N. Panteleev *et al.*, “Production of Cs and Fr isotopes from a high-density UC targets with different grain dimensions”, Eur. Phys. J. A, 42, 495, 2009.

ANTIFERROMAGNETIC CRISTALS SIZE DIPENDENCE IN EXCHANGE-BIASED NANOSTRUCTURED CERAMICS

*Giulia Franceschin¹ – Thomas Gaudisson¹ – Nicolas Menguy² – Silvana Mercone³ – Raul Valenzuela⁴ –
Frederic Mazaleyrat⁵ – Souad Ammar¹*

¹ ITODYS, Paris Diderot University, 15 rue Jean Antoine de Baif, Paris, France, e-mail: giulia.franceschin@univ-paris.fr

² IMCPMC, Pierre and Marie Curie University, 4 place Jussieu, Paris, France

³ LSPM, Paris 13 University, 99 Avenue Jean-Baptiste Clément, Villetaneuse, France

⁴ IIM, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacan, 04510, D.F., Mexico

⁵ SATIE, ENS Cachan, 61 Avenue du Président Wilson, Cachan, France

Keywords: permanent magnets, exchange-bias, spark plasma sintering, nano-structured ceramics

The present research highlights the importance of antiferromagnetic phase crystals size in establishing the exchange-bias inside nanostructured ceramics. Two different ferromagnetic (FM) - antiferromagnetic (AF) systems were studied in order to compare their microstructural and magnetic features. In both cases, Fe_3O_4 was used as FM phase, while the AF one was varied between CoO and NiO. In both systems the mass ratio of FM and AF phases is about 75% and 25% respectively. Firstly, exchange-biased FM-AF core-shell nanoparticles (NPs) were synthesized using the polyol method that is a soft chemistry route known to be efficient for seed mediated growth of nanocrystals in solutions [1]. Afterward, the NPs were consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS); this technique was performed within optimized conditions, which allowed keeping nano-structuration inside the final ceramic [2]. The microstructural analysis on powders and sintered ceramics shows that the epitaxy between the FM and AF phases of core-shell NPs is kept after sintering, as well as the massive ratio composition adopted for synthesis precursors. Nevertheless, the mean size obtained for NiO crystals is considerably smaller than the CoO one, also after sintering. The mean size of NiO crystals in ceramics was observed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) to be of the order of 10-20 nm and independent from the size of starting NiO NPs. Contrary in the case of CoO, grains of about 50 nm are observed in sintered samples. The magnetic characterisations show evidences of exchange-bias only in the Fe_3O_4 -CoO system. This result is in agreement with the microstructural observations and allows concluding that Fe_3O_4 -NiO system is not favourable to create a spin coupling between FM and AF phases. The small NiO domains size leads to stressed NPs surface that affect the AF spin ordering of NiO in this region and thus the magnetic interactions between adjacent phases.

References

1. T. Gaudisson et al., J. Nanopart. Res. 16 (2014) 2359.
2. T. Gaudisson et al., IEEE. Trans. Magn. 49 (2013) 3356 ; T. Gaudisson et al. J. Appl. Phys. 115 (2014) 17E117.

Influence du mode de frittage sur les propriétés de KNN : de la piézoélectricité à la thermoélectricité

Isabelle MONOT-LAFFEZ¹, Frédéric SCHOENSTEIN², Micka BAH¹, Florian JEAN¹, Fabien GIOVANNELLI¹, Fabian DELORME¹

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.

MOTS-CLES – Céramique, Frittage, SPS, Piézoélectricité, Thermoélectricité, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$.

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) est un composé qui présente une structure pérovskite [1]. Il est très étudié comme matériaux piézoélectrique sans plomb depuis que Saito et al. [2] ont rapporté des valeurs compétitives avec PZT de d_{33} en 2004. Toutefois, il est difficile d'obtenir des céramiques denses de KNN par frittage conventionnel (environ 1110°C) du fait de la volatilisation des alcalins et/ou de la formation de phases secondaires [3]. L'utilisation du SPS (920°C- 50 Mpa-5 min) permet d'obtenir des céramiques denses, avec une densité relative supérieure à 96 % [3] mais avec une non-stœchiométrie en oxygène révélée par leur couleur noire. Ces céramiques présentent des pertes électriques élevées. Un recuit de 5 heures à 900°C sous air permet de restaurer la couleur blanche des céramiques et d'atteindre les meilleures propriétés piézoélectriques ($k_p = 48$ % et $k_t = 45$ %) rapportées pour des céramiques de KNN non dopées.

Les céramiques désoxygénées obtenues à l'issue du frittage par SPS présentent quand à elles des propriétés thermoélectriques de type n prometteuses [4]. La conductivité électrique n'est que d'environ 10^2 S/m mais le coefficient de Seebeck est élevé $(-600-700)$ $\mu\text{V/K}$. La propriété la plus remarquable comparativement à la pérovskite de référence SrTiO_3 [5], est la conductivité thermique qui est basse et stable entre 325 et 1000 K entre 3.5 et 4 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (de 10 et 6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour SrTiO_3). Ces propriétés intéressantes nécessitent maintenant d'être optimisées par un contrôle de la non-stœchiométrie en oxygène, par des substitutions aussi bien sur les sites alcalins que sur le site du niobium et par nanostructuration.

