

La technologie FAST, une solution rapide pour fritter, assembler et synthétiser différentes classes de matériaux

F. NAIMI, L. MINIER, S. LE GALLET, J.C. NIEPCE, F. BERNARD

Laboratoire ICB UMR 5209 CNRS / Université de Bourgogne, 9 Avenue A. Savary, BP 47 870, 21078 DIJON)

Résumé :

La technologie FAST permet de soumettre l'échantillon à des pulses de courant électrique (0-8V, 1-24 kA) tout en appliquant une charge uniaxiale (16 à 1250 kN) et ceci dans une gamme de température variant de l'ambiante à 2400°C. Les échantillons traités peuvent avoir, pour les plus petites machines, un diamètre variant de 10 à 50 mm et, peuvent dépasser 300 mm pour des équipements industriels. Les expériences sont généralement réalisées sous vide mais il est cependant possible de travailler sous atmosphère contrôlée (argon, azote, hydrogène). Les phénomènes qui régissent le frittage sont toutefois encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches afin de maîtriser ce procédé qui permet de fritter, d'assembler, de synthétiser différents types de matériaux (métaux, céramiques, polymères, composites,...). Il est aujourd'hui indéniable que l'utilisation du FAST autorise des performances exceptionnelles comme une forte limitation de la croissance des grains, la réalisation de pièces à gradients de toutes sortes et enfin, la possibilité de réaliser des assemblages homogènes ou hétérogènes sans apport de matière. De nombreux exemples de réalisation viendront illustrer ces applications.

Abstract :

The technology FAST allows submitting the sample to the DC pulsed current (0-8V, 1-24 kA) while applying a load uniaxiale (16 to 1250 kN) and this in a range of varying temperature of the ambient one until 2400° C. The sintered samples can have, for the smallest apparatus, a diameter varying from 10 to 50 mm and can reach 300 mm, for industrial equipments. The experiences generally are performed under vacuum but it is possible to work under controlled atmosphere (argon, nitrogen, hydrogen). Nevertheless, the phenomena that govern the sintering process are again poorly known and are the object of numerous research in order to control this process that allows to sinter, to assemble, to synthesize different types of materials (metals, ceramics, polymers, composite,). It is undeniable that the usage of the FAST authorizes exceptional performances as a strong limitation of the grain growth, a fabrication of functional graded materials, and, at last, the possibility to realize homogenous or heterogeneous joinings without matter provision. Many examples will come to illustrate these applications.

Mots clefs : Spark Plasma Sintering (SPS), métallurgie des poudres, matériaux nanostructurés, assemblage, frittage réactif.

1 Introduction.

La technologie FAST (Field Assisted Sintering Technology) est essentiellement connue sous l'appellation SPS (Spark Plasma Sintering). Toutefois, le sigle SPS semble être une appellation consacrée par le principal fabricant, la société japonaise SPS SYNTEX (anciennement SUMITOMO Coal Mining); il serait donc préférable de la désigner par l'appellation générique FAST. Cette technique n'est pas nouvelle et a été durant presque quarante ans développée au Japon exclusivement par des industriels et en particulier par la compagnie Sumitomo avec un soutien du Ministère de l'Industrie [1,2]. L'idée de consolider des matériaux métalliques par des procédés de décharges électriques a été proposée dans les années 30 [3,4]. A partir de ce concept, trois procédés de frittage "flash" ont été développés et commercialisés ces dernières années. Il s'agit des procédés d'électrofrittage (HEDS - "Hot Electric Discharge Sintering") [5], "Plasma Activated Sintering" (PAS) [6,7] et "Spark Plasma Sintering" (SPS) [2,8,9]. Dans les années 90, un nouveau procédé appelé "Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis" (FAPAS) [10-14] a également été développé, mais est

toujours à l'échelle laboratoire. Ces procédés sont similaires 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 (DC, DC pulsé ou AC) à travers les pistons de compression en cuivre de la presse, puis à travers les pistons et la matrice en graphite, voire à travers l'échantillon dans le cas de matériaux conducteurs [1]. Le moule agit donc comme une source de chaleur impliquant un gradient de courant et par conséquent de température [15]. Il a été montré expérimentalement et par modélisation, qu'un gradient de température à l'intérieur des composés peut en résulter [16,17]. Cette distribution de température au sein des échantillons peut avoir une influence non négligeable voire néfaste sur l'homogénéité des caractéristiques du matériau donc de ses performances. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que les lignes de courant peuvent provoquer un gradient de densité (supérieure au bord), une hétérogénéité microstructurale et par conséquent un gradient des propriétés mécaniques du bord vers le centre des échantillons [18-20].

