

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 17

Sommaire

- [17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs](#) (n=60)
- [Index des auteurs](#)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

CI-17-84

Membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-84

P.M. Geffroy ¹, M. Reichmann ², E. Blond ³, N. Richet ⁴, T. Chartier ¹.

¹SPCTS, CNRS - Limoges (France), ²ADEME, SPCTS, CNRS - Limoges (France), ³PRISME - Orléans (France), ⁴Air Liquide - Jouy-En-Josas (France).

Les membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène suscitent aujourd'hui un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles pour la production de Syngas (fig.1), ou encore pour le procédé d'oxycombustion. La conduction mixte (ionique et électronique) du matériau constituant la membrane se traduit par une semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane sous l'action d'un gradient de pression partielle d'oxygène qui permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie sans circuit électrique extérieur.

Les études menées au laboratoire commun SPCTS-Air Liquide permettent de mieux cerner la nature des mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane à l'aide d'un dispositif de caractérisation original [1,2]. Ces travaux montrent clairement que le flux d'oxygène est souvent limité par les cinétiques d'échange avec l'oxygène à la surface de la membrane et non par les mécanismes de diffusion en volume de l'oxygène à travers la membrane. Ces travaux permettent également d'établir des relations entre microstructure et performances du matériau. Il est alors possible d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur les cinétiques d'échange à la surface de la membrane et donc le flux d'oxygène en modifiant uniquement la microstructure du matériau de membrane.

La meilleure compréhension des mécanismes limitant le flux d'oxygène à travers la membrane conduit à une nouvelle définition du problème lié au choix des matériaux et de l'architecture de membrane.

[1] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, C. Steil, E. Blond, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, J. Electrochem. Soc., 160 (1) (2013) F1-F9.

[2] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, J. Electrochem. Soc., 158 (8) (2011) 1-9.

CM-17-98

Spinelle MgAl₂O₄ transparent obtenu par SPS

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-98

G. Bonnefont ¹, N. Brach ¹, G. Fantozzi ¹, V. Garnier ¹, M. Ariane ², F. Bernard ², S. Le Gallet ², L. Minier ², G. Servin ³, F. Barthelemy ⁴.

¹Mateis - INSA de Lyon - Villeurbanne (France), ²Université de Bourgogne - Dijon (France), ³Sceram - Champagne Au Mont D'or (France), ⁴DGA - Bourges (France).

Le spinelle MgAl₂O₄ est considéré comme l'une des céramiques les plus prometteuses pour l'élaboration de matériaux transparents. Il présente des qualités optiques remarquables, une grande dureté pour une faible densité, ainsi qu'un coût d'élaboration maîtrisé. Les applications sont relativement variées : vitrages blindés, verres de montres, lentilles de lasers de puissance...

Cependant, la transparence du spinelle ne s'acquiert pas sans difficultés. Celle-ci nécessite un contrôle minutieux de la microstructure et requiert une densification du matériau proche de sa densité théorique (>99.9%). Pour ce faire, des procédés de frittage sous contrainte sont utilisés, de type HP / HIP (Hot Pressing et Hot Isostatic Pressing). Des premiers essais de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ont également montré des résultats intéressants sur des disques de petites dimensions (jusqu'à Ø=30mm et e=1.5mm).

L'intérêt d'utiliser la technique SPS plutôt que HP / HIP est en premier lieu d'ordre économique (coût et productivité). On note aussi un gain potentiel en propriétés mécaniques par un grossissement de grains plus limité. Mais des problèmes liés à ce mode de frittage compliquent l'obtention de la transparence : forts gradients de température et de contrainte au cours de la densification, contamination du spinelle par le carbone de l'outillage, coloration des échantillons...

L'objet du travail présenté consiste en l'élaboration de disques de spinelle par SPS de dimensions supérieures à ce qui se fait actuellement (soit jusqu'à Ø=80mm et

e=7mm) dans le but de valider ou non l'application de ce procédé pour la réalisation de pièces destinées à la protection balistique.

Une attention particulière sera portée à la préservation d'une microstructure fine du matériau ($<1\mu\text{m}$) en vue d'accéder à des niveaux de dureté supérieurs. Un cycle SPS adapté au spinelle sera donc présenté ainsi que les conséquences sur la transparence des problèmes inhérents à la technique (gradients thermiques, coloration...).

Les principales pertes en transparence s'expliquent par une absorbance élevée (teinte grisâtre et/ou jaunâtre des échantillons), le problème de contamination du spinelle par le carbone sera discuté. Deux solutions ont donc été étudiées : l'application de barrières de diffusion et le dopage au fluorure de lithium. Ce dernier point soulève à lui seul de nombreuses problématiques quant à son action, son mode d'introduction et son impact sur la transparence et la microstructure du matériau.

AF-17-103

Fabrication directe par laser de composite à matrice titane

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-103

S. Pouzet ¹, P. Peyre ¹, O. Castelneau ¹, C. Gorny ¹, C. Colin ².

¹Laboratoire PIMM-UMR 8006- Arts&Métiers Paritech - Paris (France), ²Centre des Matériaux - CNRS UMR 7633 MINES-ParisTech - Evry (France).

Les composites à matrice titane (CMTi) sont des matériaux attractifs pour des applications aéronautiques, en raison de leurs propriétés mécaniques à haute température, couplé à leur faible densité. La difficulté d'usiner ces matériaux rend le procédé de fabrication directe par laser (FDL) intéressant pour la fabrication de pièces complexes en trois dimensions.

Cette étude part initialement de deux poudres aux granulométries différentes, le TA6V et le B4C. La projection de ces deux poudres entraîne la création d'un matériau composite formé in-situ de renfort TiB et TiC dans une matrice de TA6V.

Des murs ont été fabriqués pour optimiser la paramétrie et les différents procédés de préparation de poudre afin d'obtenir des microstructures homogènes.

L'étude microstructurale a quant à elle été réalisée sur des coupes transversales et longitudinales des murs, par observation optique, électronique et par diffraction des rayons X.

Des essais complémentaires de FDL utilisant un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 3% B4C) avec une granulométrie de l'ordre de 25 à 45 µm a provoqué la dissolution complète des particules de B4C. Lesquelles forment un réseau de renforts complexe distribué de façon homogène dans la matrice. Il a également été montré que l'ajout de particules de TiB et TiC dans le bain liquide de titane a un rôle tensioactif caractérisé par une amélioration de l'état de surface des murs de CMTi.

CI-17-109

Développement et application industrielle du frittage flash de poudres métalliques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-109

A. Bonhomme ¹, E. Brisson ², P. Rogeon ², E. Feulvarch ³, P. Calves ⁴.

¹Schneider Electric Partner - Grenoble (France), ²LIMATB UBS - Lorient (France), ³LTDS ENISE - Saint Etienne (France), ⁴CETIM - Saint Etienne (France).

Schneider Electric produit industriellement des matériaux composites à matrice argent, appelés « contacts électriques » en vue de les intégrer dans des produits destinés à couper des courants de forte puissance. Les poudres composites constitutives des contacts électriques sont réalisées par des méthodes classiques de métallurgie de poudres, telles que la granulation ou la mécanosynthèse puis sont ensuite comprimées avant d'être frittées et assemblées sur leurs supports par des méthodes de frittage flash, grâce au passage d'un fort courant à travers les pièces.

Afin d'améliorer la compréhension de ce procédé industriel et de proposer des innovations, Schneider Electric a lancé avec 2 autres partenaires industriels (CETIM, SCT) et 4 universités ou écoles d'ingénieurs (universités de Toulouse, Limoges, Bretagne Sud et l'ENISE), le projet « IMPULSE ». Celui-ci a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche et s'est déroulé de 2010 à 2014. Il a pour but de développer un modèle numérique de frittage assemblage en vue d'accélérer le développement de nouveaux outillages et d'innovations.

Dans ce cadre, le consortium a réalisé des essais instrumentés de frittage et de frittage-assemblage par Spark Plasma Sintering (ou courants pulsés) disposant de 12 observables mesurées à haute fréquence : 6 mesures de température placées tout le long de la chaîne conduire, (dont 1 implanté au cœur de la pastille non frittée), 3 différences de potentiel, ainsi que des mesures d'effort, de courant et de déplacement grâce à un extensomètre.

Il a en parallèle développé numériquement et implémenté le modèle de Norton-Green, dans une nouvelle librairie du logiciel Sysweld. Il a ensuite créé un modèle Electro-Thermo-Mécano-Métallurgique (ETMM) en couplage fort pour reproduire un procédé de frittage-assemblage par courants pulsés. Des essais de caractérisation des propriétés physiques et des paramètres de la loi de comportement mécanique ainsi que des mesures de résistances de contact électriques et thermique ont été menés pour compléter la base de données du modèle. Les résultats obtenus grâce à ce modèle ont été enfin validés par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur machine SPS.

Les essais de valorisation industrielle des résultats seront en outre présentés ici.

CM-17-138

Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés électriques de varistances ZnO à fort champ de seuil

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-138

D. Choron ¹, S. Marinel ², S. Beudet-Savignat ¹, F. Guillet ¹.

¹CEA DAM, Le Ripault - Monts (France), ²CRISMAT - Caen (France).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de différents paramètres d'élaboration sur les propriétés électriques de varistances constituées d'oxyde de zinc (ZnO) dopé au Co et au Mn par co-précipitation et calcination. Afin d'obtenir un effet varistance, de l'oxyde de bismuth est ajouté par précipitation et calcination d'un nitrate. Un ajout final d'oxalate de sodium est également réalisé.

Les poudres pressées sont frittées par frittage naturel ou par micro-ondes avec variation des paramètres suivants : ajout ou non du sodium, température et durée du palier, vitesse de montée en température et nature de l'atmosphère (air ou O₂).

Après frittage et usinage des céramiques, des analyses microstructurales, des mesures de densité et de deux paramètres électriques – le champ électrique de seuil, pour lequel le matériau passe d'isolant à conducteur, et le coefficient de non-linéarité, mesurant la rapidité de la transition entre ces deux états – sont effectuées.

Le procédé par chimie douce décrit permet d'obtenir une poudre plus fine présentant une plus grande pureté, une composition plus homogène et une réactivité au frittage plus importante que lors d'une préparation par mélange d'oxydes.

Pour tous les paramètres de synthèse étudiés, l'ajout de Na provoque le décalage de la vitesse maximale de retrait lors du frittage de 720 à 700 °C. Cet ajout permet également d'améliorer la tenue du matériau final aux impulsions électriques répétées.

Les teneurs en Co et Mn, ainsi que les temps de mûrissement en suspension aqueuse lors de la co-précipitation n'ont pas d'influence sur les caractéristiques

physico-chimiques des poudres ni sur les microstructures des céramiques frittées à 710 °C. Les compositions chimiques des échantillons correspondent aux compositions désirées. De plus, les temps de mûrissement n'ont pas d'influence sur les paramètres électriques.

En frittage naturel à basse température (710 °C), un palier de 16h est nécessaire pour atteindre une densité supérieure à 90 % de la densité théorique et le champ électrique de seuil présente des valeurs élevées de 3 à 5 kV/mm. L'augmentation de la teneur en Co et en Mn diminue légèrement le champ de seuil, mais n'influe pas sur le coefficient de non-linéarité.

CM-17-152

Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés diélectriques de nanocéramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-152

S. Dupuis, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Dans la course au développement de matériaux destinés à l'électronique, les condensateurs occupent une place primordiale. De nos jours, il devient crucial de préparer des matériaux diélectriques de taille et de masse réduite afin de les incorporer à de nombreux systèmes embarqués toujours plus petits, légers et puissants. Dans cette optique, nous avons préparé des nanocéramiques de titanate de baryum $BaTiO_3$ présentant des permittivités colossales [1]. Ces propriétés exceptionnelles ont été obtenues en optimisant chaque étape du procédé d'élaboration [2]. Nous avons démontré que l'origine de ces propriétés électriques étaient dues à différents mécanismes de polarisation tels que le hopping, la polarisation interfaciale et l'effet d'électrodes [3].

Afin d'obtenir des valeurs de pertes plus faibles, une partie du baryum a été remplacé par du strontium. Ainsi, en utilisant la même stratégie, des nanoparticules de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ont pu être synthétisées et densifiées par Spark Plasma Sintering. Afin de démontrer l'importance de la qualité de la poudre sur les propriétés finales des matériaux, nous avons également élaboré, à partir de différents mélanges de poudres de $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$, des nanocéramiques de type $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), par frittage flash réactif. Ainsi, des nanocéramiques à permittivité colossale et faibles pertes diélectriques ($\epsilon' \approx 10^5 - 10^6$ et $\tan \delta \approx 0,05$ à 1 kHz et température ambiante), ont pu être obtenues.

Nous présenterons ici les caractéristiques structurale et microstructurale des nanocéramiques obtenues. Leurs propriétés électriques seront discutées en fonction de la qualité de la poudre.

- [1] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching. *Adva. Mat.*, 20 (2008) 551-555.
- [2] C. Voisin, S. Guillemet, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han and J.C. Nino. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1-2, 2-12, (2013).
- [3] H. Han, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, C. Turner and J.C. Nino. *J. Appl. Phys.*, 113, 024102, (2013).

CM-17-180

Suivi in situ du frittage de nanosphères d'oxydes de lanthanides et d'actinides

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-180

G.I. Nkou Bouala ¹, R. Podor ¹, N. Clavier ¹, J. Lechelle ², N. Dacheux ¹.

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA Cadarache - Saint Paul Lès Durance (France).

Le frittage est un procédé qui permet d'obtenir un matériau cohésif à partir d'un compact pulvérulent sous l'effet d'un traitement thermique à haute température. Il est utilisé dans le cycle du combustible lors de l'élaboration des pastilles à combustibles nucléaires de type UOx et MOx (oxyde mixte U et Pu) utilisées dans les actuels réacteurs à eau pressurisée.

Lors du traitement thermique à haute température, trois étapes sont nécessaires à l'obtention d'un matériau cohésif : la formation de ponts entre les grains, l'élimination de la porosité ouverte puis celle de la porosité fermée.

La première étape du frittage est à l'heure actuelle peu étudiée de manière expérimentale, notamment à cause des difficultés que présente le suivi du frittage d'objets de taille submicrométrique. Les principales informations relatives à l'évolution du matériau durant cette étape ont ainsi été obtenues par modélisation de systèmes constitués généralement de 2 grains sphériques en contact.

Aujourd'hui, l'essor de la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale à haute température (MEBE-HT) permet d'observer des échantillons au cours d'un traitement thermique pouvant atteindre 1400°C. Cette étude se propose donc de réaliser les premières observations expérimentales de l'étape initiale du frittage à partir de grains d'oxydes de lanthanides et d'actinides de géométries contrôlées.

Dans un premier temps, la synthèse de poudres d'oxydes de lanthanides (CeO₂) et d'actinides (UO₂ et ThO₂) de morphologie sphérique a été réalisée afin d'étudier des systèmes similaires à ceux modélisés.

Par la suite, le MEBE à haute température a été utilisé comme outil d'investigation pour le suivi in situ de la première étape du frittage. Trois systèmes (figure1) ont alors été étudiés entre 900°C et 1100°C :

En premier lieu, un grain isolé qui permettra de suivre l'évolution du nombre de cristallites (domaines cohérents) dans une microbille puis de déterminer par exploitation des images MEBE l'énergie d'activation nécessaire à la croissance de ces cristallites.

Un système constitué de deux grains en contact qui permettra de suivre l'évolution de la taille du pont, de l'angle de contact entre les grains mais aussi d'identifier les mécanismes qui induisent cette étape du frittage.

Enfin, un système de trois grains en contact qui permettra de suivre, en plus des paramètres précédemment cités, l'élimination du pore présent entre les trois grains.

Cette étude permettra donc de déterminer des données expérimentales fondamentales et inédites, caractéristiques des processus se déroulant durant l'étape initiale du frittage.

CM-17-291

Consolidation et conversion de poudres par Infiltration Chimique en phase Vapeur Réactive

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-291

O. Ledain ¹, S. Jacques ², L. Maillé ¹.

¹Université de Bordeaux, LCTS, UMR 5801 - Pessac (France), ²CNRS, LCTS, UMR 5801 - Pessac (France).

Les voies d'élaboration classiques des composites à matrice céramique renforcés par des fibres longues tissées sont la voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration - CVI) et la voie semi-liquide ou liquide (Polymer Impregnation/Pyrolysis ou Melt Infiltration). La première permet d'obtenir avec des températures modérées des matrices en carbure de grande pureté, cependant les macropores ne sont pas comblés. La deuxième permet une mise en œuvre rapide mais les retraits volumiques des résines précéramiques ou les hautes températures utilisées et la moins bonne pureté finale sont des inconvénients. La voie barbotine permet d'obtenir facilement des composites crus constitués de poudre submicronique agglomérée mais la consolidation finale à cœur par CVI est très difficile en raison de la grande compacité de la poudre.

Dans ce travail, il est proposé pour cette dernière voie d'utiliser une variante à la CVI, appelée RCVI (CVI réactive), pour faciliter la consolidation à cœur de la poudre. En RCVI, le carbure CM est obtenu par réaction entre une poudre contenant le carbone C et le gaz qui apporte l'élément M mais pas l'élément C. La croissance du carbure se fait par consommation des particules de poudre initiales et ralentit avec l'épaisseur de la couche de carbure. Ce ralentissement permet une autorégulation du processus entre la périphérie et le cœur du cru et donc une meilleure homogénéité finale.

Le carbure choisi pour cette étude est TiC obtenu par réaction du mélange gazeux $H_2/TiCl_4$ sur une poudre de C. Le taux de conversion de la poudre de C en TiC par RCVI a été étudié en fonction du temps et de la profondeur dans l'échantillon pour différentes températures à partir d'observations au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés. La figure présente ainsi des micrographies d'une poudre ayant subi 40 h de RCVI à 50 μm (a) et 200 μm (b) de profondeur.

AF-17-347

Broyage par voie humide d'une poudre de cobalt dopée avec Cr₃C₂ en tant que liant dans les carbures cimentés

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-347

V.I. Stanciu, V. Vitry, F. Delaunois.

Université de Mons - Mons (Belgique).

Cet article étudie la possibilité de produire par broyage mécanique en milieu liquide une poudre de cobalt dopée avec du carbure de chrome prête à l'utilisation comme liant dans les carbures cimentés. Le rôle des inhibiteurs est la prévention de la croissance exagérée des particules de carbure de tungstène pendant le processus de frittage. Une revue de la littérature conduit à la conclusion que le carbure de chrome est un bon candidat en tant qu'inhibiteur, car il assure le meilleur rapport entre la dureté et la ténacité du carbure fritté.