Références

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press (1971) London.
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, Nature 432 (2004)84-87.
- [3] M. Bah, F. Giovannelli, F. Schoenstein, G. Feuillard, E. Le Clezio, I. Monot-Laffez, High electromechanical performance with spark plasma sintering of undoped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics, Ceramics International 40 (2014) 7473-7480.
- [4] F. Delorme, M. Bah, F. Schoenstein, F. Jean, M. Zouaoui Jabli, I. Monot-Laffez, F. Giovannelli, Thermoelectric properties of oxygen deficient $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_{3-x}$ ceramics, Materials Letters 162 (2016) 24-27.
- [5] S.R. Popuri, A.J.M. Scott, R.A. Downie, M.A. Hall, E. Suard, R. Decourt, M. Pollet and J-W.G. Bos, Glass-like thermal conductivity in SrTiO_3 thermoelectrics induced by A-site vacancies, RSC Advances 4 (2014) 33720-33723.

Frittage Flash et Céramiques ferroélectriques : une histoire d'interfaces.

Catherine ELISSALDE¹, G. Philippot¹, J. Lesseur, M. Albino¹, R. Epherre²,
G. Chevallier², Y. Beynet², C. Manière², A. Weibel², M. Josse¹, C. Aymonier¹,
C. Estournès², D. Bernard¹ and M. Maglione¹

¹CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

²Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS INPT UPS, Université Paul-Sabatier, F-31062
Toulouse cedex 9, France.

MOTS-CLES – Céramiques ferroélectriques - Composites - Interfaces - Micro-nanostructure

Les nouvelles générations de céramiques pour l'électronique doivent répondre à des critères de plus en plus ambitieux en termes d'intégration, d'adaptabilité des propriétés et de multifonctionnalités. Les matériaux ferroélectriques sont très attractifs dans un large domaine d'applications (condensateurs, mémoires non volatiles, détecteurs pyroélectriques, sondes piézoélectriques pour l'imagerie médicale, ...). Leurs propriétés sont intimement liées à la structure de la matière (structure cristalline, structure électronique, défauts) et à la microstructure. Pour répondre à la demande d'adaptabilité des propriétés diélectriques, l'approche composite ouvre des perspectives prometteuses pour la conception de nouvelles céramiques ferroélectriques d'architectures contrôlées et/ou nanostructurées. Pour un ajustement précis des propriétés, l'élaboration de ces céramiques doit être abordée en tenant compte de la contribution des interfaces, des effets de taille et de contraintes sur les propriétés. Notre démarche basée sur l'utilisation du frittage flash sera illustrée à travers une revue de nos travaux réalisés ces dix dernières années, avec en particulier les céramiques ferroélectriques contenant des inclusions diélectriques de géométrie contrôlée¹, les céramiques nanostructurées (taille de grains <20nm)² et les composites obtenus à partir de particules coeur@écorce (BaTiO₃@SiO₂, BaTiO₃@MgO) (Figure 1). L'apport du frittage flash dans ces stratégies d'élaboration sera souligné. Les effets de taille, d'interfaces et de contraintes sur les caractéristiques structurales, microstructurales et diélectriques seront explicités.

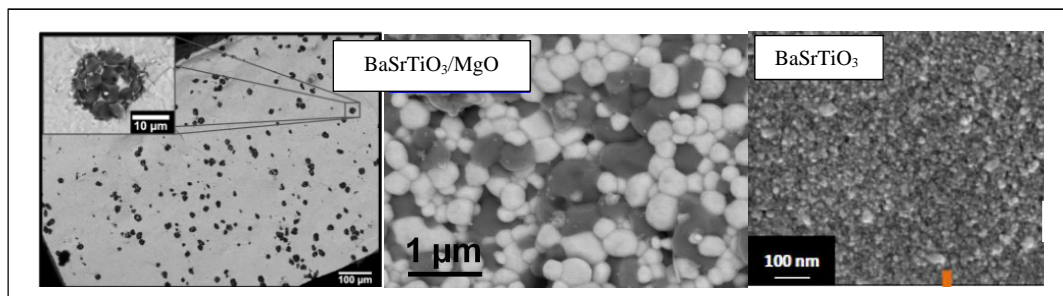


FIGURE 1 : COMPOSITES FERROELECTRIQUES ET CERAMIQUE NANOSTRUCTUREE

Références

¹R. Epherre et al. « Adjustable dielectric properties of BaTiO₃ containing MgO inclusions deformable under Spark Plasma Sintering », Scripta Mater. 110 (2016) 82.

²G.Philippot et al. « Local distortions in nanostructured ferroelectric ceramics through strain tuning » Adv. Elect. Mat. 1 (2015) 1500190.