Une photographie du dispositif installé à Dijon ainsi qu'un schéma de principe de cet équipement sont présentés figure 1.

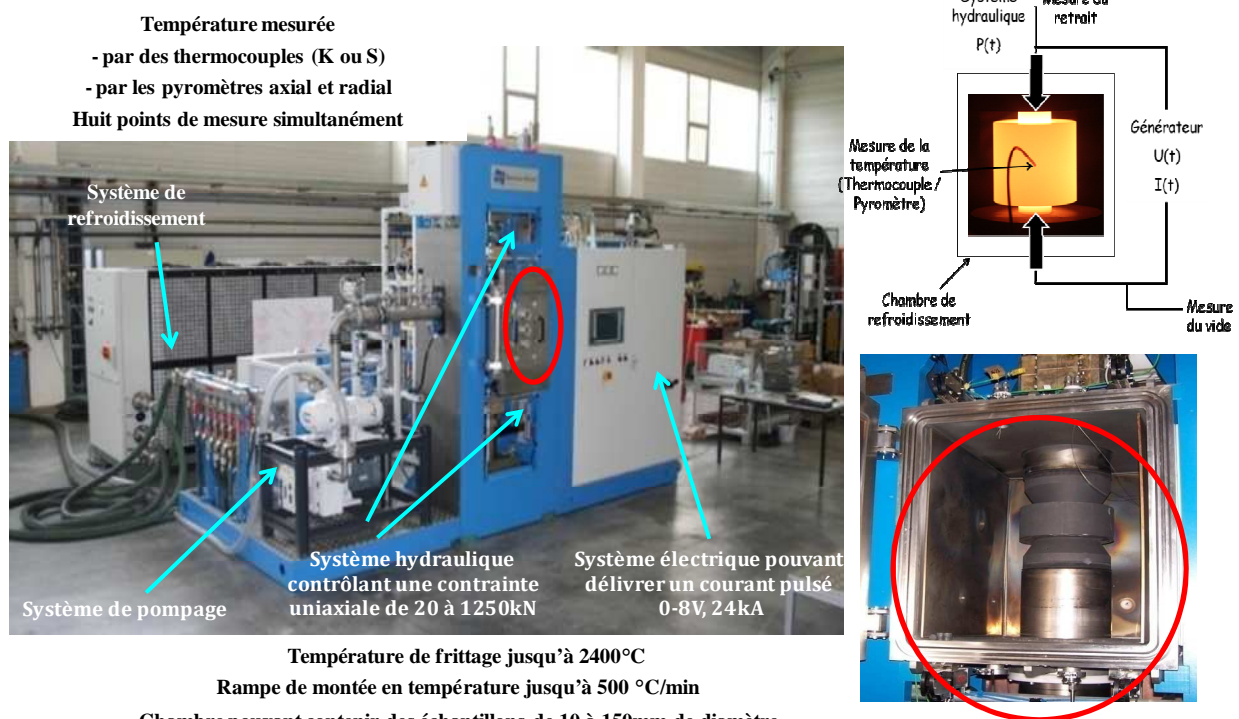


FIG. 1 : Vue d'ensemble de la machine SPS installée à Dijon, HPD 125 et schéma de principe du frittage SPS.

Les phénomènes qui régissent le frittage sont toutefois encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches afin de maîtriser ce procédé qui permet de fritter, d'assembler et de synthétiser différents types de matériaux (métaux, céramiques, polymères, composites,...) [21]. Cependant, sans qu'il soit aujourd'hui clairement expliqué, l'avantage essentiel du procédé FAST, par rapport aux technologies bien connues comme la compression isostatique à chaud ou le pressage uniaxial à chaud, réside dans des temps de frittage très courts, quelques secondes à quelques minutes [21]. 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 homogènes ou hétérogènes sans apport de matière.

2 Le frittage FAST.

Nous avons cherché, par une approche purement expérimentale, d'une part, à appréhender l'effet du courant électrique sur la microstructure de matériaux modèles et, d'autre part, à évaluer le crédit donné à cette technologie pour le frittage de poudres nanostructurées. Les travaux de thèse de L. Minier [22] ont permis de mettre en évidence que la distribution du courant électrique dans le système, constitué du moule et de

l'échantillon, dépend : des conductivités électrique et thermique de l'échantillon, des conditions de frittage, des caractéristiques de l'outillage... L'étude a été réalisée en comparant le frittage d'un matériau électriquement conducteur (nickel) chauffé principalement par effet Joule et d'un matériau électriquement isolant (alumine) chauffé, quant à lui, par transfert d'énergie thermique. L'évolution de la microstructure des échantillons a été ainsi corrélée à la puissance électrique délivrée par la machine et aux caractéristiques électrique et thermique du matériau fritté et de l'outillage. Par ailleurs, l'effet d'échelle a été abordé en vue de contrôler la microstructure des massifs, indépendamment de leurs dimensions. Parce que des approches expérimentales ne sont pas suffisantes pour appréhender tous les cas de figures, une approche numérique en collaboration avec Nexter Munitions et l'Université de Metz vient en appui de ces travaux. Elle permet une simulation thermoélectrique et mécanique du système, constitué du moule et de l'échantillon [23].