La mécanosynthèse est une méthode qui permet la production de mélanges de composés insolubles à l'état solide. Le broyage sec engendre une agglomération de la poudre contre les parois de la jarre, ce qui rend le broyage inefficace. Pour éviter cela, le broyage a été réalisé en milieu liquide (dans l'eau distillée).

Diverses quantités (1%, 5%, 10% et 20% en poids) de carbure de chrome (Cr₃C₂) ont été mélangées à du cobalt et le mélange a été broyé dans un broyeur planétaire à billes Fritsch Pulverisette 7 Premium line. Les échantillons obtenus ont été comparés à un lot de cobalt pur, broyé dans les mêmes conditions, servant de référence. Les conditions de broyage suivantes ont été utilisées: rotation des jarres à 600 rpm, séquence de broyage: 5 minutes de broyage puis de 5 minutes de refroidissement, balles de broyage de 10 mm de diamètre et bols de broyage en WC-Co, durée de broyage maximale 24h, ratio billes de broyage/poudre :4 :1. Des échantillons ont été prélevés toutes les deux heures. Ils ont été analysés pour étudier l'évolution de la taille des particules et la dispersion des carbures de chrome dans la matrice de cobalt, en utilisant les méthodes suivantes: microscopie optique, microscopie électronique à balayage (SEM), granulométrie laser et diffraction de rayons X.

Bibliographie sélective

SURYANARAYANA C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46 (2001), pages 1-184.

MANNESON, Karin, BORGH, Ida, BORGSTAM, Annika, ÅGREN, J., *Abnormal grain growth in cemented carbides — Experiments and simulations*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 29, Issue 4, July 2011, pages 488-494.

SUN, Lan, YANG, Tian'en, JIA, Chengchang, XIONG, Ji, *VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 29, Issue 2, March 2011, pages 147-152.

AF-17-372

Elaboration par frittage flash (SPS) d'un composite oxyde/oxyde à base de BaAl₂Si₂O₈

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-372

R. Billard, A. Allemand, Y. Lepetitcorps.

LCTS - Pessac (France).

Le secteur de l'aéronautique a besoin de matériaux réfractaires et résistants à l'oxydation à de hautes températures comprises entre 1200 et 1700 °C, notamment pour les chambres de combustion, les moteurs à turbines, les protections d'antennes, les nez de fusées et pour servir d'isolant thermique. Le BaAl₂Si₂O₈ (BAS) correspond partiellement à ses critères [1][2].

Le BAS est habituellement synthétisé par les voies classiques de céramiques. Des poudres de BaCO₃, SiO₂ et Al₂O₃ constituent les précurseurs de départ. La formation du BAS, est réalisée en deux étapes : (1) La poudre de BaCO₃ est mélangée à la poudre de SiO₂ pour former un silicate de baryum à 1150°C pendant 4h. (2) Ce silicate est ensuite mélangé à l'alumine pour former le BAS à 1200°C pendant 6h. Le BAS obtenu est sous la forme hexagonale métastable. La faible réactivité du système conduit à la persistance des produits initiaux ou intermédiaires. L'augmentation des durées et/ou des températures de traitements peuvent être une solution pour achever la réaction de formation du BAS. Cependant la structure hexagonale métastable pourrait se transformer partiellement en monoclinique stable.

Une nouvelle voie plus innovante alliant une autre source alumineuse permet, grâce au frittage par SPS, de réaliser la synthèse du BAS en une seule étape. Cette nouvelle synthèse sera présentée en détail. La technique de SPS se révèle alors efficace pour réduire le temps de traitement, réduire le taux de résidus et densifier le matériau.

Après l'obtention du BAS, il peut être mélangé à un renfort (ici des fibres courtes d'alumine) et traité par SPS pour obtenir un composite. Un brevet a déjà été déposé

sur ce procédé [3]. Les premiers essais semblent aussi indiquer que le composite peut être réalisé dans la même étape que la synthèse du BAS.

Des essais de montée rapide à très haute température (2200°C/min jusque 1700°C) ont prouvé que le BAS est capable de maintenir son intégrité pour cette sollicitation extrême.

[1] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Synthesis of Hexacelsian Barium Aluminosilicate by a Solid-State Process », J. Am. Ceram. Soc., vol. 83, no 12, p. 2907–2912, 2000.

[2] I. G. Talmy et D. A. Haught, « Celsian-based (BaO·Al₂O₃·SiO₂) ceramics as candidates for radomes », NASA Conf. Publ., 1990, vol. 3097, p. 239-250.

[3] A. ALLEMAND, Y. LEPETITCORPS et R. BILLARD, « Matériaux composites à matrice aluminosilicate de baryum "BAS" renforcée par des renforts oxydes de métal, et son procédé de préparation », S52383 FR.

AF-17-467

Composites nanotube de carbone-cuivre : poudres, consolidation par SPS, microstructure et propriétés mécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-467

C. Arnaud ¹, C. Guiderdoni ², G. Chevallier ³, C. Estournès ³, D. Monceau ⁴, D. Mesguich ², A. Weibel ², A. Peigney ², F. Lecouturier ⁵, C. Laurent ².

¹CIRIMAT/LNCMI - Toulouse (France), ²CIRIMAT/UPS - Toulouse (France),
³CIRIMAT/PNF2 - Toulouse (France), ⁴CIRIMAT/INPT - Toulouse (France),
⁵LNCMI - Toulouse (France).

Le cuivre est l'un des métaux les plus largement utilisés pour ses propriétés électriques et thermiques mais sa résistance mécanique peu élevée limite son utilisation dans les applications structurales. Une exigence accrue dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, le spatial, le bâtiment, le transport d'énergie, a permis le développement de matériaux comme les alliages ou les composites. Les nanotubes de carbone (NTC) présentent une haute conductivité électrique et des propriétés mécaniques exceptionnelles et constituent un renfort prometteur (1). Les composites NTC-Cu ont des propriétés tribologiques intéressantes (2, 3).

Des poudres nanocomposites NTC-Cu sont élaborées puis consolidées par frittage flash (spark plasma sintering, SPS). La microstructure des poudres et composites denses est étudiée principalement par microscopie électronique. L'influence de la présence des NTC sur la densification sera discutée. Les résultats sur la microdureté et les propriétés mécaniques en traction seront présentés et comparés à ceux obtenus sur le cuivre pur. Un des paramètres étudiés est le nombre de parois des NTC.

1. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review. *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 41-64.
2. Ch. Guiderdoni, C. Estournès, A. Peigney, A. Weibel, V. Turq, Ch. Laurent, The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties, *Carbon* 49 (2011) 4535-4543.
3. Ch. Guiderdoni, E. Pavlenko, V. Turq, A. Weibel, P. Puech, C. Estournès, A. Peigney, W. Bacsa, Ch. Laurent, The preparation of Cu-matrix composites containing carbon nanotubes with a different number of walls and their hardness, friction and wear properties, *Carbon* 58 (2013) 185-197.

CM-17-468

Défauts de frittage: ce que les simulations discrètes peuvent apporter

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-468

Z. Yan ¹, C.L. Martin ¹, O. Guillon ², D. Bouvard ¹.

¹SIMaP Univ. Grenoble Alpes CNRS - Grenoble (France), ²Forschungszentrum Jülich GmbH - Jülich (Allemagne).

Cet exposé présente les progrès récents réalisés sur les simulations discrètes du frittage de poudres. Les simulations basées sur la méthode des éléments discrets (DEM) prennent explicitement en compte les particules et leurs interactions. La méthode offre un outil puissant pour étudier les liens entre la microstructure, à l'échelle des particules, et le comportement au frittage. L'apparition de nouveaux contacts et/ou la disparition d'autres y est naturellement incluse et il est possible de prendre en compte le frittage contraint. Ceci permet de simuler des conditions plus réalistes de frittage par rapport à des méthodes type éléments finis qui opèrent à une échelle plus grande. Dans cette contribution nous présentons des simulations sur l'évolution des défauts de frittage et étudions les conditions qui conduisent un défaut à dégénérer en fissure. Nous montrons qu'il est possible de simuler des composites contenant des inclusions élastiques. Pour ces mélanges, l'effet retardant des inclusions est étudié en fonction de leur fraction volumique, de leur taille et de leur homogénéité.

La DEM est ensuite appliquée au cas concret du frittage d'un condensateur céramique multicouche (MLCC, Figure). Les simulations permettent de comprendre l'origine de la formation des défauts dans la couche métallique (électrode), en relation avec l'empilement à vert de la poudre. Les effets de différents paramètres matériaux (épaisseur des couches, taille des poudres, homogénéité de l'empilement, ajout d'inclusions) sont simulés. L'effet de la vitesse de chauffe est aussi démontré. Les simulations permettent de proposer des voies d'optimisation. Elles sont mises en corrélation avec des observations de tomographie X.

Figure : Microstructure numérique utilisée pour la simulation discrète du frittage d'un multicouche. Multicouche initial (a) et électrode frittée avec discontinuités.

AF-17-472

Observations en radio in-situ et en nanotomographie du frittage de multicouches

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-472

Z. Yan ¹, O. Guillon ², C.L. Martin ¹, D. Bouvard ³.

¹SIMaP Univ. Grenoble Alpes CNRS - Grenoble (France), ²Forschungszentrum Jülich GmbH - Jülich (Allemagne), ³SIMaP Univ. Grenoble Alpes - Grenoble (France).

Les condensateurs multicouches en céramique (MultilayerCeramicCapacitors, MLCCs) sont des composants passifs clés de l'électronique moderne. Les MLCCs sont constitués d'une alternance d'électrodes métalliques et de couches diélectriques de céramique. Un certain nombre de défauts tels que fissures, délaminations et discontinuités, peuvent survenir dans la fabrication des MLCCs ultraminces. La caractérisation de ces défauts et la compréhension de leur formation sont essentielles pour accompagner la diminution progressive de l'épaisseur de ces couches (1 μm) demandée par l'industrie.

Ce travail présente des observations du frittage des MLCCs à l'échelle nanométrique. Le couplage d'un microscope électronique à balayage à un faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) a permis la reconstruction en volume d'échantillons MLCC à vert et frittés ($5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, Ni/BaTiO₃). Des observations en nanotomographie X (Argon National Laboratory) ont aussi permis des observations avec une résolution spatiale comprise entre 10 et 50 nm. Ces tomographies 3D de la microstructure montrent que les discontinuités de l'électrode finale sont liées à des hétérogénéités initiales dans les couches d'électrodes. La radiographie in-situ aux rayons X pendant le frittage (température de maintien à 1200°C) d'un volume représentatif d'électrode au palladium (+baryum-néodyme-titanate) confirme bien que les discontinuités dans l'électrode proviennent de l'hétérogénéité initiale de la poudre et apparaissent très tôt lors du frittage.

Figure : Observation en radiographie in-situ aux rayons X de l'évolution de la microstructure d'un multicouche lors de son frittage.

CM-17-605

Frittage par micro-ondes de pièces de grandes dimensions de Al₂O₃

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-605

A. Thuault ¹, R. Heuguet ¹, P. Lambert ², S. Saunier ², D. Goeuriot ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²Ecole des Mines - Saint-Etienne (France).

Résumé

L'alumine Al₂O₃, couramment utilisée pour de nombreuses applications thermiques et structurales, est un matériau dont le frittage par micro-ondes a déjà été étudié [1].

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité du changement d'échelle du procédé de frittage par micro-ondes. En effet, le frittage par micro-ondes en cavité monomode à 2,45 GHz permet la densification de pièces dont les dimensions à cru ne peuvent excéder 40 mm. Ainsi, afin de procéder au frittage de pièces de dimensions plus importantes (de l'ordre de 70 mm de diamètre), deux procédés ont été considérés :

Le frittage par micro-ondes en cavité monomode à 915 MHz (cavité présentant un volume utile de 9,23 L).

Le frittage par micro-ondes en cavité multimode à 2,45 GHz (cavité présentant un volume utile de 88,75 L).

Il apparaît que ces deux procédés permettent de densifier des pièces de grandes dimensions avec succès [2]. Ainsi, il est possible d'obtenir des pièces densifiées à 99,6%, opalescentes, pour des temps de traitement thermique relativement courts, par exemple de l'ordre de 140 minutes.

Les pièces frittées ont ensuite été caractérisées au niveau microstructural (taille de grains) ainsi qu'au niveau mécanique (dureté). Les particularités liées à chaque procédé seront ainsi exposées (chauffage volumique ou hybride). L'homogénéité de

ces propriétés sur l'ensemble des pièces sera vérifiée. En outre, elles seront comparées à celles obtenues pour des pièces frittées en cavité monomode à 2,45 GHz.

Références

[1] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, et A. Badev, « Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no 12, p. 3728–3736, 2013.

[2] A. Thuault, E. Savary, J. Bazin, et S. Marinel, « Microwave sintering of large size pieces with complex shape », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no 2, p. 470-476, févr. 2014.

AF-17-611

Simulation numérique du frittage par micro-ondes de Al₂O₃ en cavité monomode

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-611

A. Thuault ¹, A. Burr ², D. Bouvard ², R. Heuguet ¹, J. Croquesel ², C.P. Carry ², J.M. Chaix ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²SIMAP - Grenoble (France).

Résumé

L'utilisation courante de l'alumine Al₂O₃ pour de nombreuses applications thermiques et structurales conduit à l'optimisation de ses propriétés mécaniques. Une voie est l'obtention de microstructures fines en utilisant des procédés de frittage assistés par champ comme le frittage par micro-ondes. La simulation numérique de ce procédé a été entreprise en vue de mieux le comprendre et de l'optimiser.

Dans un premier temps, la distribution du champ électrique au sein d'une cavité monomode a été analysée. L'influence de la géométrie de la cavité, notamment la présence de cheminées ainsi que leurs dimensions, a été étudiée [1]. Puis, il a été possible de calculer le champ électrique et la puissance dissipée au sein de l'échantillon en fonction de la position du piston court-circuit pour plusieurs valeurs de permittivité diélectrique. Le couplage de cette simulation électromagnétique avec une analyse thermique a ensuite permis d'estimer la température au sein de l'échantillon.

En outre, l'implémentation d'une loi de comportement visqueuse dans un module d'analyse mécanique a permis d'accéder en chaque instant à la distribution de la densité relative au sein de l'échantillon lors d'un cycle thermique donné.

Enfin, l'influence des propriétés diélectriques et de la conductivité électrique du suscepteur, utilisé pour initier le chauffage par micro-ondes sur le frittage de l'alumine a été étudiée [2].

Références

[1] D. Bouvard, S. Charmond, C.P. Carry, "Finite element modelling of microwave sintering", *Advances in Sintering Science and Technology, Ceramic Transactions*, Vol. 209, pp. 173-180, Wiley (2010)

[2] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, et A. Badev, « Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no 12, p. 3728–3736, 2013.

AF-17-631

Elaboration de céramiques de spinelle à haute transparence pour les fenêtres sous fortes contraintes thermomécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-631

J. Petit, L. Lallemand, S. Lalanne, M.H. Ritti, S. Landais.

Onera - Chatillon (France).

Les céramiques polycristallines transparentes sont généralement présentées comme une alternative aux polymères, aux verres ou aux monocristaux pour les applications extrêmes telles que les fenêtres aérospatiales, les armures, les lasers de puissance, ... L'intérêt grandissant pour ces matériaux est dû à leur résistance thermomécanique élevée même à très haute température, leur transparence du visible à l'infrarouge et la possibilité d'en faire des pièces de formes complexes. Néanmoins, obtenir une forte transmission optique requiert un contrôle précis de la composition mais surtout de la microstructure pour limiter toute source de diffusion telles que les inclusions ou les porosités. Toutes les étapes du procédé sont importantes.

Ce travail présente le procédé d'élaboration de ces céramiques depuis la mise en forme des crus par filtration de suspension jusqu'au frittage sous pression isostatique (HIP) en passant par l'étape très importante du séchage de cru pour garantir l'intégrité de la pièce et le frittage naturel pour fermer la porosité. Nous avons obtenus des hublots de 75 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur (voir figure) avec une excellente transmission optique. Des caractérisations seront également présentées.

La prochaine étape sera de réaliser des pièces de forme intègres avec la même qualité. L'obtention de céramiques transparentes avec de l'alumine est également en cours d'étude.

AF-17-650

Technologie SPS appliquée aux composites polymère/métal

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-650

M. Schwertz ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, A. Carrado ², M.F. Vallat ³, M. Nardin ³.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ³IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

L'allègement des matériaux métalliques de structure a suscité un intérêt considérable ces dernières années. L'une des solutions envisagées est le recours à des composites polymère/métal. Ces composites combinent en effet les propriétés mécaniques du métal et la faible densité du polymère. L'originalité de cette étude est d'appliquer la voie « métallurgie des poudres (MdP) » pour l'élaboration de tels composites.

Parmi les techniques issues de la MdP, la technologie Spark Plasma Sintering (SPS), combinant l'application d'une pression uniaxiale et d'un chauffage par effet Joule a été retenue. Les principaux avantages de cette méthode, en comparaison avec les procédés conventionnels comme le frittage naturel ou le pressage à chaud, sont les larges gammes de pressions et vitesses de montée en température applicables, permettant un contrôle fin de la microstructure des matériaux frittés. De plus, cette technique a été récemment mise en avant pour son potentiel dans la réalisation d'assemblage de matériaux dissimilaires, et plus particulièrement, pour l'élaboration de systèmes multicouches [1-3].

Le but de cette étude est le développement par frittage SPS de composites polymère/métal, présentant des propriétés mécaniques comparables au métal seul utilisé. L'utilisation de polymères thermostables comme le polyimide (PI) ou le polyétheréthercétone (PEEK), associés avec l'aluminium (Al) a été considérée, les propriétés thermiques et mécaniques de ces polymères étant en accord avec les besoins pour des matériaux de structure. Deux types de composites polymère/métal ont été envisagés puis évalués, i) multicouches, ii) matrice polymère renforcée par des particules métalliques. Une attention particulière a été portée aux

caractérisations structurales et mécaniques des interfaces des composites dans le but de mieux comprendre les mécanismes et phénomènes à l'origine de l'adhésion.

[1] M. Omori, in: B. Ilshner, N. Cherradi (Eds.) 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Switzerland, 1994, pp. 667-671.

[2] M. Omori, A. Okubo, G.H. Kang, T. Hirai, Preparation and properties of polyimide/Cu functionally graded material, in: S. Ichiro, M. Yoshinari (Eds.) Functionally Graded Materials 1996, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, pp. 767-772.

[3] M. Tokita, Advances in Science and Technology, 63 (2010) 322-331.