Verres et vitrocéramiques transparentes à base d'oxyde de tellure élaborés par SPS

Morgane Dolhen¹, Anthony Bertrand¹, Julie Carreaud¹, Sébastien Chenu¹, Gaëlle Delaizir¹, Jean-René Duclère¹, Maggy Colas¹, Vincent Couderc², Philippe Thomas¹

¹ Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR7315 CNRS, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

² XLIM, UMR 6172 Faculté des Sciences et Techniques, 87060 Limoges Cedex, France

MOTS-CLES – Vitrocéramiques, Tellurites, Spark Plasma Sintering, Optique non-linéaire

Pour la première fois, des verres et des vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure ont été réalisés à l'aide d'une technique non conventionnelle de frittage-cristallisation par SPS (Spark Plasma Sintering) afin d'outrepasser le problème de cristallisation surfacique. Tout d'abord, le verre de base de composition $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$ est obtenu suite à une trempe classique du mélange de précurseurs en fusion. Il est ensuite broyé et tamisé pour obtenir différentes populations de poudres de verre. Des pastilles de verres sont alors préfrittées à une température permettant d'initier la densification sans engendrer de cristallisation. Enfin, les échantillons sont placés dans une matrice en graphite et traités par SPS, en appliquant les conditions adaptées de température et de pression. Il est important de noter que l'étape de préfrittage est cruciale car elle permet de fortement diminuer la contamination du carbone provenant de l'environnement graphitique du SPS.

Les diverses propriétés physico-chimiques de ces verres et vitrocéramiques élaborés par SPS ont systématiquement été comparées à celles mesurées pour le verre classiquement obtenu par melt-quenching. En particulier, les données structurales, collectées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, montrent qu'elles semblent identiques pour les verres frittés par SPS. Dans le cas des vitrocéramiques ; des clichés de microscopie électronique à balayage et des cartographies Raman confirment le caractère amorphe du cœur des grains et la cristallisation de la phase non-centrosymétrique $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ aux joints de grains, ce qui implique une dissémination des cristaux dans tout le volume, ce qui est idéal pour la génération de seconde harmonique (SHG). Enfin, les verres SPS présentent une forte transparence, ce qui laisse suggérer que la porosité résiduelle occupe une infime fraction volumique ; alors que pour les vitrocéramiques, la transmission optique chute drastiquement du fait d'une forte diffusion de la lumière aux joints de grains, en partie due au caractère dendritique de la cristallisation. En outre, d'autres paramètres sont encore à l'étude afin d'améliorer les propriétés optiques dans le but de retrouver la transparence du verre de base.

Alliages à haute entropie architecturés : mise en place d'une méthode d'élaboration par broyage et frittage SPS

Pierre-André GOUJON¹, Judith MONNIER¹, Loïc PERRIERE¹, Benjamin VILLEROY¹, Mathilde LAURENT-BROCQ¹

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

MOTS-CLES : alliages à haute entropie ; architecturation multi-échelle ; broyage

Découverts en 2004 [1], les alliages à haute entropie (AHE) peuvent former une solution solide multi-composant [2] et ainsi présenter une combinaison entre résistance mécanique et ductilité très prometteuse [3]. Néanmoins, pour certaines applications particulièrement exigeantes, leur résistance mécanique reste insuffisante. En nous inspirant des matériaux naturels, nous proposons d'élaborer des alliages à haute entropie présentant une microstructure architecturée et donc un durcissement multi-échelle. Pour cela, on ajoutera à la solution solide caractéristique des AHE des nanocristallites et, à l'échelle micrométrique, des fluctuations de composition (FIGURE 1). Un procédé en 3 étapes, basé sur la métallurgie des poudres, est proposé : (1) fusion par induction, (2) broyage puis (3) frittage SPS. L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions d'élaboration permettant d'obtenir la microstructure recherchée. Différentes conditions de broyage (type de broyeur, durée et intensité du broyage) et de frittage SPS (nature du moule, cycle de pression et de température) ont été testées. Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés afin de déterminer en particulier le niveau de densification, l'évolution de la taille des cristallites et la formation éventuelle de phases secondaires. Enfin, une première évaluation des propriétés mécaniques sera présentée.

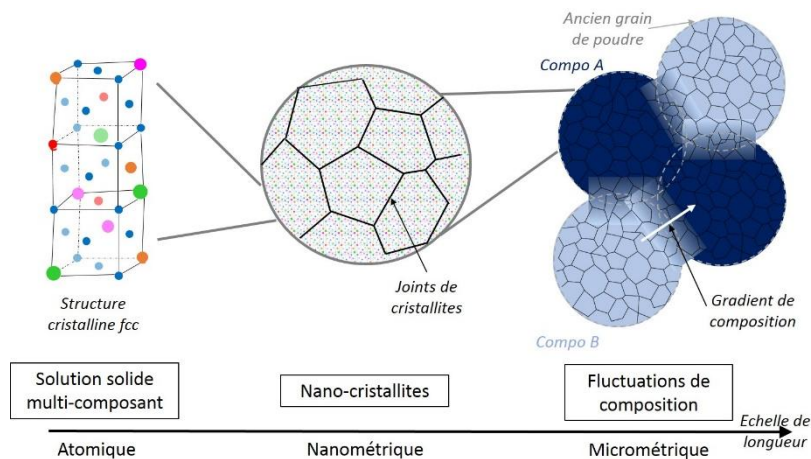


FIGURE 2 : Schéma de la microstructure visée pour former des alliages à haute entropie architecturés

Références

- [1] Yeh, J.W., et al., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*. Advanced Engineering Materials, **2004**. 6 (5): p. 299-303.
- [2] Laurent-Brocq, M., et al., *Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy*. Acta Materialia, **2015**. 88 (0): p. 355-365.
- [3] Gludovatz, B., et al., *A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications*. Science, **2014**. 345 (6201): p. 1153-1158.

Alliages Ni-W élaborés par Frittage Flash : microstructures et propriétés mécaniques

T. Sadat, D. Tingaud, D. Faurie, G. Dirras

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

MOTS-CLES – Alliages Ni-W, Frittage Flash, microstructure, essais de traction, EBSD, DRX

L'élaboration de matériaux présentant à la fois une haute résistance mécanique et une ductilité suffisante pour permettre leur mise en œuvre passe notamment par l'optimisation des microstructures. Une des approches pour allier ces propriétés mécaniques antagonistes consiste à élaborer des matériaux ayant une structure composite, combinant une phase dure et une phase ductile dans des proportions parfaitement maîtrisées. Dans ce contexte, des alliages innovants associant deux structures cristallines : nickel (Ni), cubique face centré (phase ductile) et le tungstène (W), cubique centré (phase dure) avec des fractions massiques de W allant de 0 à 65% ont été élaborés par métallurgie des poudres¹. Les microstructures des échantillons denses (>99.5%) obtenus par Frittage Flash ont été caractérisées par DRX et EBSD. Du fait des spécificités du frittage flash, l'élaboration se fait sur des temps suffisamment courts pour interdire la formation des phases intermétalliques de type Ni_xW_y mais pas pour empêcher la phase cfc de s'enrichir en W, donnant lieu à la formation d'une solution solide $Ni(W)$. Sollicités en traction, les matériaux élaborés voient leur résistance mécanique croître au détriment de leur ductilité avec le taux initial de W. Le meilleur compromis est atteint pour un taux initial de 30% en W où la limite élastique fait plus que doubler par rapport à un nickel élaboré dans des conditions similaires (220/470MPa) tout en conservant un allongement à rupture de plus de 25%.

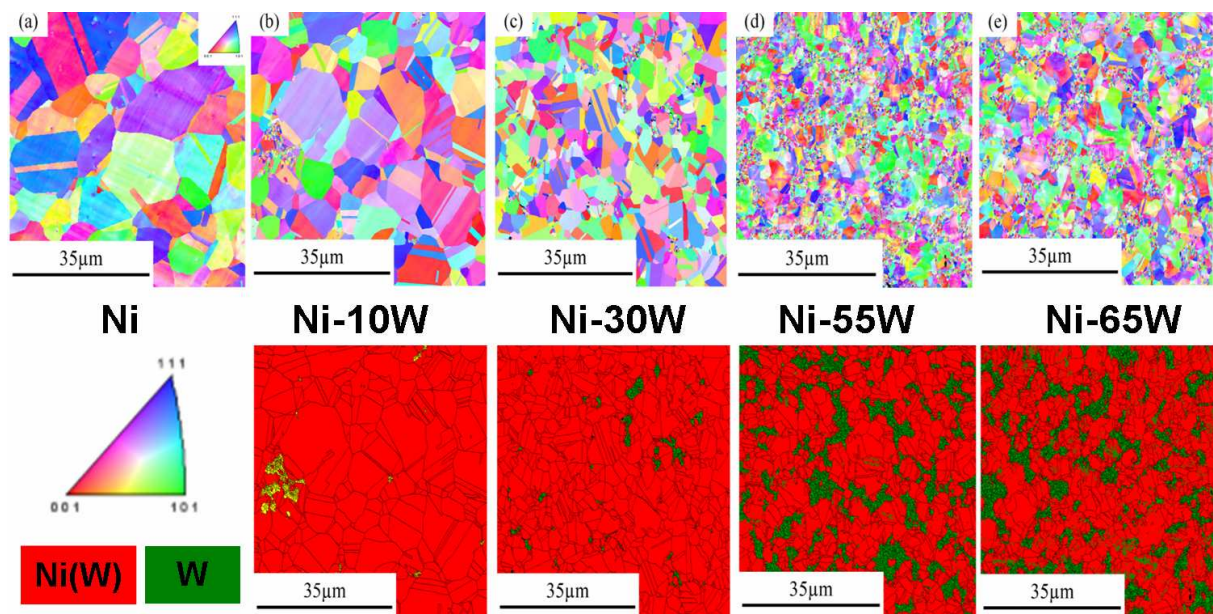


FIGURE 1 - Analyses EBSD : figures de pole inverse (en haut) et cartographies de phases (en bas, solution solide $Ni(W)$ en rouge, W en vert) pour différents alliages $Ni-x\%W$ ($x=0-65\%$)