AF-17-672

Caractérisation du frittage micro-ondes de composites Al₂O₃/ZrO₂ : Influence de la zircone, étude dilatométrique et propriétés mécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-672

C. Meunier, D. Goeuriot, S. Saunier.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne - St Etienne (France).

L'utilisation d'un champ électromagnétique pour le frittage de céramiques permet d'obtenir un gain énergétique intéressant et des temps de traitement beaucoup plus rapides qu'un procédé conventionnel. Il est cependant dépendant des propriétés diélectriques des matériaux. Dans le cas de composites alumine-zircone, la zircone va coupler préférentiellement sous champs micro-ondes, créant ainsi un chauffage interne du matériau [1]. Ceci peut avoir des conséquences sur la microstructure obtenue (plus fine et homogène) et sur les propriétés mécaniques des composites.

L'objectif de cette étude est de vérifier que les mécanismes de renforcement des composites sont similaires en frittage micro-ondes et conventionnel. Pour cela, nous avons travaillé avec différents composites ZTA contenant des teneurs en zircone de 0, 3, 10 et 40%vol., pour lesquels un cycle thermique a été optimisé afin d'obtenir des matériaux denses (taux de densification supérieurs à 96%).

Par une analyse dilatométrique comparative en frittage conventionnel et micro-ondes (à l'aide d'une caméra CCD), nous avons montré l'effet de l'ajout de zircone sur la densification par micro-ondes des composites. Par ailleurs, la mesure des gradients thermiques réalisée à différents stades du frittage a mis en évidence la présence d'un chauffage volumique et le rôle de susceptible interne de la zircone.

De plus, les propriétés mécaniques des matériaux denses ont été déterminées par les mesures de dureté et de ténacité évaluées par indentation [2]. Les résultats obtenus ont été corrélés avec une étude microstructurale des tailles de grains sur les échantillons denses. L'étude a ainsi montrée l'obtention de valeurs optimales de

dureté et de ténacité sur des composites à 10% vol., ainsi qu'un effet de limitation de la taille de grains par la zirconie. Ceci met en avant un mécanisme de renforcement de l'alumine par la zirconie.

Références.

[1] J.Lasri, P.D. Ramesh, L.Schächter, "Energy conversion during microwave sintering of a multiphase ceramic surrounded by a susceptor", J Am Ceram Soc, 2000, 83, p1465-68.

[2] K.M. Liang, G.Orange, G.Fantozzi, "Evaluation of fracture toughness of ceramics materials", Journal of Materials Science 25, 1990, 207-214.

Etude réalisée dans le cadre du projet ANR Fournace, ANR -11-BS08-014

CM-17-677

Synthèse par frittage flash d'un acier austénitique inoxydable 316L et caractérisation de ses propriétés fonctionnelles

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-677

C. Keller ¹, K. Tabalaiev ¹, G. Marnier ¹, I. Hervas ², J. Noudem ³, E. Hug ⁴, B. Radiguet ⁵, X. Sauvage ⁵.

¹Groupe de Physique des matériaux - Saint-Etienne Du Rouvray (France),

²Laboratoire CRISMAT - Caen (France), ³LUSAC - Cherbourg (France),

⁴CRISMAT - Cherbourg (France), ⁵Université de Rouen - Rouen (France).

Depuis la mise en évidence de la dépendance à la taille de grains des propriétés mécaniques des matériaux métalliques dans les années 1950, la réduction de ce paramètre microstructural constitue une voie d'amélioration du comportement mécanique. Ainsi, l'objectif est aujourd'hui de synthétiser des matériaux métalliques à grains ultrafins de résistance mécanique accrue afin d'alléger les structures et de réduire la consommation en matières premières.

Parmi les techniques de synthèse de ces matériaux à grains ultrafins, le frittage flash (ou SPS) est une voie prometteuse. Cette technique, utilisée pour les matériaux céramiques, permet de consolider des poudres par l'application d'une pression mécanique et d'un courant électrique de haute intensité, le tout à haute température. L'avantage de cette technique réside dans les temps de synthèse généralement inférieurs à la dizaine de minutes, réduisant la croissance des grains au cours du procédé. Pour les matériaux métalliques, cette technique a été utilisée pour synthétiser des alliages à base de fer, d'aluminium ou de nickel [1-3]. Néanmoins, les propriétés fonctionnelles de ces matériaux n'ont pas été systématiquement caractérisées, ne permettant pas de valider la synthèse par SPS pour l'obtention de matériaux métalliques.

L'objectif de ce travail est de synthétiser par SPS des échantillons d'aciers austénitiques inoxydables 316L à grains ultra-fins à l'aide de deux tailles de poudres initiales, l'une micrométrique et la seconde nanométrique. Les caractéristiques microstructurales (porosité, taille de grains, texture cristallographique et proportion de joints de mâcles) ainsi que propriétés mécaniques et les propriétés de corrosion les sont étudiées en fonction des paramètres de synthèse et du diamètre initial de poudre. Ces propriétés fonctionnelles sont ensuite systématiquement comparées à celles obtenues pour un échantillon à taille de grains conventionnelle obtenu par coulée.

Suivant les paramètres de synthèse, le SPS permet d'obtenir des échantillons à grains ultrafins à microstructure homogène et isotrope aux propriétés fonctionnelles améliorées validant ainsi cette méthode pour la synthèse de matériaux métalliques.

[1] G. Dirras, *et. al.* Mat. Sci. Eng. A526 (2009) 201

[2] HW. Ni *et. al.* J. Iron and Steel Res. Int. 15 (2008) 73

[3] S. Libardi *et. al.* , La metallurgia italiana, (2009)

AF-17-694

Plateforme technologique de synthèse de nanomatériaux par procédés hybrides laser et plasma

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-694

A. Quinsac, Y. Leconte, D. Porterat, O. Sublemontier, A. Habert, N. Herlin, C. Reynaud, F. Schuster.

CEA - Gif Sur Yvette (France).

Dans le domaine des nanosciences pour l'énergie, les télécommunications, la défense, les transports, l'environnement ou encore la santé, le besoin de disposer d'outils de production aptes à fournir des quantités de nanomatériaux industriellement représentatives devient crucial. Dans ce cadre, la problématique de la sécurité vis-à-vis des nanoparticules et des procédés qui les fabriquent revêt une importance particulière. Pour ces raisons, le développement de plateformes sécurisées permettant l'élaboration à grande échelle de nanomatériaux à la demande fait l'objet d'un intérêt majeur à travers le monde.

Dans ce contexte, les procédés en phase gaz présentent de nombreux avantages pour la production de nanopoudres à l'échelle pilote : fonctionnement en flux continu, haute pureté, contrôle des caractéristiques des particules (taille, composition, phase cristalline), grande variété de compositions, possibilité de contrôle du procédé en temps réel (diagnostics in situ)... Parmi ces procédés, la synthèse par plasma inductif (ICP) et par pyrolyse laser (PL) permettent de combiner ces avantages. C'est pourquoi le CEA, en collaboration avec l'Université d'Orléans et la société Cilas, a décidé de monter la plateforme Nanosynthèse, un outil technologique permettant de disposer dans un même réacteur des procédés à haut potentiel ICP et PL pour le développement de matériaux innovants. Tous types de précurseurs peuvent ainsi être utilisés (gaz, liquides, solides) afin de permettre l'élaboration de toutes les classes de matériaux céramiques ou métalliques. Au-delà de la synthèse de nanopoudres, des systèmes cœur-coquilles peuvent également être obtenus (synthèse directe, enrobage, traitement de surface). Des traitements de sphéroïdisation ou de purification peuvent également être envisagés.

La sécurité vis-à-vis des nanoparticules sera traitée selon deux approches : d'une

part via la conception des procédés en eux-mêmes impliquant un maximum d'intégration (nanosafe-by-design), d'autre part par la mise en place de procédures adaptées et d'un environnement de travail assurant à la fois l'absence d'exposition des opérateurs et l'impossibilité de dissémination dans l'environnement en cas de relargage accidentel de nanoparticules (filtration, équipements individuels, contrôle de l'atmosphère en temps réel).

Les équipements de la plateforme ont été financés par le FEDER, la région Centre, le conseil général du Loiret, la ville et l'agglomération d'Orléans et le CEA.

AF-17-730

Procédé d'agglomération et de recyclage en compactés de poudres de bauxites

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-730

O. Desplat, E. Serris, P. Grosseau.

Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne - Saint Etienne (France).

La bauxite, minerai utilisé dans le monde par les industries d'isolation, les industries chimiques ou encore pour la fabrication de carbonate de calcium pour les ciments techniques, est essentiellement utilisée sous forme de bloc. On assiste depuis quelques années, à une raréfaction de cette matière première sous cette forme et sa manipulation conduit souvent à des déchets sous forme de poussières. L'objectif de ces travaux est de créer une nouvelle filière de recyclage de fines particules minérales pour pouvoir réutiliser cette matière première en remplacement de ressources naturelles qui s'épuisent.

Ces produits sont mis en forme sous forme de bloc par compression directe. La bauxite est mélangée à du ciment et de l'eau puis introduite dans une matrice pour ensuite subir un cycle de compression. Le bloc obtenu est ensuite stocké dans des conditions bien définies pour obtenir une hydratation du ciment maîtrisée. Le bloc ainsi obtenu doit répondre à des spécifications bien précises en termes de densité, de porosité et de résistance mécanique.

L'outil principal utilisé pour caractériser les blocs est la micro tomographie par rayons X, qui est non destructive et permet d'observer au cœur même du bloc le comportement des grains et l'homogénéité en densité dans tout le volume. Les propriétés importantes des blocs telles que la porosité ou la distribution de taille des pores sont alors caractérisées grâce à l'analyse d'image des clichés de tomographie et la porosimétrie à intrusion de mercure. Cette étude de l'évolution des paramètres texturaux des blocs de bauxite doit permettre de comprendre et d'appréhender les phénomènes se déroulant pendant l'étape de compression. Il en suivra une optimisation des paramètres de compression et de mélange pour obtenir des blocs possédant les propriétés souhaitées.

CM-17-735

Propriétés mécaniques, thermiques et électriques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-735

B. Lanfant¹, Y. Leconte¹, G. Bonnefont², V. Garnier², S. Le Gallet², M. Pinault¹, Y. Jorand², M. Mayne-Lhermite¹, N. Herlin¹, F. Bernard², G. Fantozzi².

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²INSA - Lyon (France).

Le carbure de silicium, grâce à sa légèreté, son caractère réfractaire, sa tolérance à l'oxydation et sa faible absorption des neutrons, constitue un candidat intéressant pour des applications comme l'aéronautique ou le nucléaire du futur. Cependant, son comportement fragile est un inconvénient majeur qu'il convient de dépasser pour ces applications. La réduction de la taille des grains à une échelle nanométrique pourrait contribuer à améliorer son comportement mécanique pour être utilisé sous forme monolithique, en tant que revêtement ou bien encore en tant que matrice dans un composite.

Dans ce contexte, le projet ANR Silicarbitube s'intéresse à l'élaboration et à l'étude des propriétés mécaniques, thermiques et électriques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Le projet a notamment pour objectif de déterminer l'apport de la nanostructuration aux propriétés mécaniques de SiC, et d'observer l'effet de renfort mécanique potentiel des nanotubes ainsi que leur influence sur les propriétés thermiques et électriques du composite obtenu.

Afin d'élaborer les échantillons nécessaires à cette étude, des nanopoudres de SiC de taille et de composition chimique contrôlées ont été synthétisées par pyrolyse laser, et des nanotubes de carbone de grande pureté ont été synthétisés par CVD catalytique. Après différentes étapes de dispersion et de mélange, ces nanomatériaux sont mis en forme et densifiés par frittage SPS afin de contrôler la croissance des grains durant la densification. Différentes nuances d'échantillons ont

été préparées, différents notamment par le taux de renfort en nanotubes (0 à 5%*m*).

Après avoir discuté des relations entre les paramètres SPS et la composition des crus vis-à-vis de la densification et du grossissement des grains, nous présenterons les propriétés mécaniques (dureté, ténacité) de la matrice et des composites, ainsi que l'influence de la présence des nanotubes sur les propriétés thermiques et électriques. Pendant le frittage, un comportement singulier est observé en comparant des échantillons contenant des nanotubes à des échantillons identiques où les nanotubes ont été remplacés par une masse équivalente de carbone libre. Du point de vue propriétés, si les nanotubes modifient profondément la résistivité électrique et le comportement mécanique du matériau lors de l'indentation, leur influence sur la conductivité thermique reste modérée.

CM-17-740

L'assemblage par la technologie FAST : une solution à développer

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-740

F. Naimi ¹, M. Ariane ¹, L. Minier ¹, J.C. Niepce ², F. Bernard ¹.

¹LICB - Welience - Dijon, ²LICB - Dijon.

La technologie FAST (Field Assisted Sintering Technology) est essentiellement connue sous l'appellation SPS (Spark Plasma Sintering). L'idée de consolider des matériaux métalliques par des procédés de décharges électriques a été proposée dans les années 30. Ce procédé est similaire aux méthodes conventionnelles de pressage à chaud puisque les poudres sont soumises tout au long du frittage à une charge uniaxiale. En revanche, au lieu d'utiliser une source externe de chaleur, le chauffage est assuré par le passage d'un courant de forte intensité à travers les pistons et la matrice en graphite, voire à travers l'échantillon dans le cas de matériaux conducteurs. Cependant, sans qu'il soit aujourd'hui clairement expliqué, l'avantage essentiel du procédé FAST réside dans des temps de frittage très courts, quelques secondes à quelques minutes. Il est communément signalé, par ailleurs, des températures de frittage plus basses. Le procédé FAST autorise ainsi la possibilité de fabriquer des matériaux présentant des performances exceptionnelles comme celles associées (i) à l'élaboration de nanomatériaux denses par une limitation de la croissance des grains (ii) à la fabrication de pièces à gradients de toutes sortes et (iii) à la possibilité de réaliser des assemblages sans apport de matière.

Cette potentialité qu'est l'assemblage sans apport de matière révèle deux aptitudes :

- d'une part, elle permet d'assembler ; elle peut donc être une alternative, dans certaines circonstances, à toutes les autres méthodes d'assemblage,

- d'autre part, elle peut être une solution alternative au frittage, en une seule passe, de certaines pièces.

Ces travaux sont consacrés à cette problématique en se limitant volontairement aux cas de métaux ou d'alliages métalliques même si, a priori, des assemblages de tous

types de matériaux peuvent être envisagés. L'objectif étant de maîtriser les aspects technologiques pour aller vers la réalisation d'assemblages de bonne qualité et de mettre en évidence les paramètres à maîtriser pour conduire à un assemblage, par SPS, performants pour aboutir à des approches novatrices, d'une part, pour réaliser un changement d'échelle lors d'un assemblage bimétallique voire d'aller à la réalisation de formes complexes et, d'autre part, pour évaluer une autre possibilité offerte par la technologie SPS comme les assemblages bimétalliques coaxiaux sans apport de matière.

AF-17-756

Chauffage par micro-ondes du mélange d'oxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-756

N. Peillon, S. Saunier, D. Goeuriot.

Ecole Nationale Supérieure des Mines - Saint-Etienne (France).

Cette étude s'inscrit dans le cadre du frittage de poudres céramiques par chauffage micro-ondes. Cette source de chauffage a pour avantage sa rapidité et sa faible demande énergétique en comparaison des techniques conventionnelles. Le frittage micro-ondes des oxydes simples et de mélanges d'oxydes fait l'objet de travaux actuellement [1, 2]. Ce travail présente un aspect nouveau, par l'étude de la réaction entre deux oxydes réfractaires donnant lieu à la formation d'un composé mixte : ZnAl_2O_4 . L'objectif est d'apprécier l'effet du chauffage micro-ondes sur cette réaction.

Un mélange compacté de poudres d'alumine (150nm) et d'oxyde de zinc (220nm) est chauffé à 1350°C dans un four micro-ondes multimode avec suivi dilatométrique sans contact [3]. A titre de comparaison, le même essai est effectué dans un four conventionnel équipé d'un dilatomètre par contact (SETARAM). Deux phénomènes sont observés : un gonflement entre 880°C et 1120°C et à plus haute température un retrait lié à la densification. L'interruption du traitement à 1120°C, permet de mettre en évidence, par diffraction de RX, la phase ZnAl_2O_4 de type spinelle avec disparition des deux précurseurs. La microstructure observée en MEB montre une porosité élevée mais surtout une taille de grains plus faible que ceux initialement introduits. Un effet micro-ondes favorable est mis en évidence par une diminution de la température de réaction environ 40°C. Un gradient de température positif est constaté à 900°C : le centre de la pastille est plus chaud que la périphérie. A 1120°C et 1320°C, les précurseurs ont disparu au profit de ZnAl_2O_4 , le gradient est inversé : preuve que cette phase spinelle ne réagit pas avec les micro-ondes.

L'avantage de la source micro-ondes sur la réaction de formation du spinelle est observé, mais cette phase est difficilement densifiable. L'étude en frittage micro-ondes sous pression uniaxiale est en cours, l'objectif est d'obtenir un réarrangement des grains de ZnAl_2O_4 pendant sa formation et peut-être ainsi permettre la densification du matériau.

- [1] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, D. Goeuriot, *Scripta Materialia* 69(2013) 331-333.
- [2] A. Thuault, E. Savary, J. Bazin, S. Marinel, *Journal of Materials Processing Technology* 214(2014) 470–476.
- [3] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, *Ceramics International* 39(2013) 3269–3277.
- Etude réalisée dans le cadre du projet ANR F_{urnace}, ANR -11-BS08-014

CM-17-792

Consolidation par Spark Plasma Sintering de polymères à hautes performances : le polyimide et le polyétheréthercétone

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-792

M. Schwertz ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, A. Carrado ², M.F. Vallat ³, M. Nardin ³.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ³IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

Parmi les polymères hautes-performances, le polyimide (PI) et le polyétheréthercétone (PEEK) ont été largement étudiés, leur intérêt étant suscité par leur stabilité thermo-oxydative ou encore leurs propriétés mécaniques [1, 2]. Ces polymères sont utilisés en tant que matériaux composites notamment dans l'aéronautique [1, 2]. Cependant, leur mise en forme par les procédés conventionnels d'élaboration des polymères n'est pas aisée car elles nécessitent des hautes températures de traitement, une faible viscosité et une fusion complète du polymère, limitant de surcroît l'ajout des renforts.