¹T. Sadat et al., "Bulk Ni-W alloys with a composite-like microstructure processed by spark plasma sintering: Microstructure and mechanical properties" Materials and Design vol. 89, p.1181–1190 (2016)

Spark Plasma Sintering of pure titanium reinforced with carbides

^{1,2}Glenda MOTSI, ¹Sophie GUILLEMET-FRITSCH, ²Mxolisi SHONGWE,

³Peter A. OLUBAMBI, ¹Claude ESTOURNES

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

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

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

KEYWORDS: Pure titanium, carbides, spark plasma sintering, microstructure, mechanical properties

Titanium and its alloys are well-known throughout engineering applications for their combined properties of high specific strength, low density, biocompatibility and relatively good corrosion resistance. Due to their high cost of production by the Kroll's process, these types of materials are extensively used in high added value industries such as the aerospace and biomedical applications. As a result of their attractive properties for other engineering applications such as the automotive industry, focus has been on components production by powder metallurgy techniques which can be relatively inexpensive. Moreover, their mechanical properties can be enhanced by reinforcing with carbides for optimum performance in such applications. In the present work spark plasma sintering technique is employed to sinter pure titanium powders and titanium reinforced with carbides, the effect of sintering parameters on the microstructure, relative density and mechanical properties are thoroughly investigated. The sintering for pure titanium was performed at a constant dwell time of 3 minutes at varying temperature and pressure in the range of 550-900°C (800°C-1100°C for reinforced titanium) and 25-75MPa in vacuum atmosphere respectively, producing pellets 8mm in diameter. Full densification of the pellets with high Vickers hardness values of 340HV and 262HV was obtained at pressure of 25MPa at 800°C and 900°C for Ti(1) and Ti(2) respectively. Different microstructure evolution with respect to increasing temperature was observed in the sintered material. The results were discussed in terms of correlating relative density, Vickers hardness, microstructure and interstitial elements. They indicated that good properties can be obtained at very low temperature and pressure at short period of sintering.

Résumés du vendredi après-midi

***Ouverture vers d'autres techniques de mise en
forme des poudres : HIP, frittage laser***

EXCALIBURE: Un centre d'Excellence en Métallurgie des Poudres en Bourgogne Franche-Comté

L. Minier^{1,2}, JP. Chateau-Cornu², N. Richard³, F. Debleds⁴, F. Bernard².

1. Welience Pôle Frittage, SATT GE – 64 rue de Sully - 21000 Dijon.
2. ICB - UMR 6303 CNRS /UBFC – 9 Av. A. Savary BP 47870 - 21078 Dijon.
3. Nuclear Valley – Média Pôle, 1 Av. de Verdun BP 60190 - 71105 Chalon-sur-Saône.
4. Ecosphere – Parc d'activités Coriolis TGV, Rue Evariste Gallois - 71210 Torcy.

L'Université de Bourgogne, associée à au Pôle de compétitivité Nuclear Valley et à l'agence de développement économique Ecosphere, ont créé un centre d'excellence en métallurgie en Bourgogne Franche-Comté pour la semi-industrialisation de gros composants en céramique ou métallique pour répondre aux besoins industriels. Ce centre géré par l'association EXCALIBURE auquel est adossée la plateforme EXCALIBURE de l'Université de Bourgogne sera multi-sectoriel et servira toutes les industries comme l'aéronautique, nucléaire, Oil & Gaz et de la Défense. Face à l'importance de l'investissement d'une CIC (compression isostatique à chaud) pour lever les verrous technologiques et industriels, en particulier, ceux qui sont liés à la maîtrise des lois d'échelle, le projet est composé de deux phases en relation directe avec la dimension des échantillons à produire par CIC. Le premier, situé dans le nouveau bâtiment appelé Institut Marey - Maison de la Métallurgie à Dijon est déjà opérationnel avec la mise à disposition de trois presses à chaud : deux machines SPS (Spark frittage plasma) et une CIC (diamètre de 200 mm) pour couvrir les niveaux de TRL allant de 1 à 4. Il réalisera toutes les étapes allant de la recherche fondamentale (choix de poudres, choix de processus, simulations, prototypage, contrôle et faisabilité) jusqu'à la fabrication de composants prototypes dans le but de démontrer la faisabilité technique et économique du produit final. Le deuxième concerne l'investissement d'une machine de plus grande dimension (CIC 600 mm), elle sera implantée au sein d'un nouveau bâtiment au Creusot afin de préparer l'industrialisation de pièces (TRL 3 à 7) par la technologie. Plusieurs exemples de réalisation seront décrits dans cette présentation

Spark Plasma Sintering (SPS) and hot pressing (HP) of TiAl-based MAX phases for high temperature applications: processing comparison

Kseniia Piven^a, Aurélie Jankowiak^b and Gilles Hug^a

^aLEM, UMR 104, ONERA-CNRS, France

^bDMAS, ONERA, Châtillon, France

Mots-Clés : MAX phases, $\text{Ti}_2\text{Al}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{C}$ solid solutions; $\text{Ti}_{2-y}\text{Mo}_y\text{AlC}$, $\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{AlC}$; Spark plasma sintering, hot pressing.