Dans cette étude, la voie d'élaboration par métallurgie des poudres (MdP), a été envisagée pour consolider ces polymères car elle permet d'appliquer des fortes pressions au cours de l'élaboration mais également d'introduire des renforts. Le procédé de frittage Spark Plasma Sintering (SPS) a été retenu pour l'intérêt qu'il suscite dans l'élaboration d'une grande variété de matériaux [3]. Bien que peu d'études traitent de l'application du SPS aux polymères, la faisabilité a déjà été rapportée [4]. Cependant, dans ces travaux, de faibles propriétés mécaniques ont été obtenues, attribuées par les auteurs à un manque d'optimisation des paramètres du procédé SPS.

Le but de ces travaux est d'étudier le comportement au frittage SPS de polymères thermostables comme le PI et le PEEK dans le but i) d'obtenir un matériau

homogène et dense et ii) d'optimiser les propriétés mécaniques et donc les conditions de frittage.

1) Les outils de frittage ont été dimensionnés par simulation numérique afin d'obtenir une grande homogénéité en température au sein de l'échantillon. Une corrélation avec des mesures de température in situ est proposée.

2) Les effets des paramètres du procédé SPS sur les propriétés mécaniques, physiques et microstructurales du PI ont été étudiés et optimisés suivant un plan d'expériences.

3) Enfin, des corrélations entre les propriétés mécaniques et les évolutions microstructurales du PI et du PEEK, ont permis d'identifier et de comprendre les mécanismes de densification mis en jeu.

[1] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 907-974.

[2] A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez-Fatou, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1106-1190.

[3] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1-19.

[4] M. Omori, *Materials Science and Engineering: A*, 287 (2000) 183-188.

CM-17-798

ETUDE DU FRITTAGE DU TA6V PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-798

U. Kus ¹, D. Delagnes ², J. Huez ¹, C. Estournès ¹, G. Chevallier ³.

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²ICA - Albi (France), ³CIRIMAT - PNF2/CNRS - Toulouse (France).

Industriellement, les alliages de titane de type TA6V sont généralement mis en forme par matriçage ou compaction isostatique à chaud et leurs comportements thermomécaniques sont bien connus. La présente étude porte sur le développement par frittage flash d'alliages de titane TA6V massifs à microstructures contrôlées et la caractérisation de leurs propriétés mécaniques. Le caractère novateur de l'étude réside dans la complémentarité des analyses des paramètres procédés et des caractérisations des échantillons fabriqués. In fine nous devrions pouvoir évaluer, pour ces alliages, l'apport du procédé SPS en termes de compromis "microstructure, propriétés mécaniques, faisabilité".

En faisant varier les différents paramètres SPS et la nature du matériau des outillages, les conditions de densification de la poudre sont déterminées. D'un premier abord, il apparaît que le TA6V peut être densifié à relativement basse température, et notamment qu'une augmentation de la vitesse de montée en température permet d'abaisser la température de début de frittage. Cependant, du fait du caractère conducteur du matériau, des mesures in-situ révèlent une élévation importante de la température du compact. Il convient de prendre en considération cette différence de température dans l'interprétation des mécanismes de frittage, de la genèse des microstructures et de l'optimisation du procédé.

Ces essais viendront appuyer la réalisation d'un modèle électrothermique et mécanique du frittage de TA6V. Ces simulations seront réalisées afin de maîtriser les distributions des lignes de champs électriques et de température dans la colonne SPS et dans des outillages spécifiques en vue de réaliser des pièces de microstructure contrôlée et à géométrie complexe pour des applications aéronautiques ou dans le domaine de l'énergie.

CM-17-809

Application de la modélisation par éléments finis aux phénomènes électro-thermo-mécaniques du dispositif de frittage Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-809

M. Schwertz ¹, A. Katz ¹, E. Sorrel ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, F. Kosior ², A. Carrado ³, S. D'astorg ⁴, A. Leriche ⁴, M.F. Vallat ⁵, M. Nardin ⁵.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IJL-CNRS-UL - Nancy (France), ³IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ⁴LMCPA-CNRS-UVHC - Maubeuge (France), ⁵IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

Parmi les techniques de frittage FAST (Field Assisted Sintering Technique), le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) basé sur l'application d'un courant direct pulsé, a été utilisé pour consolider une large gamme de matériaux [1]. Lors d'un essai SPS, le courant passe à travers l'ensemble pistons-matrice et/ou pistons-échantillon, chauffé ainsi par effet Joule. Ce chauffage offre la possibilité d'atteindre des vitesses de montée en température très rapides permettant un contrôle fin de la microstructure des matériaux frittés [2].

Cependant, des propriétés intrinsèques des matériaux à fritter défavorables, des outillages ou encore des paramètres procédés inadaptés peuvent conduire à l'apparition d'une distribution complexe et hétérogène de la température dans le matériau. Ce phénomène se traduit in fine par des inhomogénéités de microstructure et donc des propriétés finales du matériau. Les principaux défis sont i) d'obtenir une homogénéité de la température dans l'échantillon tout au long du frittage, ii) de pouvoir déterminer la température réelle de l'échantillon. Ces différents points peuvent permettre une comparaison des températures de frittage mises en œuvre avec la technologie SPS, avec celles rapportées sur les procédés conventionnels de

frittage voire une optimisation du procédé en vue de la production de pièces de plus grandes dimensions.

Dans cette étude, un nouveau modèle numérique de la technologie SPS basé sur les éléments finis (COMSOL® Multiphysics) et prenant en compte les contributions électriques, thermiques et mécaniques du procédé, est présenté. En considérant un matériau modèle conducteur, l'aluminium, les résultats expérimentaux et numériques, sur la distribution de la température, les contraintes mécaniques ou bien encore la densification, seront comparés et discutés dans le but de :

- L'évaluation de la température dans l'échantillon, basée sur des mesures par thermocouple ou pyromètre.
- La compréhension de l'influence des propriétés électriques du matériau sur la distribution de la température.
- La compréhension du comportement mécanique du matériau pulvérulent durant le traitement SPS.
- L'optimisation de la géométrie et des dimensions de l'outillage utilisé avec le SPS, afin de répondre à la problématique de changement d'échelle.

[1] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (2009) 127-287.

[2] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1-19.

CM-17-812

Comparaison du comportement de différentes poudres avec la modélisation associée dans la but de simuler l'optimisation des cycles de compaction d'une future presse pour la fabrication des CCAM

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-812

J.P. Bayle ¹, G. Delette ², S. Picart ¹.

¹CEA - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA - Grenoble (France).

Cette étude compare le comportement de différentes poudres utilisées pour la mise en forme de pastilles et notamment les coefficients du modèle de compaction de type Cam-Clay. L'objectif final de la simulation est d'optimiser les cycles de compaction pour l'étude et le développement d'une nouvelle presse destinée à la fabrication de Combustibles Chargés en Actinides Mineurs (CCAM). Cette presse est en cours de développement en partenariat entre le CEA et la société CHAMPALLE. Des expérimentations spécifiques ont été menées afin de caractériser les coefficients élasto-plastiques du modèle. Une méthodologie pour l'identification des 5 principaux coefficients (indice de fluidité, paramètres élastiques et plastiques) a été prise en compte pour les 3 poudres testées. Les trois poudres considérées sont l'alumine (poudre de référence qui servira pour qualifier le point de fonctionnement de la future presse), une poudre d'oxyde de cérium commerciale, et une poudre d'oxyde de cérium à base de sphérules issues du procédé de fabrication WAR et destinées à la fabrication de futurs combustibles limitant les problèmes de contamination et garantissant une bonne coulabilité. Afin d'ajuster la méthode d'identification, les résultats sur l'alumine ont été comparés aux résultats issus de la littérature. Les résultats sur la poudre à base de sphérules sont nouveaux et nécessiteront des études plus approfondies. Les résultats des calculs ont été comparés aux résultats expérimentaux, notamment concernant l'allure des profils des pastilles crues et frittées. Enfin, des investigations supplémentaires seront nécessaires afin d'estimer

l'impact du comportement des poudres sur l'optimisation des cycles de mise en forme et de prévoir des pastilles de formes acceptables selon les critères de fabrication.

AF-17-846

Evolution microstructurale de céramiques transparentes Er:YAG dopées LiF frittées par Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-846

A. Katz ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, S. D'astorg ², A. Leriche ².

¹ISL - Saint-Louis (France), ²LMCPA - Maubeuge (France).

Les céramiques transparentes trouvent des applications dans le domaine des lasers, notamment de haute puissance nécessitant un matériau de très haute qualité optique. Dans ce sens, une densité maximale, une taille de grains contrôlée et un très faible taux de défauts doivent être atteints. Dans les lasers solides de haute puissance, le milieu amplificateur est généralement un monocristal Er:YAG qui, en plus de répondre aux différents critères énoncés, produit une émission dite « eye-safe » à 1,6 μm . La puissance de sortie de ces sources lasers est cependant limitée par un échauffement du cristal. Afin d'améliorer l'efficacité des lasers solides, l'élaboration par voie métallurgie des poudres de céramiques polycristallines présentant des propriétés thermomécaniques améliorées permettrait une utilisation prolongée du laser.

Parmi les techniques de frittage de la métallurgie des poudres, le SPS (Spark Plasma Sintering) a prouvé son efficacité dans l'élaboration d'une grande gamme de matériaux polycristallins denses tout en autorisant un contrôle fin de la microstructure finale. Dans la littérature, l'utilisation du SPS pour l'élaboration de céramiques transparentes YAG est très souvent associée à l'ajout d'une aide au frittage, le LiF (fluorure de lithium) pour améliorer les propriétés optiques du matériau. La capacité d'accélérer la cinétique de densification et de favoriser la croissance de grains mais également la faculté à éliminer la contamination du carbone issue de l'outillage graphite du SPS lui sont attribuées. Néanmoins, les mécanismes d'action du LiF ne sont, à ce jour, pas connus ni définis de manière établie.

Dans cette étude, le frittage par SPS de céramiques transparentes Er:YAG dopées LiF a été étudié. Plus précisément, l'attention s'est portée sur la compréhension du comportement du LiF et de son évolution au cours du traitement thermique. Pour cela, différents taux de LiF ainsi que plusieurs cycles de frittage ont été envisagés. Les caractérisations microstructurales (MEB/EDS) des échantillons obtenus ont notamment permis de mettre en évidence, suivant les conditions d'élaboration, la présence de zones riches en Fluor. Cette observation est à corrélérer avec la présence de phases secondaires pouvant se présenter sous différentes morphologies (fondu, globule, aiguille et cube) et dont les compositions chimiques (fluorure d'yttrium par exemple) sont en cours de détermination par microdiffraction électronique.

CM-17-857

Synthèse par métallurgie des poudres, caractérisation microstructurale et étude des propriétés mécaniques de solutions solides de phases MAX

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-857

V. Gauthier-Brunet, G.P. Bei, W. Yu, C. Tomas, S. Dubois.

Institut PPRIME, CNRS/Université de Poitiers/ENSMA, UPR 3346 - Chasseneuil Du Poitou (France).

Les composés ternaires appelés phases MAX sont des carbures ou nitrures hexagonaux de formule $M_{n+1}AX_n$, où $n=1, 2$ ou 3 , M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 à 16 du tableau périodique et X est du carbone et/ou de l'azote. Ces matériaux présentent un empilement de couches d'octaèdres M_6X séparées par une couche de l'élément A . Leur structure cristallographique très anisotrope et la nature des liaisons chimiques confèrent à ces composés des propriétés exceptionnelles intermédiaires entre les métaux et les céramiques. Cette étude consistera, dans un premier temps, à élaborer par métallurgie des poudres, des solutions solides de phases MAX à pureté optimisée. Nous nous focaliserons sur l'influence du taux de substitution sur les sites A ($Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$) et X ($Ti_2Al(C_xN_y)$), ainsi que sur l'influence d'une sous-stoechiométrie sur le site X ($Ti_2Al(C_xN_y)$), ceci afin de mesurer la dureté et le module d'élasticité ; l'objectif ultime étant de pouvoir élaborer des solutions solides de composition chimique variable dans le but de moduler leurs propriétés physiques intrinsèques.

La synthèse des solutions solides stoechiométriques $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ et sous-stoechiométriques $Ti_2Al(C_xN_y)$ se fait à partir de poudres élémentaires mélangées au Turbula puis compactées par pressage uniaxial à froid. Les compacts, scellés sous vide dans un container pyrex, sont traités par pressage isostatique à chaud. Les caractérisations DRX, MEB, EDXS et WDS confirment la possibilité de synthétiser des solutions solides $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ et $Ti_2Al(C_xN_y)$ de grande pureté.

La dureté intrinsèque et le module d'élasticité sont mesurés, en fonction du taux de substitution et de lacunes, par nanoindentation. Les solutions solides stoechiométriques $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ présentent une dureté intrinsèque et un module

d'élasticité compris entre 7 et 11GPa, et 200 et 260GPa respectivement. La substitution sur le site A conduit à une diminution de la dureté et du module. Les solutions solides sous-stoechiométriques $Ti_2Al(C_xN_y)$ présentent une dureté et un module d'élasticité compris entre 8 et 11GPa, et 220 et 280GPa respectivement. La substitution et la sous-stoechiométrie sur le site X conduisent à des effets antagonistes : la substitution induit un accroissement de la dureté et du module tandis que la sous-stoechiométrie conduit à une détérioration de ces propriétés mécaniques. Les relations entre modifications microstructurales et propriétés mécaniques sont discutées.

AF-17-871

Elaboration et caractérisation de composites aluminium / nanotubes de carbone obtenus par métallurgie des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-871

F. Housaer ¹, M. Touzin ¹, F. Béclin ¹, D. Tingaud ², A. Legris ¹.

¹UMET - Université Lille1 - Villeneuve D'ascq (France), ²LSPM - Université Paris 13 - Villetaneuse (France).

La métallurgie des poudres permet d'élaborer des pièces à des températures inférieures à la température de fusion et d'obtenir des composites aux propriétés remarquables. La faible densité de l'aluminium associée à l'excellente résistance mécanique des nanotubes de carbone (NTC) font des composites Al/NTC des matériaux prometteurs pour des applications dans des domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile. Cependant, l'obtention de propriétés mécaniques améliorées passe par le contrôle de la microstructure et en particulier des joints de grains. Ainsi, l'absence de porosité et la répartition uniforme des NTC entre les grains sont des conditions nécessaires au renforcement. Un protocole permettant la désagglomération des nanotubes puis leur dispersion au sein d'une poudre d'aluminium a été établi. Son efficacité a été démontrée par microscopie et son impact sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés vérifié. Le frittage des poudres a été effectué par deux méthodes : pressage à chaud et SPS. L'étude approfondie des joints de grains a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de frittage (temps, température, type de frittage) sur la réactivité du système Al-NTC. Ainsi, un mécanisme de formation des carbures d'aluminium faisant intervenir la cristallisation puis la rupture de la couche d'oxyde en surface des grains d'Al est proposé. Enfin, différents paramètres tels que la teneur en NTC, la présence de carbures aux joints de grains ainsi que la technique de frittage utilisée ont été mis en relation avec l'amélioration de la résistance mécanique de l'Al constatée. Nous montrons ainsi que lorsque les NTC sont désagglomérés et uniformément dispersés aux joints de grains de la matrice métallique, le taux optimal

de NTC passe par un maximum qui dépend de la taille moyenne des grains d'Al, c'est-à-dire de la surface de joints de grains disponible.

CM-17-875

Influence du type de céramique silicatée sur les propriétés de matériaux mis en forme par coulage en bande

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-875

N. Houta ¹, G. Lecomte-Nana ², N. Tesseier-Doyen ², C. Peyratout ².

¹GEMH-CEC - Limoges (France), ²GEMH-ENSCI - Limoges (France).

Mots-clés : kaolin, halloysite, illite, coulage en bande, rugosité, microstructure, frittage

Les phyllosilicates constituent une source de matières premières offrant une large plage d'applications, aussi bien dans les matériaux céramiques de grande diffusion (produits de terre cuite, art de la table) que dans les matériaux minéraux céramiques techniques. Le coulage en bande est un procédé par voie liquide permettant de mettre en forme des feuillets céramiques dont l'épaisseur varie entre 25 µm et 1500 µm. Ces feuillets sont très répandus dans le domaine de la micro-électronique, des membranes céramiques de filtration ou encore dans les piles à combustible.

La première partie de cette étude a été consacrée à l'optimisation de la préparation d'une suspension de coulage contenant un mélange de phyllosilicates, un dispersant, un plastifiant et un liant. L'étude du comportement rhéologique a permis de maîtriser la dispersion de la suspension de phyllosilicates. L'étape de broyage a ensuite été optimisée en considérant l'évolution de la répartition granulométrique, la surface spécifique, la conductivité mais aussi de la viscosité.

La seconde partie de cette étude concerne la caractérisation des bandes crues obtenues par coulage en bande. La texturation ainsi que la rugosité de surface des

bandes ont été déterminées par microscopie électronique à balayage et microscopie interférométrique. Des essais de flexion biaxiale ont caractérisé la contrainte à la rupture des bandes. La diffraction des rayons X a mis en évidence une orientation préférentielle des cristaux. Un traitement thermique des bandes a été déterminé à partir des analyses dilatométrique, thermogravimétrique et thermodifférentielle. Les propriétés de bandes frittées ont pu être comparées à celles des bandes crues.

AF-17-913

Synthèse et mise en forme par procédé SPS de nanostructures Fe_{3-x}O₄ poreuses à haute aire spécifique

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-913

O. Gerber ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, B. Pichon ², S. Begin-Colin ².

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France),

²Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France).

Les céramiques nanostructurées poreuses possédant de grandes aires spécifiques présentent des propriétés très recherchées pour bon nombre d'applications telles que la catalyse, le traitement de l'eau ou l'élaboration d'électrodes de batteries. La mise en forme de tels matériaux à partir de poudres nanostructurées nécessite l'utilisation de techniques avancées permettant de consolider les poudres sans dégrader leurs propriétés et leurs dimensions nanométriques. Le procédé SPS (Spark Plasma Sintering) qui consiste à appliquer simultanément une pression uniaxiale et une forte densité de courant électrique permet de chauffer rapidement le matériau par effet Joule. Cette technique présente l'avantage de consolider le matériau en réduisant les temps et températures de frittage limitant ainsi les transitions de phases et la croissance cristalline des poudres frittées.

Les travaux menés traitent de l'élaboration de massifs poreux de magnétite Fe_{3-x}O₄ pour la réalisation d'anode de batteries lithium-ion. Dans un premier temps, des particules nanostructurées, se présentant sous la forme d'agrégats de cristallites de dimensions nanométriques, ont été élaborées par synthèse solvothermale. Ces particules poreuses aux dimensions et morphologies ajustables présentent des aires spécifiques pouvant dépasser 60 m²/g. L'élaboration de massifs poreux a ensuite été abordée par frittage SPS. Les évolutions de la taille des grains, des phases cristallines en présence, de la porosité et de l'aire spécifique en fonction des paramètres SPS (pression, température, temps de maintien...) ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et isotherme d'absorption d'azote. Dans certaines conditions, les massifs ainsi élaborés

présentent des taux de porosité supérieurs à 60% et ont des surfaces spécifiques atteignant 40 m²/g en conservant la structure Fe_{3-x}O₄.

CM-17-920

Nouvelles céramiques transparentes d'aluminate de baryum synthétisées par cristallisation complète du verre

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-920

M. Boyer, S. Alahraché, F. Fayon, G. Matzen, M. Allix.

CEMHTI - Orléans (France).

Les céramiques polycristallines transparentes constituent une classe émergente de matériaux photoniques qui concurrence la technologie monocristal sur un large domaine d'applications optiques. Ces céramiques offrent de nombreux avantages, notamment de mise en forme et de production à grande échelle, et tolèrent des taux de dopage d'ions actifs plus élevés que les monocristaux. Cependant, jusqu'à présent, seul un nombre limité de ces céramiques polycristallines et transparentes a été rapporté, ces dernières se limitant à des composés cubiques ou nanocristallins.

Nos récents travaux démontrent la possibilité d'obtenir simplement de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète d'un verre de même composition [1,2,3,4]. Ce procédé innovant a notamment permis l'élaboration de $BaAl_4O_7$ qui possède deux polymorphes orthorhombiques, tous les deux transparents dans les domaines visible et proche infrarouge, avec une distribution de taille de grains de 1 à 5 μ m.

Dernièrement, nous avons pu montrer l'existence de céramiques polycristallines transparentes sur un large domaine de composition $BaAl_4O_7$ - $BaAl_2O_4$ (jusqu'à 35% de $BaAl_2O_4$ dans $BaAl_4O_7$). Bien que biphasés, ces matériaux montrent une transparence supérieure au matériau $BaAl_4O_7$ seul. Nous décrivons la structure multi-échelle de ces nouvelles céramiques transparentes et notamment les évolutions observées avec l'augmentation de $BaAl_2O_4$. Les propriétés de transparence seront alors discutées en fonction de ces résultats et des indices de réfraction. Cette méthode de préparation simple et innovante ouvre de nouvelles perspectives dans l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes.

[1] M. Allix, *Advanced Mater.*, 24 5570 (2012)

[2] Brevet n°1161025 décembre 2011

[3] S. Alahraché; *Chemistry of Materials* 25(20): 4017-4024 (2013).

[4] http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/allix.htm.

AF-17-925

Élaboration d'un composite Aluminium/B₄C par métallurgie des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-925

H. Queudet ¹, E. Barraud ¹, S. Lemmonier ¹, N. Allain ², E. Gaffet ³.

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France),
²Laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux UMR
CNRS 7239, Université de Lorraine - Metz (France), ³Institut Jean Lamour, UMR
7198 CNRS - Université de Lorraine - Nancy (France).

L'allègement des structures des véhicules est l'une des problématiques actuelles majeures car il permet d'atteindre de meilleures performances, une autonomie plus importante et une consommation plus faible. Ceci est d'autant plus vrai dans le domaine de la défense où la nécessité de se protéger face aux menaces balistiques implique un ajout de masse conséquent. Les alliages d'aluminium sont pour l'instant l'un des meilleurs compromis, mais augmenter leurs performances permettrait de diminuer davantage la masse des structures.

Dans ce contexte, la métallurgie des poudres (MdP) se présente comme une alternative de choix aux procédés de mise en forme traditionnels car elle permet de combiner différents modes de renforcement des propriétés mécaniques. Le broyage à haute énergie permet de nano-structurer et d'écrouir la matrice, tout en permettant aisément l'ajout de renforts céramiques. Le choix s'est porté sur le B₄C, l'une des céramiques les plus dures et les plus légères qui existent. Le frittage a été réalisé en utilisant le procédé SPS, qui grâce à une vitesse de mise en forme plus rapide que les techniques conventionnelles de consolidation de la MdP, permet de contrôler plus finement les caractéristiques microstructurales, et donc les propriétés finales des matériaux élaborés.

Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur l'évaluation du comportement d'alliage d'aluminium AA7020 au broyage haute énergie et au frittage. Plus particulièrement, les évolutions de l'activation énergétique de la poudre, déterminée par ATD et dilatométrie, et de la micro-dureté des poudres avec le temps de broyage

ont été déterminées. Les propriétés mécaniques (compression quasi-statique) des frittés ont été caractérisées en fonction des conditions de broyage et de frittage et ont été corrélées aux observations microstructurales obtenues par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Ceci nous a permis de constater que les propriétés telles que les tailles des cristallites, déterminées par les méthodes de Scherrer et Williamson-Hall, et la température de frittage, évoluaient fortement avec le temps de broyage et tendaient à se stabiliser à partir d'un certain temps, considéré alors comme optimal. Puis, la même approche a été appliquée aux composites AA7020/B₄C pour lesquels différentes proportions de renforts ont été envisagées afin de déterminer leur mode d'action ainsi que leur contribution à l'augmentation des propriétés mécaniques.

CM-17-950

Étude du frittage du titanate d'aluminium (TiAl₂O₅) et caractérisation des propriétés thermomécaniques.

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-950

D. Ohin¹, A. Doncieux², C. Babelot², A. Guignard², T. Ota³, N. Pradeilles¹, M. Huger¹, T. Chotard¹.

¹SPCTS - Limoges (France), ²GEMH - Limoges (France), ³NITECH - Tajimi (Japon).

Bien qu'intrinsèquement faible, la flexibilité (aptitude à la déformation) des céramiques peut être significativement augmentée par des effets de microstructure (taille de grains, volume de microfissures, porosité...). Si en général, la flexibilité des céramiques n'est pas une propriété recherchée, elle reste néanmoins un paramètre essentiel dans l'augmentation de la tenue aux chocs thermiques des céramiques réfractaires comme le titanate d'aluminium (TiAl₂O₅). En effet la maille orthorhombique du titanate d'aluminium (TiAl₂O₅) confère aux grains une dilatation thermique très anisotrope : ($\alpha_a = -3,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 21,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et conduit à une microstructure du matériau très endommagée après frittage. Les microfissures diffuses, ainsi créées lors du refroidissement, conduisent, lors d'une sollicitation mécanique, à une relation contrainte-déformation fortement non-linéaire. Il en résulte alors une déformation à la rupture plus élevée.

L'objectif de cette thèse est donc de mieux appréhender l'influence des conditions de frittage de TiAl₂O₅ sur la microstructure et donc sur les propriétés thermomécaniques. Des études récemment menées par Babelot [1] ont permis de mettre en évidence différents comportements mécaniques du titanate d'aluminium liés à la microstructure et aux conditions de frittage naturel du matériau obtenu. Ainsi la flexibilité est favorisée par une microstructure à gros grains présentant de larges microfissures et est obtenue avec une température de frittage élevée, une durée de palier longue ainsi qu'un refroidissement lent.

Parallèlement à la compréhension du frittage naturel, une étude du frittage non-conventionnel par SPS (Spark Plasma Sintering) de la céramique est engagée, l'objectif étant l'obtention d'un matériau dense à petits grains. En effet il est très difficile de dissocier le volume de microfissures du taux de porosité. Afin d'obtenir une céramique flexible, un second traitement thermique classique sera envisagé afin de faire croître la taille des grains. Cette méthode pourrait s'avérer intéressante dans la compréhension des mécanismes de croissance granulaire car elle permet de dissocier la densification du grossissement granulaire.

Référence :

[1] C. Babelot, A. Gignard, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, T. Ota, N. Adachi, Preparation and themomechanical characterisation of aluminium titanate flexible ceramics, J. Mater Sci, vol. 46, (2011), 1211-1219.

AF-17-989

Production de poudres par atomisation : une nouvelle installation pour le développement des matériaux intermétalliques par MdP

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-989

S. Drawin.

ONERA - Châtillon (France).

Les matériaux intermétalliques sont maintenant utilisés pour des applications dans des environnements sévères, tel TiAl dans les turbines de moteurs aéronautiques, des nouvelles approches de conception s'accommodant de leur manque de ductilité et permettant ainsi de tirer parti de leur faible densité et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, la voie métallurgie des poudres (MdP) est en plein développement, avec le développement de nouveaux procédés de compaction : fabrication additive (par laser ou faisceau d'électrons), frittage flash (SPS), moulage par injection (MIM, PIM)... La fabrication de pièces aux dimensions finales proches des cotes souhaitées qu'autorisent ces procédés est leur principal attrait, surtout pour les intermétalliques qui sont difficiles à mettre en forme par des techniques classiques (forgeage...) et à usiner : les opérations d'usinage sont ainsi fortement réduites, ce qui a un aspect économique évident, en diminuant grandement la perte de matière (pour des alliages relativement chers).

L'Onera s'est doté récemment d'un moyen de production de poudres à l'échelle laboratoire (2-8 kg par lot), avec la capacité de fournir plusieurs lots par jour, si besoin. Dans cette tour d'atomisation, un filet de liquide est créé par fusion d'un alliage et est "atomisé" en fines gouttelettes par l'interaction avec un gaz (argon) à forte vitesse. Cette installation a la particularité de comporter deux modules de fusion interchangeables : dans le premier, conventionnel, l'alliage placé dans un creuset céramique est fondu par induction ; il convient par exemple aux superalliages à base de nickel, mais pas aux matériaux réfractaires, de température de fusion supérieure à la température d'utilisation des creusets céramiques, ni aux matériaux à base de métaux réactifs (à l'état solide ou liquide) avec ces creusets, tels le titane, le niobium,

le zirconium. Le second module comble cette faille, en utilisant un four sans creuset, dans lequel l'extrémité d'une barre est fondue par induction, générant un filet liquide qui n'est en contact avec aucun élément métallique ou céramique.

Cette communication décrit plus précisément cet équipement, ses capacités, les propriétés des poudres obtenues et la manière dont il va s'insérer dans la stratégie de l'Onera pour le développement d'alliages et des procédés de métallurgie des poudres associés.

CI-17-992

Frittage de matériaux céramiques oxydes (Al₂O₃ et ZnO) par chauffage micro-onde

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-992

D. Goeuriot ¹, S. Saunier ¹, C. Meunier ¹, P. Lambert ¹, N. Peillon ¹, F. Zuo ¹, S. Marinel ², A. Thault ², R. Heuguet ², A. Badev ², E. Savary ², S. Lay ³, J.M. Chaix ³, C. Carry ³, D. Bouvard ³, J. Croquesel ³.

¹LGF-ENS Mines de St-Etienne - Saint-Etienne (France), ²CRISMAT - Caen (France), ³SiMaP - Grenoble (France).

Le but de ce travail est d'étudier le frittage de matériaux céramiques oxydes (Al₂O₃ et ZnO) par chauffage micro-onde. En effet, ce procédé permet des gains énergétiques notables dus à des temps de traitement thermique plus courts et à des températures de frittage pouvant être moins élevées que celles observées lors d'un chauffage conventionnel. Ainsi, le chauffage micro-onde permet d'envisager l'obtention de matériaux à grains fins, de haute densité, mais aussi avec une bonne homogénéité de microstructure, liée notamment au caractère volumique du chauffage. Lors de ce projet, deux matériaux modèles ont été étudiés: Al₂O₃, qui est un matériau diélectrique notamment utilisé pour des applications structurales et ZnO, qui est matériau semi-conducteur entrant dans la fabrication de varistances, ou dans les peintures et revêtements par exemple.

L'instrumentation de fours micro-ondes et conventionnels avec des caméras a permis de suivre l'évolution du retrait au cours du frittage. Ces essais ont permis la détermination des énergies d'activation et des études cinétiques, mettant en évidence les effets du champ. Une étude complète portant sur le frittage conventionnel de ces matériaux a été menée afin de pouvoir comparer les deux techniques (micro-onde et conventionnelle), tant du point de vue de la dilatométrie que des microstructures (MEB, MET).

L'influence des propriétés diélectrique du suscepteur (en SiC ou ZrO₂) sur le frittage en cavité monomode de Al₂O₃ a été étudiée tout comme la distribution de la densité

relative, de la température et de la puissance dissipée au sein de l'échantillon, ceci grâce à la simulation numérique du procédé. En outre, cette simulation numérique a permis de déterminer la configuration expérimentale optimale dans l'optique de fritter des pièces de grandes dimensions en cavité multimode..

L'étude comparative du frittage en champ électrique et en champ magnétique en cavité monomode a montré, pour un cycle thermique fixé, une densité supérieure lors de l'utilisation de la composante magnétique, en lien probable avec l'apparition d'une pression électromagnétique induite.

Des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ont été étudiés. A noter que pièces de Al_2O_3 de grande taille (50 mm après frittage) ont été produites en cavité multimode à 2,45 GHz ainsi qu'en cavité monomode à 915 MHz.

La communication proposée présentera à la fois la stratégie de recherche employée mais aussi les principaux résultats obtenus lors de cette étude collaborative.

CM-17-994

Rôle de l'effet bénéfique de post-traitements SPS et HIP sur les propriétés microstructurales et optiques de céramiques transparentes de YAG dopées au néodyme (YAG:Nd)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-994

L. Chrétien ¹, A. Maître ¹, R. Boulesteix ¹, C. Sallé ², Y. Reignoux ².

¹Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Centre Européen de la Céramique, UMR CNRS 7315 - Limoges (France),

²CILAS, Ester Technopôle BP 76923 - Limoges (France).

Les céramiques transparentes se sont développées rapidement depuis le milieu des années 1990, notamment en raison de leurs propriétés optiques intéressantes et de leur potentiel d'application en tant que milieux amplificateurs de lasers de puissance. Les composés élaborés sous la forme de ces céramiques sont essentiellement des phases cristallines de la famille des grenats, comme le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme (YAG:Nd), ou des sesquioxydes ($\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Nd}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}$, *etc.*). Dans ces systèmes, les ions de terres rares (Nd^{3+} , Yb^{3+} , *etc.*) sont utilisés comme dopants pour leurs propriétés de luminescence.

Le principal challenge reste l'obtention d'une transparence parfaite conditionnée par l'élimination totale des défauts résiduels du matériau fritté tels que la porosité. En effet, il est bien connu que ce type de défauts conduit à une altération de la transparence et du rendement laser par un phénomène de diffusion de la lumière. Il est donc nécessaire de contrôler chaque étape du procédé d'élaboration, de la synthèse des poudres au traitement final de frittage. Egalement, l'application d'un post-traitement thermique de frittage (*eg.* Hot Isostatic Pressing, HIP) peut, sous certaines conditions, favoriser l'élimination des défauts résiduels après frittage et contribuer à l'obtention d'un matériau parfaitement transparent.

Dans cette étude, l'influence de post-traitements par HIP et SPS (Spark Plasma Sintering) sur les trajectoires de frittage des céramiques de YAG:Nd, a été étudiée. Ce travail montre que le phénomène de séparation entre les joints de grains et les pores, généralement observé au stade final du frittage naturel sous vide (*i.e.* densité relative supérieure à 99%), peut être évité sous certaines conditions. De plus, les cartes de microstructure obtenues pour ces deux voies de frittage non conventionnel mettent en évidence la possibilité d'obtenir des matériaux parfaitement denses, et donc transparents, dont la microstructure est contrôlée avec une taille de grains très limitée. Ces différentes observations seront discutées sur la base de modèles de densification établis pour ces deux modes de frittage.

Au final, les propriétés optiques (*i.e.* transmittance et rendement laser) des céramiques obtenues via un post-traitement par HIP ou SPS ont été comparées à celles de céramiques élaborées uniquement par frittage naturel sous vide et corrélées à leur microstructure de manière à établir une stratégie d'élaboration optimale.

CM-17-1069

Modélisation Electrique, Thermique et Mécanique du procédé Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1069

C. Maniere ¹, G. Chevallier ², K. Afanga ², L. Durand ³, C. Estournes ².

¹CIRIMAT et CEMES - Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France),

³CEMES - Toulouse (France).

Le procédé SPS est une technologie innovante permettant de densifier une poudre (métallique, céramique, composite etc...) avec des temps de frittage de quelques minutes. L'intérêt de la modélisation Electrique, Thermique et Mécanique (ETM) de ce procédé est de pouvoir anticiper la densification du matériau désiré, de permettre d'expliquer d'éventuelles différences expérimentales dues à des gradients thermiques et/ou électriques. Nous utilisons un modèle ETM par élément finis (MEF) développé sous Comsol Multiphysics. In fine, cette modélisation MEF-ETM doit permettre de développer des outillages adaptés pour élaborer des matériaux de formes complexes de densité, microstructure et propriétés contrôlées. La partie E-T permet de calculer en tout point, de la colonne SPS et notamment de l'outillage, la température qui sert de base à l'activation du phénomène de frittage décrit par la partie mécanique de la modélisation. Dans la présente étude, le modèle E-T a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des résistances thermiques et électriques de contact expliquant les forts gradients thermiques expérimentaux. Les travaux d'Olevsky et Abouaf constituent deux modèles de frittage qui permettent de reproduire avec un bon accord la densification expérimentale ainsi que la taille de grain pour une nano-poudre d'alumine. Enfin nous montrerons que ce modèle permet de réaliser des études d'optimisations des outillages afin d'obtenir des formes complexes homogènes en densité et taille de grains.

CM-17-1117

Mécanismes de frittage par SPS dans une poudre de cuivre sphérique

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1117

R. Collet ¹, S. Le Gallet ¹, F. Naimi ¹, F. Herbst ¹, F. Charlot ², G. Bonnefont ³, G. Fantozzi ³, C. Jean-Marc ⁴, B. Frédéric ¹.

¹CNRS/université de Bourgogne - Dijon (France), ²CMTC/INP Grenoble - Grenoble (France), ³MATEIS/INSA Lyon - Lyon (France), ⁴SIMAP/INP Grenoble - Grenoble (France).