Among the new materials evaluated to improve the performance of turbo machines, the so-called “MAX phases” have recently received increased interest. With the combined merits of both metals and ceramics properties, including good electrical and thermal conductivity, ready machinability, exceptional damage tolerance, light weight, high rigidity, etc, the ternary layered MAX compounds have attracted much attention in aeronautical industry [1]. Previous work at ONERA includes theoretical calculation of the properties of Ti-Al-C, Cr-Al-C and V-Al-C ternary systems and phases due to their good resistance to oxidation at different temperature ranges (500°C to 1100°C). Recent works on $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ composites have shown its efficiency in intermediate temperatures (range 700°C to 800°C). Then, such kind of composites can be used for high temperature protection of TiAl-based alloys in this range of temperature.

First aim of this thesis is the optimization of composition of Ti_2AlC MAX phases to improve oxidation resistance by forming a protective layer of alumina. In this context, the substitution of elements on both Ti and Al sites has been proposed to improve oxidation resistance. Experimental processing of $\text{Ti}_2\text{Al}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{C}$, $\text{Ti}_{2-y}\text{Mo}_y\text{AlC}$ and $\text{Ti}_{2-y}\text{Nb}_y\text{AlC}$ solid solutions, at different Al/Si, Ti/Nb and Ti/Mo ratios (with $x, y = 0.25; 0.5; 0.75$) has been performed. Here we present comparison of the synthesis and consolidation of the proposed MAX phases by relatively novel spark plasma sintering (SPS) and reactive hot pressing (HP) in a temperature range from 1200°C to 1400°C. Microstructure morphology and composition are widely studied by various characterization techniques, including EDS, XRD and SEM. Present general results indicate that Ti/Si(Mo, Nb)/TiC is the most appropriate powder mixture and Al is a good aid for the synthesis and formation of MAX phases by SPS. Solid solutions were obtained, however much work should be done to clarify the synthesis mechanism in the view of increasing the purity of the MAX phases.

Références

1. M. Barsoum, MAX phases : properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley and Sons, 2013.

Hydro-/Solvothermal Sintering : an innovative low temperature sintering process for the densification of ceramics

Graziella GOGGIO, Arnaud NDAYISHIMIYE, Mythili PRAKASAM,
Alain LARGETEAU

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

MOTS-CLES : Hydrothermal/solvothermal sintering, ceramics, consolidation of multimaterials

The mastery of sintering processes is a key for the development of new, high performance ceramics or multimaterial assemblies. Intense international research has led to the development of numerous sintering techniques to promote densification at temperatures as low as possible. However high temperatures are still required by these processes, which may create several technological barriers: (i) sintering processes should be energy- and cost-efficient to ensure the feasibility of industrial scalability, (ii) the use of initial nanoparticles helps to reduced sintering temperatures but often favors microstructures with overly coarse grains, which is detrimental to densification, (iii) materials that are metastable or that decompose at low temperature are difficult to sinter with such processes and (iv) co-sintering of multimaterials is hindered by differences in thermodynamical, physical and/or chemical compatibilities between the components.

For these reasons, there is an indisputable interest to develop low temperature (below 500°C), efficient sintering process (> 95% of compactness). Hydrothermal (or solvothermal in case of non aqueous solvent) sintering is a powerful technology that surmounts the aforementioned barriers. It has been developed since 4 years in ICMCB. Here, the solvent also acts as a mass transport media, and certainly enhances creep at the solid/solid interface to promote densification activated by dissolution/precipitation phenomena at the solid/liquid interface. Thus this process promotes surface chemistry phenomena in solution to overcome standard technological limitations.

We will propose a description of the process and perform a comparison with Cold Sintering Process developed by Randall *et al.* from Pennsylvania State University.[1,2] We will then evidence, on the basis of preliminary results, why hydro-/solvothermal sintering is suitable to densify metastable materials, materials with mild temperature decomposition, porous ceramics, nanomaterials without coarsening or to bond different materials.[1]

[1] A.Ndayishimiye, A. Largeteau, S. Mornet, M. Duttine, M.A. Dourges, T. Hérisson de Beauvoir, G. Goglio, *publication under preparation (submission planned for June 2017)* ; G. Goglio , A. Largeteau, A. Ndayishimiye, M. Prakasam, *patent under deposition (23 mai 2017)* ; G. Goglio, A. Ndayishimiye, A. Largeteau, S. Mornet, FIMPART, Bordeaux Juillet 2017 (invited talk) ; A.Ndayishimiye, T. Hérisson de Beauvoir, A. Largeteau, S. Mornet, G. Goglio, ICACC'16 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (USA) (2016) January 25-29 (poster)

[2] J. Guo, H. Guo, A. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **55** (2016) 11457 ; H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *ACS Nano* (2016) DOI: 10.1021/acsnano.6b03800 ; A. Baker, H. Guo, J. Guo, C.A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* (2016) DOI: 10.1111/jace.14467