Le procédé Spark Plasma Sintering s'est considérablement développé au cours des dernières années car les rampes de montée en température très élevées associées à l'application d'une charge qu'il met en jeu permettent de fabriquer des matériaux denses à grains fins. En dépit des performances de ce procédé, les phénomènes physiques engagés restent mal compris. La présence du plasma annoncé dans le nom de la technique est une hypothèse souvent contestée, aucun plasma n'ayant jamais été mis en évidence. Des travaux plus récents montrent des échauffements locaux conduisant à la fusion du matériau [1] ou encore un effet Brantly [2]. Tous ces travaux tendent à montrer un effet du courant dans la technologie SPS.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR MF2 (Mécanisme de Frittage Flash dans les matériaux métalliques), vise à préciser ce rôle éventuel du courant au cours du frittage SPS. Elle est menée sur une poudre de cuivre à particules sphériques, micrométriques, quasi-monocristallines et exemptes d'oxydes. La poudre est frittée, avec les mêmes cycles thermiques, par compression unidirectionnelle à chaud (HP) classique (four chauffé par une résistance) et dans un dispositif SPS afin de rechercher l'effet du courant. Une large gamme de température a été couverte pour obtenir différents degrés de densification. La rampe de montée en température est limitée par la presse à chaud classique à 25 °C/min. Les retraits macroscopiques ont été mesurés et comparés; les microstructures des échantillons observées de différentes manières (fractures au MEB, sections polies, EBSD et tomographie 3D par MEB/FIB). L'analyse des fractures a permis d'observer la formation et la croissance des ponts entre les particules, révélés par la rupture ductile du matériau. La tomographie 3D a permis d'analyser la structure interne des particules et

notamment de mettre en évidence des zones déformées plastiquement aux joints de grains. Les cartographies EBSD révèlent que les particules plus polycristallines sont davantage déformées. A ce stade de l'étude, il n'y a pas de différences notables entre les échantillons obtenus par SPS et par HP.

1.Song, X., X. Liu, and J. Zhang, Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006. 89(2): p. 494-500.

2.Guyot, P., et al., Does the Branly effect occur in spark plasma sintering? *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. 45(9): p. 092001.

CM-17-1132

Stratégie «Bottom-up» et nouveaux procédés de compaction : une nouvelle voie pour l'élaboration de matériaux nanostructurés magnétiques aux propriétés modulables

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1132

N. Ouar ¹, N. Le Roux ¹, F. Schoenstein ¹, S. Mercone ¹, B. Villeroy ², B. Leridon ³, S. Farhat ¹, N. Jouini ¹.

¹Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, UPR 3407 - Villetaneuse (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares, CNRS, UMR 7182 - Thiais (France), ³Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, ESPCI-ParisTech, CNRS, UPMC - Paris (France).

De part leurs propriétés magnétiques remarquables [1], l'utilisation de nanofils de Cobalt-Nickel est envisagée dans différents domaines d'application comme par exemple la fabrication d'aimant permanents [2]. Afin d'exploiter le potentiel de ces nanofils, il est nécessaire de mettre en place un nouveau procédé d'élaboration permettant d'assembler ces nanofils tout en mettant en exergue leurs propriétés magnétiques. Ce travail porte sur l'élaboration et l'étude des matériaux magnétiques nanostructurés (à base de nanofils assemblés) obtenus par une stratégie "bottom-up" permettant la modulation du comportement magnétique (doux - à - dur) du matériau final. L'originalité de ce projet est de combiner une méthode de type « chimie douce » pour la synthèse des nanofils à une technique de compaction non conventionnelle (Spark Plasma Sintering) pour leur mise en forme. Le premier objectif de ce travail est de contrôler la morphologie, la taille et l'anisotropie magnétique de nanofils de métaux 3d (base Co) synthétisés en milieu polyol. Le second objectif est d'imposer une organisation de ces nanofils au sein même du matériau massif en consolidant les nanopoudres par un frittage SPS assisté d'un champ magnétique. Les effets conjugués de la pression et du champ magnétique

lors du frittage permettent un alignement des nanofils. L'utilisation d'une faible température de frittage permet de préserver le caractère nanométrique des grains et confère au matériau nanostructuré les propriétés magnétiques particulières des nanofils : comportement magnétique dur et haute coercitivité. A l'inverse, une augmentation de la température de frittage provoque des bouleversements microstructuraux qui conduisent à la diminution de la valeur du champ coercitif des matériaux élaborés.

Ce procédé d'élaboration permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés magnétiques modulées par le choix des paramètres de frittage. Ce travail ouvre la voie à la fabrication de nouveaux aimants nanostructurés présentant des performances et une stabilité entre 300K et 400K supérieures à celles des aimants de NdFeB ou SmCo couramment utilisés [3].

[1] D. Ung et al., *Adv. Mater.*, 17, 338 (2005).

[2] T. Maurer et al., *PRB* 80, 064427 (2009)

[3] T. Maurer et al., *Appl. Phys. Lett.* 91, 172501 (2007)

CM-17-1133

Frittage Flash et céramiques fonctionnelles : Interfaces, taille et contraintes

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1133

C. Elissalde ¹, R. Berthelot ², G. Philippot ¹, G. Chevallier ³, B. Basly ¹, M. Albino ¹, R. Epherre ³, A. Weibel ¹, J. Majimel ¹, S. Buffière ¹, M. Maglione ¹, G. Goglio ¹, C. Aymonier ¹, S. Mornet ³, C. Estournès ³.

¹CNRS, ICMCB, UPR 9048 - Pessac (France), ²ICGM - UMR5253- Equipe AIME Université Montpellier II - Montpellier (France), ³CNRS, Institut Carnot Cirimat, Université de Toulouse; UPS, INP - Toulouse (France).

Les nouvelles générations de céramiques pour l'électronique doivent répondre à des critères de plus en plus ambitieux en termes d'intégration et de multifonctionnalités. L'expérience acquise durant ces dernières années, du point de vue du contrôle des interfaces aux différentes échelles, permet d'aborder la conception de céramiques ferroélectriques nanostructurées avec un regard nouveau sur la contribution des interfaces, les effets de taille et de contraintes sur les propriétés. Outre la chimie des matériaux, l'apport du frittage flash dans ce domaine est considérable. La flexibilité des paramètres expérimentaux (rampes thermiques, pression, atmosphère) offre de très larges perspectives du point de vue du contrôle des nano/microstructures. Le SPS peut ainsi être utilisé comme un «outil» pour ajuster les propriétés diélectriques par une maîtrise fine des architectures aux échelles pertinentes. Cette démarche sera illustrée à travers deux exemples:

-l'élaboration de céramiques denses constituées de nanoparticules ferroélectriques de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 < x < 1$) obtenues par un procédé de synthèse en milieux fluides supercritiques¹. Les poudres initiales sont nanométriques (20 nm), pures et bien cristallisées sans post-traitement thermique. Les effets de taille et de contraintes (influence des pressions élevées appliquées lors du frittage flash) sur les caractéristiques structurales, microstructurales et diélectriques seront explicités.

-la conception de composites obtenus à partir de particules cœur@écorce ($\text{BaTiO}_3\text{@MgO}$) et formés in situ au cours du frittage. Les propriétés thermomécaniques des nanoparticules de MgO permettent un réarrangement qui conduit à une distribution uniforme de particules ferroélectriques et diélectriques sub-microniques². Les caractérisations diélectriques montrent clairement les avantages de cette microstructure.

¹ G. Philpott, K. M. Ø. Jensen, M. Christensen, C. Elissalde, M. Maglione, B. Iversen, C. Aymonier, J. Supercritical Fluids 87 111–117, 2014

² R. Berthelot, B. Basly, S. Buffiere, J. Majimel, G. Chevallier, A. Weibel, A. Veillere, L. Etienne, U-C. Chung, G. Goglio, M. Maglione, C. Estournes, S. Mornet and C. Elissalde, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 683–690

CM-17-1149

Influence de la mise en en forme sur les propriétés microstructurales de céramiques à base de B₄C et frittés par Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1149

M. Georges, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître.

SPCTS - Limoges (France).

Le carbure de Bore (B₄C) est un composé reconnu du fait de sa grande dureté (3200 N/mm⁻²), de sa faible densité (2,52) et de sa forte capacité à absorber les neutrons [1-2]. Les principaux domaines d'utilisation concernent les secteurs de fabrication des outils de coupe. Par ailleurs, ces matériaux à base de carbure de bore peuvent être utilisés comme composants de barre de modulation ou de revêtements de cuves des générateurs nucléaires de génération IV.

Le carbure de bore présente une structure complexe faite d'icosaèdres (B₁₁C) reliés entre eux par des chaînes C-B-C [3]. Cette structure permet de nombreuses substitutions entre B et C ce qui entraîne l'obtention d'un large domaine de composition. Par ailleurs, la maîtrise du frittage du carbure de bore reste difficile. Les techniques traditionnelles nécessitent des températures élevées et des temps de frittage longs (4). En effet, la forte énergie de liaison des atomes, entraîne une faible activation du transport de matière lors du traitement de frittage. De manière à obtenir des céramiques à microstructure contrôlée, nous avons choisi de nous intéresser à deux voies d'élaboration.

La première méthode envisagée consiste en l'utilisation du procédé de frittage SPS pour des poudres non prétraitées.

La seconde méthode envisagée, utilise des crus homogènes comme matière première avant le frittage. Ces crus sont élaborés à partir de la voie liquide et notamment par la mise en œuvre de suspensions. Afin de réaliser ces tests, différents solvants ont été utilisés ainsi que des solutions aqueuses. Les paramètres

clés seront la concentration en soluté, la nature du solvant, du dispersant, et le temps de stabilité de ces solutions. La mise en forme des crus est opérée par coulage sous pression des suspensions. Les paramètres étudiés seront la densité relative et la pression de coulage. Une étude comparative permettra d'étudier l'influence de la mise en forme sur la microstructure et sur quelques propriétés mécaniques (dureté, module de Young, tenacité,...).

C. Xu *et al.*, Low temperature densification of B₄C ceramics with CaF₂/Y₂O₃ additives, *Int. j. refract. met. hard mater.* 2012;35:311-314

V. I. Ponorev *et al.*, Ordering of carbon atoms in boron carbide structure, *Crystallogr. Rep.*, 2013, Vol 58, No. 3, pp. 422-426

V. Domnich *et al.*, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94[11], 3605-3628

A. K. Suri *et al.*, *Int. Mater. Rev.*, vol 55, 2010, No 1

AF-17-1164

Frittage phase solide du pseudo-alliage Cu-25%Cr

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1164

A. Papillon ¹, J.M. Missiaen ², J.M. Chaix ², S. Roure ³, H. Schellekens ³.

¹Schneider Electric et SIMaP - Grenoble (France), ²SIMaP - Grenoble (France),
³Schneider Electric - Grenoble (France).

Le pseudo alliage Cu-25pds%Cr est très utilisé en tant que matériau de contact pour la coupure électrique sous vide dans le domaine de la moyenne tension. L'alliance des propriétés de conduction du Cu et des propriétés mécaniques du Cr en font l'un des matériaux les plus performants pour l'application disjoncteur. De nombreuses propriétés sont requises parmi lesquelles la pureté du matériau et sa densité finale jouent un rôle primordial. Le frittage en phase solide permet d'obtenir un matériau avec de très bonnes propriétés électriques en seulement 2 étapes: compression et frittage. Une maîtrise de la densification est alors nécessaire afin d'obtenir des propriétés finales équivalentes à celle obtenues par un procédé plus complexe. Ceci passe par la compréhension des phénomènes d'oxydo-réduction et des mécanismes de densification ayant lieu au cours du frittage. Ce travail décrit la densification d'un tel matériau fritté sous atmosphère réductrice à partir d'une poudre de Cu dendritique et de Cr de forme sphéroïdale. Il s'intéresse d'abord aux phénomènes d'oxydo-réduction lors du frittage du mélange Cu-25pds%Cr, en s'appuyant sur des analyses thermogravimétriques et XPS. La réduction de l'oxyde natif de Cu est noté de l'ambiante jusqu'à 500°C en fonction de la vitesse de chauffe alors que Cr s'oxyde à partir de 400°C jusqu'à la température de frittage. Un faible transfert d'oxygène est observé entre Cu et Cr dans la plage de température commune aux réactions. Le frittage d'un matériau Cu-25%Cr correspondant principalement à la densification de la phase Cu, la comparaison entre Cu pur et Cu-25%Cr est réalisé par dilatométrie. En particulier un comportement de gonflement de Cu pur pour des densités à vert élevées est observé alors que ce n'est pas le cas du Cu-25%Cr. Ce phénomène est expliqué par la formation, dans les porosités fermées du matériau, d'un gaz dont la pression augmente ensuite avec la température. L'effet de Cr sur le gonflement peut être d'empêcher la fermeture des porosités ou de capter le gaz qui se forme. La comparaison entre Cu et Cu-25%Cr dans les conditions où Cu se densifie montre que la présence de Cr inhibe la densification du matériau. Le retrait commence à

plus haute température et la densification est 2 fois plus faible. Ceci peut être dû à la présence de grosses particules voire d'un squelette de Cr qui limite la densification.

AF-17-1184

Cinétique et mécanismes microscopiques de frittage flash de TiAl

**17 - Procédés de mise en forme de poudres et
massifs**

#AF-17-1184

Z. Trzaska ¹, J.P. Monchoux ¹, G. Bonnefont ², A. Couret ¹.

¹CEMES-CNRS - Toulouse (France), ²MATEIS-INSA - Lyon (France).

Les mécanismes de frittage-flash (SPS) font actuellement l'objet d'intenses débats sur le plan international. La question porte en particulier sur l'influence des pulses de courant sur la densification. Nous avons donc mesuré la cinétique de densification macroscopique d'une poudre de TiAl, et en avons déduit la vitesse de déformation des particules de poudre. Nous avons comparé ces cinétiques avec des expériences de pression uniaxiale à chaud (HP). En parallèle, nous avons mis au point une méthode, basée sur l'utilisation de la technique de faisceau d'ions focalisés (FIB), pour prélever des lames minces de microscopie électronique en transmission (MET) aux jonctions entre particules de poudre (Figs. 1 et 2). Les mécanismes de plasticité microscopiques dans ces zones ont ainsi été investigués par MET, et mis en relation avec les résultats des cinétiques macroscopiques.

AF-17-1264

Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) de zirconate de lanthane

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1264

G. Chevallier ¹, A. Ravoisier ², A. Weibel ², C. Estournès ¹.

¹CIRIMAT - PNF2 - Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France).

FRITTAGE PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS) ET CARACTERISATION DE ZIRCONATE DE LANTHANE

G. Chevallier^{1,2}, A. Ravoisier¹, A. Weibel¹, C. Estournès^{1,2}

¹CIRIMAT – Toulouse, ²PNF2/CNRS – Toulouse

Dans le domaine de l'aéronautique comme dans beaucoup d'autres domaines, il est nécessaire de maximiser les rendements des systèmes utilisés. Augmenter le rendement des turbines à gaz, notamment dans les moteurs d'avions, permettrait de diminuer la quantité de combustible nécessaire pour les faire fonctionner. Une méthode pour cela consisterait à augmenter la température dans la chambre de combustion au-dessus de 1200°C. Cependant, les systèmes de revêtements barrières thermiques (BT) actuellement en service ont atteint leur limite du point de vue mécanique et ne peuvent donc répondre à cette augmentation de température. Il est donc nécessaire de se tourner vers de nouveaux matériaux.

Le zirconate de lanthane (LZ) est un composé de structure pyrochlore. Jusqu'à 1900°C, ce matériau ne présente pas de transition de phase et possède donc une haute stabilité thermique contrairement aux systèmes actuels utilisant de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Ce matériau est un candidat potentiel comme revêtement pour des applications dans des barrières thermiques nouvelles générations pour l'industrie aéronautique.

Aucune étude à ce jour n'a été conduite pour densifier LZ par SPS. Ce procédé permet d'obtenir des densités relatives bien plus importantes que celles obtenues par les autres méthodes de frittage et également des microstructures plus fines. Il est donc possible d'améliorer les propriétés mécaniques de LZ en utilisant cette technique de mise en forme.

Le but de cette étude est de réaliser le frittage d'une poudre de zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) commerciale et d'étudier l'influence des différents paramètres SPS sur sa densification, sa microstructure et donc ses propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ainsi obtenus seront présentés et comparés avec ceux issus de la littérature et mis en forme par d'autres techniques de frittage.

CM-17-1365

Frittage micro-ondes de varistances à base de ZnO - Impact du procédé sur la création de défauts ponctuels

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1365

E. Savary¹, S. Marinel², F. Kharchouche³, A. Thuault², S. D'astorg¹, M. Rguiti¹, C. Courtois¹, A. Leriche¹.

¹LMCPA - Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis - Maubeuge (France), ²CRISMAT - ENSICAEN - Caen (France), ³LDACHR - Université Sétif 1 - Sétif (Algérie).

L'existence « d'effets micro-ondes » lors du traitement des matériaux a été largement étudiée par le passé mais demeure encore actuellement un sujet controversé. Afin de mettre en évidence certaines spécificités éventuelles de ce mode de chauffage, il a été entrepris d'étudier le comportement au frittage d'une varistance à base de ZnO. Celle-ci a ainsi été retenue, d'une part, pour ses relations microstructure – propriétés étroites et, d'autre part, pour le bon couplage du ZnO avec les hyperfréquences. A l'issue du frittage, celle-ci présente une microstructure caractéristique, responsable de la non-linéarité courant-tension, qui peut être assimilée à une succession de jonctions n-p-n, où le semi-conducteur intrinsèque de type n est le cœur des grains de ZnO alors que la périphérie de ces grains possède un caractère semi-conducteur de type p. Le caractère semi-conducteur intrinsèque de type n du ZnO est dû à la présence d'ions zinc en positions interstitielles et de lacunes oxygène, régie par les équilibres suivants :



et



Ainsi, ces états d'équilibre sont déterminants vis-à-vis des propriétés fonctionnelles du composant puisqu'ils vont régir la concentration en défauts ponctuels dans le matériau. Ceux-ci vont générer des états donneurs et ainsi augmenter la conductivité du matériau.

Dans le cadre de cette étude, des varistances à base de ZnO ont été frittées par micro-ondes en des temps très courts. Les caractérisations électriques réalisées après densification ont montré que le matériau ne présente pas des propriétés fonctionnelles satisfaisantes, en particulier une conductivité électrique trop importante. Un post-traitement thermique sous oxygène à 650°C pendant 24h des échantillons frittés par micro-ondes a ensuite été réalisé et a conduit à une amélioration substantielle des caractéristiques courant-tension des varistances. Cette amélioration peut être due à un déplacement des équilibres décrits ci-dessus. En effet, comme il a déjà été avancé par ailleurs sur d'autres oxydes, il est envisageable que le procédé micro-ondes engendre un déplacement des équilibres vers l'augmentation des défauts ponctuels, ici les atomes de zinc en positions interstitielles et les lacunes oxygène, conduisant à une augmentation de la conductivité des varistances. Le recuit en four conventionnel permet de revenir vers l'état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire de diminuer la quantité de défauts et ainsi d'obtenir les propriétés électriques attendues.

CM-17-1394

Caractérisation par couplage dynamique de rhéologie et spectroscopie IR de polymères organométalliques dans le système Si/Zr/C : applications à l'étude de différentes voies de pyrolyse.