Echauffements locaux, électroplasticité et électromigration dans des systèmes métalliques étudiés par frittage flash

Zofia TRZASKA¹, Jean-Philippe MONCHOUX¹, Christophe COLLARD¹, Lise DURAND¹, Alain COURET¹, Guillaume BONNEFONT², Gilbert FANTOZZI²

1.CEMES-CNRS UPR 8011, Toulouse

2. MATEIS INSA Lyon, Villeurbanne

MOTS-CLES – Electroplasticité ; Electromigration ; FIB ; MET ; Modélisation par éléments finis.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'influence des pulses de courant intenses du SPS sur la cinétique de densification de matériaux métalliques conducteurs. Nous avons ainsi étudié, sur le plan fondamental, l'influence du courant sur la plasticité et la diffusion. Ces investigations ont reposé sur des observations à l'échelle microscopique de poudres de TiAl en cours de frittage, et sur des expériences de diffusion dans le couple AgZn. La cinétique de densification a été comparée avec celle obtenue par une technique sans courant, le pressage à chaud (HP). La modélisation par éléments finis a montré une intensification d'un facteur 100 de la densité de courant aux contacts entre particules. L'influence de ces très forts courants locaux, notamment en termes de production locale de chaleur par effet Joule, a été examinée. Puis, des extractions de lames minces de microscopie électronique en transmission (MET) par faisceau d'ions focalisé (FIB) aux jonctions entre particules de poudre (Fig. 1), où le courant est le plus intense, a permis de caractériser très finement les mécanismes microscopiques de plasticité mis en jeu (mouvement de dislocations et de mâcles, recristallisation) en présence du courant. La cinétique de densification en présence du courant du SPS ($\approx 100 \text{ A/cm}^2$) a ensuite été comparée avec celle obtenue sans courant par HP. Les paramètres d'activation (exposant de contrainte, énergie d'activation) ont été déterminés dans les deux techniques. A l'aide de ces paramètres, la cinétique de densification anisotherme (100°C/min) du SPS a été reproduite avec précision. Enfin, des montages spéciaux ont permis d'augmenter artificiellement le courant du SPS (au-delà de 1000 A/cm^2), pour étudier l'électromigration dans le couple Ag-Zn, connu pour être sensible à cet effet. Les cinétiques de diffusion ont été étudiées à plusieurs températures, pour des temps courts (quelques minutes), représentatifs des durées typiques du SPS, et pour des durées plus longues (jusqu'à 4 heures), pour exacerber l'effet du courant.

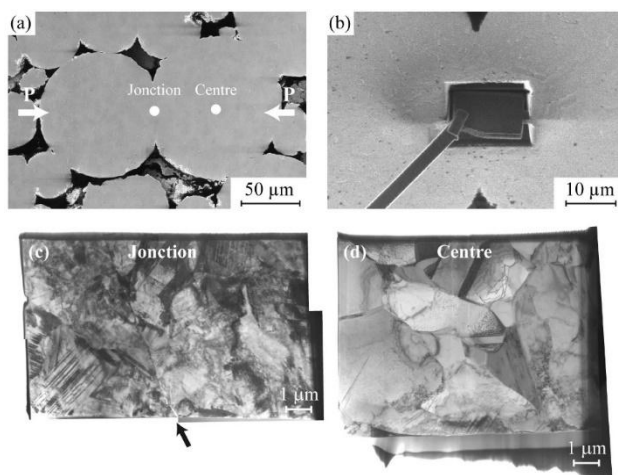


Fig. 1. (a) Jonction entre deux particules de TiAl. (b) Extraction d'une lame de MET par FIB. (c-d) Images par MET de lames FIB d'une jonction (flèche). Noter la forte concentration de défauts dans la jonction, et leur absence au centre.

Etude du frittage flash de céramiques thermoélectriques $\text{CaMnO}_3/\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ Comparaison des techniques de frittage micro-ondes/SPS

Damien BREGIROUX, Alexandre BAHEZRE, Léopold HALLOPEAU, Christel LABERTY-ROBERT

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris.

MOTS-CLES – Céramiques thermoélectriques, frittage, SPS, Micro-ondes

Actuellement, les matériaux céramiques nanostructurés connaissent un fort engouement dans des domaines d'applications variés, puisqu'ils permettent de mettre au point des dispositifs présentant des propriétés fortement améliorées. Dans le cas de la thermoélectricité (conversion d'un gradient de température en courant électrique et *vice versa*), il a été démontré que l'introduction de nanostructures au sein du matériau permet d'augmenter significativement le facteur de mérite thermoélectrique en réduisant la conductivité thermique tout en maintenant une conductivité électrique suffisante [1].

Obtenir des céramiques nanostructurées consistent avant tout à limiter au maximum la croissance granulaire pendant le traitement thermique de frittage. Pour cela, les techniques de frittage flash comme le frittage SPS et le frittage micro-onde (MW) s'avèrent extrêmement utiles. Ces deux méthodes diffèrent cependant sur de nombreux points : contrairement au frittage MW, le SPS implique l'application d'une charge uniaxiale et l'environnement carbone est réducteur. Par conséquent, les microstructures et les propriétés peuvent être très différentes selon que l'échantillon est fritté par SPS ou par MW.

L'objectif de ce travail est de comparer les microstructures (taille de grains, texturation...) et les propriétés structurales et thermoélectriques (conductivité électrique et thermique, coefficient Seebeck...) de céramiques de la famille des manganites de calcium $\text{Dy}:\text{CaMnO}_3$ et $\text{Dy}:\text{Ca}_2\text{MnO}_4$.

Références

[1]. D. L. Medlin et al. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14, 2009, 226

Effet comparatif du CIP sur l'élaboration par SPS de Ni mono- et bi-modal

P. Langlois, D. Tingaud, G. Dirras

LSPM Villetaneuse | CNRS, Université Paris 13, Université Sorbonne Paris Cité

L'une des approches visant à allier hautes résistance mécanique et ductilité consiste à conserver ou introduire une fraction de grains de taille micrométrique dans une matrice ultrafine, ces grains étant plus à même d'accommoder la déformation plastique. Ce type de microstructure peut être obtenu par une croissance hétérogène du grain suite à une déformation plastique sévère^{1,2} ou, de manière plus contrôlée, en adaptant les procédés de métallurgie des poudres^{3,4}. Dans le présent travail, des échantillons de nickel ont été élaborés dans des conditions identiques de frittage flash (SPS) afin de mettre comparativement en évidence l'effet du précompactage isostatique à froid (CIP)⁵, les microstructures considérées étant soit monomodales (poudres initiales de granulométrie micrométrique ou ultrafine), soit bimodales (fractions volumiques contrôlées). En termes de caractérisation microstructurale par microscopie électronique (EBSD), les échantillons précompactés par CIP présentent par exemple une meilleure distribution des composants et des densités élevées de joints de grains à grand angle (HAGB), de type $\Sigma 3$ essentiellement, comprenant des macles cohérentes (cf. Fig. 1). En termes de propriétés mécaniques, les comportements sont également distincts, les échantillons élaborés à partir de mélanges avec une fraction de grains ultrafins de 40 % et précompactés par CIP présentant par exemple une résistance mécanique légèrement réduite mais un important gain en ductilité.

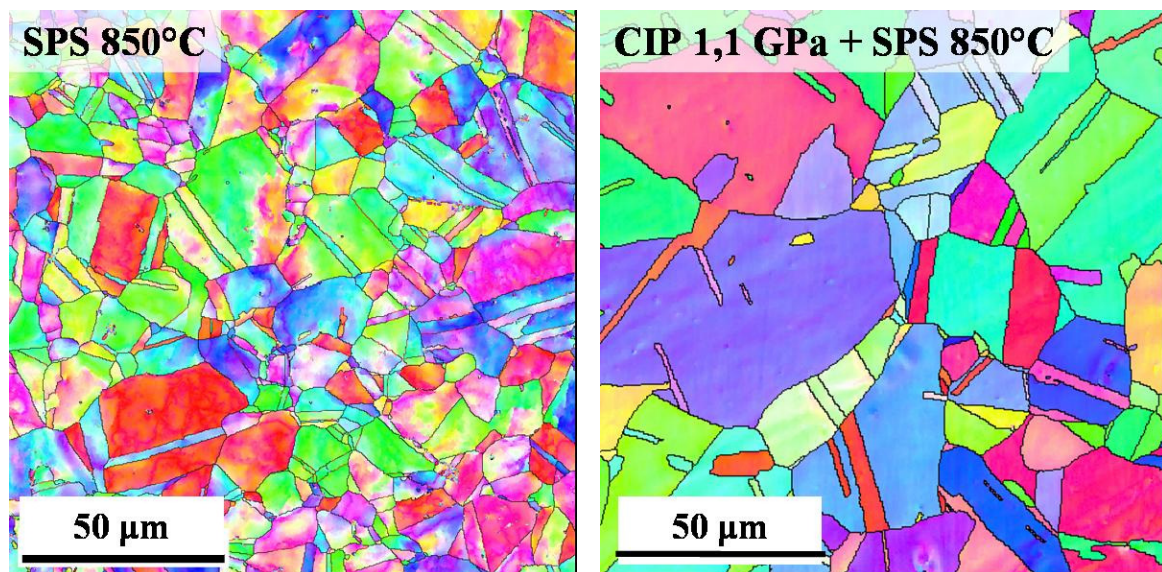


Figure 1 : Images EBSD d'échantillons élaborés à partir de poudres micrométriques par SPS (à gauche) et CIP+SPS (à droite).

¹Y.M. Wang, E. Ma, Acta Mater 52 (2004) 1699-709

²O. Ertorer et al., Scripta Mater 60 (2009) 586-589

³G. Dirras et al., Mater Sci Eng A 527 (2010) 1206-1214

⁴T. Sekiguchi et al., Mater Trans 51 (2010) 39-45

⁵P. Langlois et al., J Phys Conf Ser 240 (2010) 012016