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1394

F. Bouzat ¹, G. Darsy ¹, M. Muñoz ¹, Y. Leconte ², R. Lucas ¹, S. Foucaud ¹, A. Maître ¹.

¹Laboratoire SPCTS - Limoges (France), ²CEA Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Les domaines du nucléaire et de l'aéronautique requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés thermomécaniques exceptionnelles. En outre, les composites ZrC et SiC permettent de combiner, à haute température, le comportement passivant de SiC à la réfractarité du ZrC. Les performances de ces matériaux composites sont directement liées à l'homogénéité de la microstructure et de la composition chimique du matériau final. Parmi les différentes voies de synthèse des composites SiC/ZrC, la voie "Polymer Derived Ceramics" a été choisie dans le cadre de cette étude. La poudre composite sera élaborée par différentes techniques de pyrolyse à partir de la synthèse, par une réaction de « click chemistry », d'un précurseur organométallique multiéléments (Si, Zr, C)[1].

Les différents polymères ont été caractérisés en température à l'aide d'un rhéomètre couplé à un spectromètre IR. Le suivi IR a permis de caractériser l'influence de la température sur l'évolution structurale des polymères. L'analyse rhéologique décrit l'évolution de la viscosité des polymères, directement liée à la cinétique de la polymérisation. A partir de données spectroscopiques, une structure a été proposée pour le polymère multiélément Si, Zr, C (figure 1).

La conversion du polymère en céramique peut ensuite s'opérer selon différentes techniques de pyrolyse. La maîtrise de la viscosité des précurseurs organométalliques a permis d'effectuer cette étape de céramisation par spray pyrolyse en four tubulaire ou par spray pyrolyse laser. Les résidus de pyrolyse ont été enfin caractérisés par DRX et par RMN du silicium en phase solide.

Référence : [1] : Bouzat, F.; Foucaud, S.; Leconte, Y.; Maître, A.; Lucas, R. *Materials Letters* **2013**, *106*, 337–340.

Figure 1 : Structures proposées du polymère multitélément Si, Zr, C. [1]

CM-17-1465

Preparation and Characterization of Microcapsules from Pickering Emulsions Stabilized by Phyllosilicate Particles

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1465

V. Niknam ¹, G. L. Lecomte-Nana ¹, A. Aimable ², M. Bienia ².

¹Laboratoire Grouped'Etude des Matériaux Hétérogènes, CEC – ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex - Limoges (France), ²Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements et Surface, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex - Limoges (France).

The main interest of this study was the elaboration and characterization of new types of micrometer-sized hollow capsules obtained by clay-stabilized Pickering emulsion. This type of material has been found applications to encapsulate a wide array of products such as in pharmaceuticals, flavorings, enzymes and in processes like environmental decontamination. The starting phyllosilicates were kaolin and halloysite while the deionized water and dodecane were used as the aqueous (W) and oil (O) phases respectively. The emulsification process was optimized regarding the O/W ratio as well as the phyllosilicate content (3.6%, w/w). The as-obtained emulsions were then used to prepare microcapsules by adding chitosan (CS) and Na⁺- alginate (SA) solutions. The effect of varying the extent of CS and SA adsorption and drying method on their encapsulating performance were investigated along with the presence of two different surfactants using aqueous electrophoresis, thermogravimetric analysis (TGA), infrared (IR) spectra and X-ray diffraction (XRD) studies. The hollow feature of the final material is revealed by scanning electron microscopy. The physiochemical properties of the phyllosilicate particles are determinant parameters can be used to tune the final microcapsules shape and structure .

CM-17-1485

Elaboration de structures 3D pour la microélectronique par impression jet d'encre

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1485

M. Singlard ¹, M. Valon ², M. Lejeune ¹, A. Aimable ¹, C. Dossou-Yovo ³, E. Beaudrouet ³.

¹SPCTS - Limoges (France), ²ENSCI - Limoges (France), ³Ceradrop - Limoges (France).

Les circuits hybrides multicouches sont habituellement élaborés par sérigraphie sur un substrat des couches diélectriques et des pistes métalliques. Le projet européen SPriTronics vise à développer un nouveau procédé de fabrication des circuits hybrides multicouches : l'impression jet d'encre. Cette technique de fabrication consiste à déposer le matériau couche par couche par éjection de micro-gouttelettes aux travers de buses, afin de les positionner précisément sur un substrat. L'utilisation de l'impression jet d'encre permettrait (i) d'améliorer la définition du circuit grâce à une ouverture de buse très fine (50 μm), (ii) d'apporter plus de flexibilité (méthode numérique) et (iii) de diminuer les coûts (méthode additive sans outillage).

La qualité des couches est contrôlée par :

1. la formulation de l'encre, celle-ci étant une suspension aqueuse de poudre céramique à laquelle ont été ajoutés différents additifs organiques permettant d'obtenir des propriétés adaptées au procédé,
2. les paramètres d'éjection, à savoir la forme du pulse électrique appliqué aux buses piézoélectriques et la fréquence d'éjection,
3. les paramètres de dépôt, soit la maille de remplissage (motif formé par les gouttes), l'interpénétration des gouttes, la stratégie de remplissage de la maille (en un ou plusieurs passages de la tête d'impression),
4. et les conditions de séchage : naturel ou en utilisant un module infrarouge.

Plusieurs ajustements sont nécessaires afin d'obtenir une couche céramique dense et homogène en épaisseur par impression jet d'encre. L'éjection doit être optimisée en terme de pulse électrique. Le séchage d'une goutte après impact entraîne la migration des particules à la frontière de la goutte et forme ainsi un anneau (effet tache de café). Cet effet indésirable, qui augmente la rugosité de surface du plan, peut être minimisé par la modification de la stratégie de remplissage de la maille. La rectitude des bords des plans peut être ajustée grâce à l'interpénétration des gouttes et à la fréquence d'éjection, d'une part, et à la stratégie de remplissage, d'autre part. Lors de l'impression de plans de grande dimension (plusieurs centimètres), l'accumulation de solvant due à l'évaporation modifie le séchage et peut donc entraîner des phénomènes de micro-fissuration, des variations de densité et de rugosité du plan, ces défauts pouvant être réduits par séchage infrarouge.

CM-17-1488

Développement des matériaux et procédés pour la réalisation de composants thermoélectrique à hautes températures

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1488

P. Revirand, G. Mauguen, M. Bailleux.

CEA - Grenoble (France).

Le but principal du projet Européen HITTEG (High Temperature Thermo-Electric Generator) était le développement d'une nouvelle technologie de réalisation bas-coût, basée sur l'hybridation de technologies de mise en forme des poudres (Powder Injection Molding, Spark Plasma Sintering et impression jet d'encre) pour la valorisation de la chaleur perdue pour la production d'électricité.

L'objectif était de produire un démonstrateur de production d'électricité par un dispositif thermoélectrique destiné à un fonctionnement à hautes températures (de l'ordre de 400°C). Pour cela, des matériaux céramique ont été identifiés pour la réalisation des substrats et ont été optimisés pour une réalisation par le procédé Powder Injection Molding (PIM). La conductivité thermique obtenue est de l'ordre de 4W/mK pour un composant de géométrie complexe. Un composant à haute propriété de conduction thermique a également été développé dans le cadre de ce projet par la même technologie.

Les matériaux thermoélectriques utilisés sont des skutterudites, la compression à chaud est le procédé de mise en forme qui a été retenu pour ces matériaux. Les connexions électriques ont pu être réalisées par différents procédés dont l'impression par jet d'encre. Deux démonstrateurs ont été réalisés (haute et basse température) et évalués en conditions réelles.

L'objectif est de démontrer la pertinence d'hybrider ces différentes technologies afin d'obtenir des fonctions nouvelles et des complexités permettant d'obtenir de nouvelles caractéristiques.

AF-17-1516

Apport de l'approche numérique DEM pour la compréhension de l'enrobage en voie sèche

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1516

A. Sato ¹, A. Chamayou ², L. Galet ², M. Baron ², P. Grosseau ¹, G. Thomas ¹, E. Serris ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ²Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi - Albi (France).

Dans cette étude, l'intérêt est porté sur l'effet des conditions opératoires sur l'enrobage en voie sèche de grosses particules « hôtes » par de fines particules « invitées » et aussi sur la modélisation de cet enrobage selon la méthode par éléments discrets (DEM) afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Dans ce travail, les matériaux choisis comme particules hôtes sont les Suglets® (des granules sphériques constituées principalement de sucre) et les particules invitées sont en stéarate de magnésium (StMg). Ces deux éléments sont introduits en poudre dans un mélangeur de 1L à fort taux de cisaillement, le Cyclomix. Les propriétés du produit final, comme la coulabilité, la mouillabilité et le degré d'avancement du revêtement, ont été caractérisées. La variation de l'indice de coulabilité est étudiée en fonction de la durée de traitement dans le Cyclomix pour diverses vitesses de rotation, taux de remplissage et rapport de taille de particules hôte et invitée. La coulabilité des produits a été améliorée en augmentant la durée du mélange ou la vitesse de rotation, tandis que le taux de remplissage de solide ne semble pas avoir d'importance. Le degré d'avancement présente une tendance semblable pour différentes conditions opératoires.

La simulation des mouvements de particules dans le mélangeur par DEM a permis d'obtenir des informations sur la position, la vitesse des particules, et d'autres paramètres énergétiques, ainsi qu'une estimation du degré de mélange à tout instant. Les champs de vitesse réelle ou numérique liés aux mouvements de particules, analysés par PIV (Particule Image Velocimetry), sont analogues, cela permet de valider ces modélisations. Grâce à l'interprétation de ces mouvements de

particules à l'intérieur du Cyclomix nous pouvons expliquer les différences de comportements déduites de l'analyse des propriétés physico-chimiques des produits composites obtenus.

CM-17-1523

Composites ferroélectrique/diélectrique aux propriétés accordables élaborés par SPS

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1523

R. Epherre ¹, G. Chevallier ¹, A. Weibel ¹, M. Albino ², J. Lesseur ², L. Mitoseriu ³, C. Elissalde ², M. Maglione ², C. Estournès ¹.

¹CNRS, Institut Carnot CIRIMAT, Université de Toulouse; UPS, INP - Toulouse (France), ²CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux, UPR 9048 - Pessac (France), ³UAIC, Faculty of Physics - Lasi (Roumanie).

Dans le domaine des céramiques pour l'électronique et les télécommunications, l'utilisation de matériaux ferroélectriques à haute permittivité non linéaire est essentielle au développement de dispositifs accordables tels que les condensateurs, les résonateurs et les supercapacités. Dans ce contexte, l'élaboration de multimatériaux combinant à différentes échelles des matériaux ferroélectriques (BaTiO₃ et dérivés) avec des matériaux à faibles pertes diélectriques (SiO₂, MgO, TiO₂) donne accès à des composés aux propriétés modulables de hautes performances. Ces nouveaux matériaux ont des architectures de plus en plus complexes et leurs propriétés sont fortement connectées au degré de contrôle de leur structuration (distribution spatiale des phases et leur connectivité) pendant les étapes d'élaboration et de frittage. Il a été montré ces dernières années que la technologie SPS (Spark Plasma Sintering), de par la rapidité et la maîtrise des cinétiques de frittage, permet de maîtriser ces architectures (taille de grain, arrangement, interfaces) et donc de moduler les propriétés finales ^{1,2}.

Grâce à la flexibilité des paramètres expérimentaux offerte par le SPS, nous proposons de contrôler la morphologie et l'anisotropie des inclusions diélectriques dans la matrice ferroélectrique afin d'optimiser les propriétés diélectriques de ces multimatériaux. Pour cela, un ajustement des microstructures des deux phases est envisagé en jouant sur la composition de la phase ferroélectrique, la taille et la

densité des inclusions diélectriques (MgO, TiO₂). L'impact de la fraction volumique d'inclusions sur les propriétés macroscopiques sera également évalué tout comme les conséquences de la pression appliquée à différentes étapes du cycle de frittage sur la géométrie finale des inclusions.

AF-17-1528

Utilisations de la tomographie à rayons X pour l'étude de la mise en forme des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1528

E. Serris, O. Valfort, O. Bonnefoy.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France).

La tomographie à rayons X est une technique non destructive qui consiste à reconstruire un objet à trois dimensions à partir d'un ensemble d'images obtenues selon différentes orientations de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. Cette technique est notamment utilisée dans le domaine médical et celui de la science des matériaux. Dans notre laboratoire spécialiste des poudres cette technique d'analyse est un atout notamment pour les études de mise en forme des poudres.

En effet, nous pouvons suivre les textures tout au long de la mise en forme. Pour les poudres initiales nous pouvons avoir la structure des agglomérats. Ensuite, nous pouvons déterminer les caractéristiques des empilements granulaires avec les structures des pores en trois dimensions ainsi que les évolutions des caractéristiques (densités, compacités, coordinances) tout au long de l'empilement. Pour finir, les caractéristiques texturales (porosités, répartitions des pores) ainsi que les densités locales peuvent être calculées pour les comprimés, mais aussi des analyses d'homogénéité de composition et de répartition spatiale dans le cas de comprimés obtenus avec des mélanges.

CM-17-1530

Formulation d'alliages à base tungstène et nanoindentation

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1530

M. Laurent-Brocq ¹, R. Cury ², Y. Champion ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182, CNRS - UPE - Thiais (France), ²PLANSEE Tungsten Alloys - St Pierre En Faucigny (France).

Les alliages à base tungstène sont des matériaux réfractaires présentant un bon compromis entre ductilité et résistance mécanique. En effet, ces matériaux sont composés de grains sphériques micrométriques de W, très durs, entourés d'une phase liante plus ductile, tels que les alliages Ni-Fe que l'on étudiera ici. Cette microstructure est obtenue par frittage solide liquide d'un mélange de poudres de W, de Ni et de Fe. Après frittage, une partie du W reste en solution solide dans la phase liante, constituée des autres éléments d'alliage. Les propriétés mécaniques de l'alliage sont influencées par la taille des grains de W, la concentration en W dans la phase liante et la présence éventuelle de phases fragilisantes. On a étudié l'influence de la formulation des poudres, et plus précisément du ratio Ni/Fe, sur ces caractéristiques.

Pour cela, des alliages W-Ni-Fe ont été élaborés par frittage avec différents ratios Ni/Fe puis traités thermiquement. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Leur comportement mécanique a ensuite été étudié par nanoindentation. Pour la première fois, on a ainsi pu mesurer localement la dureté et le module d'Young de la phase liante après frittage et après traitement thermique. On a également mesuré l'évolution de la dureté et du module d'Young lorsque l'on traverse l'interface entre la phase liante et un grain de W (voir Fig).

AF-17-1545

Courbes maitresses de frittage du spinelle $MgAl_2O_4$

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1545

R. Macaigne ¹, R. Heuguet ¹, A. Thuault ¹, P. Lemoine ¹, E. Savary ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²LMCPA - Maubeuge (France).

L'oxyde à structure spinelle $MgAl_2O_4$ présente des propriétés optiques très intéressantes liées à sa possible transparence dans le domaine des infra-rouge, ainsi que des propriétés mécaniques élevées. Ce matériau est aujourd'hui largement utilisé dans le domaine des réfractaires et constitue un candidat très prometteur pour les applications structurales et optiques dans le domaine de l'industrie nucléaire (bonne tenue sous irradiations) ou de protections (blindage, dôme transparent etc..). L'attractivité de ce matériau est majoritairement liée à ses propriétés de transparence et par conséquent à l'obtention d'une densité relative proche de 100%. Le frittage constitue alors une étape essentielle et l'ajout de dopants, une alternative judicieuse. Deux voies d'optimisation sont envisagées : d'abord par l'ajout de dopants autorisant le frittage en phase liquide (B_2O_3), et ensuite par l'ajout de dopants (LiF) permettant de promouvoir les phénomènes de diffusion. Dans le but de caractériser et d'optimiser le frittage d'un tel matériau, il est intéressant de disposer d'un outil permettant d'évaluer l'impact des dopants. Les Master Sintering Curve (MSC) constituent une solution pertinente à cette problématique. Elles permettent la caractérisation d'un frittage selon le procédé utilisé et la composition sélectionnée. Le principe de cette méthode repose sur l'étude dilatométrique du matériau soumis à différentes cinétiques de chauffe et permet de déterminer une énergie d'activation caractéristique. Cette énergie représente une modélisation du processus de frittage indépendante des cinétiques de chauffe, et autorise donc une comparaison directe. L'objet de cette communication est de présenter les résultats de l'exploitation des courbes maîtresses de frittage sur le spinelle dopé ou non.

CI-17-1697

Besoins actuels et futurs des matériaux pour équipements et turbomachines aéronautiques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-1697

J.Y. Guedou.

Snecma - Moissy Cramayel (France).

Les matériaux sont au cœur des enjeux stratégiques et économiques dans la conception et la fabrication des équipements et turbomachines aéronautiques orientés suivant 4 axes :

la réduction de la masse

l'augmentation de la performance en termes de rendement propulsif ce qui se traduira par des charges thermiques et mécaniques toujours plus élevées
la réduction des coûts, en particulier associés à la réduction de la non qualité sur les matériaux et aussi le développement de procédés de fabrication innovants et efficace
la prise en compte des effets sur l'Environnement à décliner selon la directive européenne REACH.

Les matériaux et procédés associés seront primordiaux pour l'émergence des ruptures technologiques imposées par des spécifications de plus en plus exigeantes.

La réduction de masse passe par des travaux sur les composites à matrice organique pour remplacer des composants en alliages d'aluminium ou de titane dans les parties les plus froides. Les composés intermétalliques trouveront aussi leur place grâce à leurs hautes résistances spécifiques de même que les matériaux à très haute résistance (aciers, superalliages, alliages de titane...) permettant des allègements de structures.

L'augmentation de la résistance à haute température passe par le développement de matériaux au delà des superalliages à base nickel qui ont quasiment atteint leurs

limites. Pour conserver une densité limitée, il faudra considérer des intermétalliques réfractaires, à base NbSi par exemple et au delà de matériaux non métalliques : des céramiques structurales particulières, des composites à matrice et fibres céramiques. Ces nouveaux matériaux feront aussi appel à des procédés de fabrication innovants sur lesquels il est également escompté des réductions de coût de production . Parmi ces procédés, les techniques de fabrication directe auront naturellement une place primordiale Pour les matériaux traditionnels, la réduction des coûts est directement associée à la diminution des non qualités, ce qui implique une connaissance approfondie des mécanismes de périssement des pièces mais aussi l'apport des modèles de simulation sera déterminant.

Enfin le souci Environnemental en perspective de développement durable implique de remplacer des substances chimiques interdites par la directive européenne REACH. Le recyclage des matériaux est aussi un axe fort de recherche, pour des considérations écologiques mais aussi avec un fort impact du point de vue économique et stratégique.

CI-17-1752

Texture developing and some properties of feeble magnetic ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-1752

Y. Sakka, S. Suzuki, T. Uchikoshi.

Nationa Institute for Materials Science (NIMS) - Ibaraki (Japon).

The controlled development of texture is one of the ways for effectively improving properties of ceramics. We have demonstrated the new processing of textured ceramics with a feeble magnetic susceptibility by colloidal processing in a high magnetic field and subsequent sintering. The principle of the process is that a crystal with an anisotropic magnetic susceptibility will rotate to an angle minimizing the system energy when placed in a magnetic field. To obtain the oriented materials with feeble magnetic susceptibilities, the following conditions are necessary: (1) the particle should be single crystal and well dispersed, (2) crystal structure should be non-cubic to yield an anisotropic magnetic susceptibility, (3) magnetic energy should be larger than thermal motion energy, (4) the viscosity of the suspension should be low enough to rotate the particles with a low energy, and (5) grain growth is necessary to obtain a highly oriented structure especially when spherical particles are used [1]. As colloidal processing, slip casting and electrophoretic deposition (EPD) have been conducted [2].

Some trials have been presented to fabricate highly textured ceramics using template particles, changing magnetic susceptibility of different cationic doping, rotation magnetic field, etc. This processing can be applied to fabricate many kinds of textured ceramics with non-cubic structure, such as α -Al₂O₃, TiO₂, ZnO, AlN, SiC, Si₃N₄, MAX phase materials, ZrB₂, B₄C, etc. Crystalline-textured controlled laminated composites can be fabricated by two methods: one is textured layered structure materials, such as textured MAX phase ceramics, and the other is using electrophoretic deposition by varying the angle between the vectors of electric field and magnetic field.

Some anisotropic properties, such as mechanical properties, thermal conductivity, oxidation resistance, etc. will be demonstrated. Typical examples of excellent properties of textured ceramics are high thermal conductive Si_3N_4 (Fig. 1) [3], shell-like structure of MAX phase ceramics such as Nb_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ with excellent bending strength and fracture toughness (Fig. 2) [4].

References

- [1] Y. Sakka and T. S. Suzuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 113, 26-36 (2005).
- [2] Y. Sakka and T. Uchikoshi, KONA Powder and Particle, No.28, 74-90 (2010).
- [3] X. Zhu, Y. Sakka, et al., J. Europ. Ceram. Soc., 34, 2585–2589 (2014).
- [4] C. Hu, Y. Sakka, et al., Scripta Mater., 64, 765-768 (2011).

AF-17-1768

Frittage SPS de composites céramique-intermétallique pour systèmes barrières thermiques auto-cicatrisants

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1768

F. Nozahic.

INP-ENSIACET - Toulouse (France).

Frittage SPS de composites céramique-intermétallique pour systèmes barrières thermiques auto-cicatrisants

Franck Nozahic¹, Daniel Monceau¹, Alexandra Lucia Carabat², Claude Estournès³

¹ CIRIMAT, équipe MEMO, ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

² Department of Materials Science and Engineering, TU Delft, Mekelweg 2, 2628 CD Delft, The Netherlands

³ CIRIMAT, équipe NNC, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Les systèmes barrières thermiques (TBC) sont destinés à protéger les superalliages à base de Ni utilisés pour la fabrication des parties les plus chaudes des turbines. Ils sont composés d'une couche céramique en zircono yttrée déposée sur une sous-couche d'adhérence riche en Al qui conduit à la formation d'un oxyde protecteur (Al_2O_3). En service, les TBC sont soumis à des conditions sévères qui peuvent générer la formation de fissures. La croissance et la coalescence de ces fissures peut alors engendrer un écaillage à quelques micromètres au-dessus de l'interface métal/céramique.

Le projet européen SAMBA a pour but de développer une nouvelle couche composite céramique-intermétallique qui présente des propriétés auto-cicatrisantes afin d'augmenter la durée de vie des TBC. Pour cela, des particules de $MoSi_2$ revêtues d'une couche d' Al_2O_3 protectrice sont intégrées au sein d'une matrice en zircono yttrée. Une précédente étude¹ a montré que lors d'une exposition à haute

température en milieu oxydant d'un tel composite, les particules de MoSi_2 (non revêtues) réagissent pour former de la silice, qui remplit les fissures, et réagit ensuite avec la matrice pour former une nouvelle phase solide : du zircon (ZrSiO_4). La formation de cette phase permet de restaurer une partie des propriétés mécaniques du composite.

Ce travail repose sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux modèles par SPS (Spark Plasma Sintering) pour alimenter un modèle de comportement mécanique et le suivi de l'oxydation et de l'endommagement de ces composites par thermogravimétrie cyclique².

¹V. Kochubey and W.G. Sloof, Self-healing mechanisms in thermal barrier coatings; in: E. Lugscheider (Ed.), Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008 (DVS Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, ISBN 978-3-87155-979-2), Maastricht, The Netherlands, 1-3 June 2008.

²Monceau, Daniel and Poquillon, Dominique Continuous Thermogravimetry under Cyclic Conditions. (2004) Oxidation of Metals, vol. 61 (n° 1 - 2). pp. 143-163. ISSN 0030-770X

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Afanga K. [01069](#) | CM-17-1069
Aimable A. [01465](#) | CM-17-1465, [01485](#) | CM-17-1485
Alahraché S. [00920](#) | CM-17-920
Albino M. [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Allain N. [00925](#) | AF-17-925
Allemand A. [00372](#) | AF-17-372
Allix M. [00920](#) | CM-17-920
Antou G. [01149](#) | CM-17-1149
Ariane M. [00098](#) | CM-17-98, [00740](#) | CM-17-740
Arnaud C. [00467](#) | AF-17-467
Aymonier C. [01133](#) | CM-17-1133

B

Babelot C. [00950](#) | CM-17-950
Badev A. [00992](#) | CI-17-992
Bailleux M. [01488](#) | CM-17-1488
Baron M. [01516](#) | AF-17-1516
Barraud E. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [00913](#) | AF-17-913, [00925](#) | AF-17-925
Barthelemy F. [00098](#) | CM-17-98
Basly B. [01133](#) | CM-17-1133
Bayle J.P. [00812](#) | CM-17-812
Beaudet-Savignat S. [00138](#) | CM-17-138
Beaudrouet E. [01485](#) | CM-17-1485
Béclin F. [00871](#) | AF-17-871
Begin-Colin S. [00913](#) | AF-17-913
Bei G.P. [00857](#) | CM-17-857
Bernard F. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [00740](#) | CM-17-740
Berthelot R. [01133](#) | CM-17-1133
Bienia M. [01465](#) | CM-17-1465
Billard R. [00372](#) | AF-17-372
Blond E. [00084](#) | CI-17-84
Bonhomme A. [00109](#) | CI-17-109
Bonnefont G. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117, [01184](#) | AF-17-1184
Bonneyoy O. [01528](#) | AF-17-1528
Boulesteix R. [00994](#) | CM-17-994
Bouvard D. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992
Bouzat F. [01394](#) | CM-17-1394
Boyer M. [00920](#) | CM-17-920
Brach N. [00098](#) | CM-17-98
Brisson E. [00109](#) | CI-17-109
Buffière S. [01133](#) | CM-17-1133
Burr A. [00611](#) | AF-17-611

C

Calves P. [00109](#) | CI-17-109
Carrado A. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
Carry C.P. [00611](#) | AF-17-611
Carry C. [00992](#) | CI-17-992
Castelnau O. [00103](#) | AF-17-103
Chaix J.M. [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992, [01164](#) | AF-17-1164
Chamayou A. [01516](#) | AF-17-1516
Champion Y. [01530](#) | CM-17-1530
Charlot F. [01117](#) | CM-17-1117
Chartier T. [00084](#) | CI-17-84
Chevallier G. [00467](#) | AF-17-467, [00798](#) | CM-17-798, [01069](#) | CM-17-1069, [01133](#) | CM-17-1133, [01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523

Choron D. [00138](#) | CM-17-138
Chotard T. [00950](#) | CM-17-950
Chrétien L. [00994](#) | CM-17-994
Clavier N. [00180](#) | CM-17-180
Colin C. [00103](#) | AF-17-103
Collet R. [01117](#) | CM-17-1117
Courret A. [01184](#) | AF-17-1184
Courtois C. [01365](#) | CM-17-1365
Croquesel J. [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992
Cury R. [01530](#) | CM-17-1530

D

Dacheux N. [00180](#) | CM-17-180
Darsy G. [01394](#) | CM-17-1394
D'astorg S. [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [01365](#) | CM-17-1365
Delagnes D. [00798](#) | CM-17-798
Delaunois F. [00347](#) | AF-17-347
Delette G. [00812](#) | CM-17-812
Desplat O. [00730](#) | AF-17-730
Doncieux A. [00950](#) | CM-17-950
Dossou-Yovo C. [01485](#) | CM-17-1485
Drawin S. [00989](#) | AF-17-989
Dubois S. [00857](#) | CM-17-857
Dufour P. [00152](#) | CM-17-152
Dupuis S. [00152](#) | CM-17-152
Durand L. [01069](#) | CM-17-1069

E

Elissalde C. [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Epherre R. [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Estournes C. [01069](#) | CM-17-1069
Estournès C. [00467](#) | AF-17-467, [00798](#) | CM-17-798, [01133](#) | CM-17-1133, [01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523

F

Fantozzi G. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117
Farhat S. [01132](#) | CM-17-1132
Fayon F. [00920](#) | CM-17-920
Feulvarch E. [00109](#) | CI-17-109
Foucaud S. [01394](#) | CM-17-1394
Frédéric B. [01117](#) | CM-17-1117

G

Gaffet E. [00925](#) | AF-17-925
Galet L. [01516](#) | AF-17-1516
Garnier V. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735
Gauthier-Brunet V. [00857](#) | CM-17-857
Geffroy P.M. [00084](#) | CI-17-84
Georges M. [01149](#) | CM-17-1149
Gerber O. [00913](#) | AF-17-913
Goeriot D. [00605](#) | CM-17-605, [00672](#) | AF-17-672, [00756](#) | AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
Goglio G. [01133](#) | CM-17-1133
Gorny C. [00103](#) | AF-17-103
Grosseau P. [00730](#) | AF-17-730, [01516](#) | AF-17-1516
Guedou J.Y. [01697](#) | CI-17-1697
Guiderdoni C. [00467](#) | AF-17-467
Guignard A. [00950](#) | CM-17-950
Guillemet-Fritsch S. [00152](#) | CM-17-152
Guillet F. [00138](#) | CM-17-138
Guillon O. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472

H

Habert A. [00694](#) | AF-17-694
Herbst F. [01117](#) | CM-17-1117
Herlin N. [00694](#) | AF-17-694, [00735](#) | CM-17-735
Hervas I. [00677](#) | CM-17-677
Heuguet R. [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992, [01545](#) | AF-17-1545
Housaer F. [00871](#) | AF-17-871
Houta N. [00875](#) | CM-17-875
Huez J. [00798](#) | CM-17-798
Hug E. [00677](#) | CM-17-677
Huger M. [00950](#) | CM-17-950

J

Jacques S. [00291](#) | CM-17-291
Jean-Marc C. [01117](#) | CM-17-1117
Jorand Y. [00735](#) | CM-17-735
Jouini N. [01132](#) | CM-17-1132

K

Katz A. [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846
Keller C. [00677](#) | CM-17-677
Kharchouche F. [01365](#) | CM-17-1365
Kosior F. [00809](#) | CM-17-809
Kus U. [00798](#) | CM-17-798

L

L. Lecomte-Nana G. [01465](#) | CM-17-1465
Lalanne S. [00631](#) | AF-17-631
Lallemant L. [00631](#) | AF-17-631
Lambert P. [00605](#) | CM-17-605, [00992](#) | CI-17-992
Landais S. [00631](#) | AF-17-631
Lanfant B. [00735](#) | CM-17-735
Laurent C. [00467](#) | AF-17-467
Laurent-Brocq M. [01530](#) | CM-17-1530
Lay S. [00992](#) | CI-17-992
Le Gallet S. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117
Le Roux N. [01132](#) | CM-17-1132
Lechelle J. [00180](#) | CM-17-180
Lecomte-Nana G. [00875](#) | CM-17-875
Leconte Y. [00694](#) | AF-17-694, [00735](#) | CM-17-735, [01394](#) | CM-17-1394
Lecouturier F. [00467](#) | AF-17-467
Ledain O. [00291](#) | CM-17-291
Legris A. [00871](#) | AF-17-871
Lejeune M. [01485](#) | CM-17-1485
Lemmonier S. [00925](#) | AF-17-925
Lemoine P. [01545](#) | AF-17-1545
Lemonnier S. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [00913](#) | AF-17-913
Lepetitcorps Y. [00372](#) | AF-17-372
Leriche A. [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [01365](#) | CM-17-1365
Leridon B. [01132](#) | CM-17-1132
Lesseur J. [01523](#) | CM-17-1523
Lucas R. [01394](#) | CM-17-1394

M

Macaigne R. [01545](#) | AF-17-1545
Maglione M. [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Maillé L. [00291](#) | CM-17-291
Maitre A. [00994](#) | CM-17-994, [01149](#) | CM-17-1149,

[01394](#) | CM-17-1394
Majjmel J. [01133](#) | CM-17-1133
Maniere C. [01069](#) | CM-17-1069
Marinel S. [00138](#) | CM-17-138, [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992, [01365](#) | CM-17-1365, [01545](#) | AF-17-1545
Marnier G. [00677](#) | CM-17-677
Martin C.L. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472
Matzen G. [00920](#) | CM-17-920
Mauguen G. [01488](#) | CM-17-1488
Mayne-Lhermite M. [00735](#) | CM-17-735
Mercone S. [01132](#) | CM-17-1132
Mesguich D. [00467](#) | AF-17-467
Meunier C. [00672](#) | AF-17-672, [00992](#) | CI-17-992
Minier L. [00098](#) | CM-17-98, [00740](#) | CM-17-740
Missiaen J.M. [01164](#) | AF-17-1164
Mitoseriu L. [01523](#) | CM-17-1523
Monceau D. [00467](#) | AF-17-467
Monchoux J.P. [01184](#) | AF-17-1184
Mornet S. [01133](#) | CM-17-1133
Muñoz M. [01394](#) | CM-17-1394

N

Naimi F. [00740](#) | CM-17-740, [01117](#) | CM-17-1117
Nardin M. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
Niepce J.C. [00740](#) | CM-17-740
Niknam V. [01465](#) | CM-17-1465
Nkou Bouala G.I. [00180](#) | CM-17-180
NouDEM J. [00677](#) | CM-17-677
Nozahic F. [01768](#) | AF-17-1768

O

Ohin D. [00950](#) | CM-17-950
Ota T. [00950](#) | CM-17-950
Ouar N. [01132](#) | CM-17-1132

P

Papillon A. [01164](#) | AF-17-1164
Peigney A. [00467](#) | AF-17-467
Peillon N. [00756](#) | AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
Petit J. [00631](#) | AF-17-631
Peyratout C. [00875](#) | CM-17-875
Peyre P. [00103](#) | AF-17-103
Philippot G. [01133](#) | CM-17-1133
Picart S. [00812](#) | CM-17-812
Pichon B. [00913](#) | AF-17-913
Pinault M. [00735](#) | CM-17-735
Podor R. [00180](#) | CM-17-180
Porterat D. [00694](#) | AF-17-694
Pouzet S. [00103](#) | AF-17-103
Pradelles N. [00950](#) | CM-17-950, [01149](#) | CM-17-1149

Q

Queudet H. [00925](#) | AF-17-925
Quinsac A. [00694](#) | AF-17-694

R

Radiguet B. [00677](#) | CM-17-677
Ravoisier A. [01264](#) | AF-17-1264
Reichmann M. [00084](#) | CI-17-84
Reignoux Y. [00994](#) | CM-17-994
Revirand P. [01488](#) | CM-17-1488
Reynaud C. [00694](#) | AF-17-694
Rguiti M. [01365](#) | CM-17-1365
Richet N. [00084](#) | CI-17-84

Ritti M.H. [00631](#) | AF-17-631
Rogeon P. [00109](#) | CI-17-109
Roure S. [01164](#) | AF-17-1164

S

Sakka Y. [01752](#) | CI-17-1752
Sallé C. [00994](#) | CM-17-994
Sato A. [01516](#) | AF-17-1516
Saunier S. [00605](#) | CM-17-605, [00672](#) | AF-17-672,
[00756](#) | AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
Sauvage X. [00677](#) | CM-17-677
Savary E. [00992](#) | CI-17-992, [01365](#) | CM-17-1365,
[01545](#) | AF-17-1545
Schellekens H. [01164](#) | AF-17-1164
Schoenstein F. [01132](#) | CM-17-1132
Schuster F. [00694](#) | AF-17-694
Schwertz M. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792,
[00809](#) | CM-17-809
Serris E. [00730](#) | AF-17-730, [01516](#) | AF-17-1516,
[01528](#) | AF-17-1528
Servin G. [00098](#) | CM-17-98
Singlard M. [01485](#) | CM-17-1485
Sorrel E. [00809](#) | CM-17-809
Stanciu V.I. [00347](#) | AF-17-347
Sublemontier O. [00694](#) | AF-17-694
Suzuki S. [01752](#) | CI-17-1752

T

Tabalaiev K. [00677](#) | CM-17-677
Tenailleau C. [00152](#) | CM-17-152
Tesseier-Doyen N. [00875](#) | CM-17-875
Thault A. [00992](#) | CI-17-992

Thomas G. [01516](#) | AF-17-1516
Thuault A. [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611,
[01365](#) | CM-17-1365, [01545](#) | AF-17-1545
Tingaud D. [00871](#) | AF-17-871
Touzin M. [00871](#) | AF-17-871
Tromas C. [00857](#) | CM-17-857
Trzaska Z. [01184](#) | AF-17-1184

U

Uchikoshi T. [01752](#) | CI-17-1752

V

Valfort O. [01528](#) | AF-17-1528
Vallat M.F. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792,
[00809](#) | CM-17-809
Valon M. [01485](#) | CM-17-1485
Villeroy B. [01132](#) | CM-17-1132
Vitry V. [00347](#) | AF-17-347

W

Weibel A. [00467](#) | AF-17-467, [01133](#) | CM-17-1133,
[01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523

Y

Yan Z. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472
Yu W. [00857](#) | CM-17-857

Z

Zuo F. [00992](#) | CI-17-992