La possibilité de produire des composés nanostructurés denses par la technologie FAST a largement été mentionnée dans la littérature [21]. Citons par exemple les travaux permettant de produire des ferrites nanostructurés denses. Les poudres de ferrite de cobalt Fe_2CoO_4 ont été synthétisées en chimie douce [24] (Figure 2). Ces dernières possèdent une taille des cristallites et un paramètre de maille respectivement de 27 nm et 8.3813 Å. La poudre de ferrite de cobalt a été chauffée à 100°C/min sous une pression de 40 MPa. Le temps de maintien à la température de frittage a été fixé à 5 minutes. Les résultats montrent clairement que pour une température de frittage bien inférieure (900°C au lieu de 1350°C pour un frittage conventionnel) et, surtout pour une durée de cycle nettement plus courte (14 minutes au lieu de 5 heures) la croissance des nanocristallites de la poudre de départ est évitée pour un taux de densification atteint identique (91%). En effet, la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX qui était de 27±1 nm avant le frittage est conservée (28±1 nm) (Figure 2).

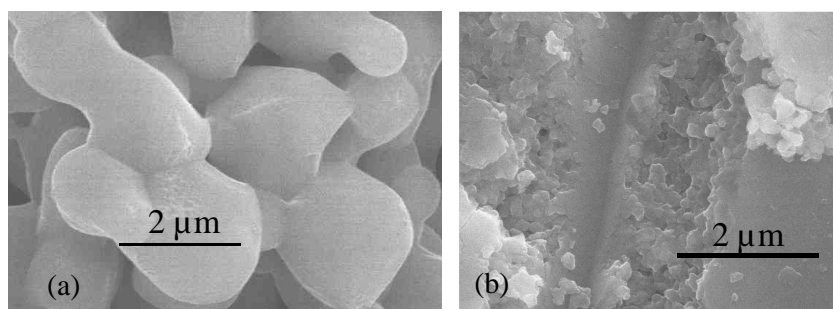


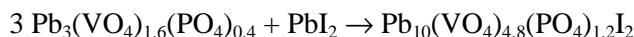
FIG. 2 : (a) Frittage conventionnel sous air d'un ferrite Fe_2CoO_4 élaboré par chimie douce et préalablement mis en forme par pressage uniaxial (5°C/min, 1350°C, 0 min), $d=92\%$. (b) Frittage par SPS de la même poudre placée dans une matrice de carbone sous vide primaire (100°C/min, 900°C, 5 min, 40 MPa), $d=91\%$ [24].

3 Le frittage réactif.

Depuis 2005, nous collaborons avec le laboratoire de conditionnement des déchets nucléaires du CEA Marcoule sur l'élaboration par FAST de matrices céramiques pour le conditionnement de l'iode car l'une des stratégies envisagées pour la gestion des déchets nucléaires à vie longue repose sur leur stockage en couche géologique profonde. La sûreté du stockage repose sur un conditionnement en une matrice chimiquement inerte et dépourvue de porosité ouverte. Cependant, la densification des matériaux à base d'iode requiert des températures de frittage basses car la décomposition de l'iodoapatite (matrice céramique étudiée) de composition $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4.8}(\text{PO}_4)_{1.2}\text{I}_2$ sous air intervient dès 500°C. Dans un premier temps, il n'a été envisagé de densifier cette iodoapatite qu'en milieu confiné. Le confinement du milieu peut être réalisé en phosphovanadate de plomb, de formule $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1.6}(\text{PO}_4)_{0.4}$, qui se densifie, lui aussi, à relativement basse température. C'est pourquoi une étude paramétrique du frittage SPS de poudres broyées de phosphovanadate de plomb, utilisé comme matériau de gangue, a été menée. Elle devait permettre de définir les conditions de broyage du phosphovanadate de plomb de telle sorte qu'il puisse être densifié à une température compatible avec la stabilité thermique de l'iodoapatite. Des échantillons cœur+gangue ont ainsi été frittés par FAST avec succès [25,26].

L'étude plus fine du retrait de ces matériaux a montré qu'il était possible de dissocier le comportement de la gangue de celui du cœur. Il est apparu qu'il était théoriquement possible de réaliser le frittage de l'iodoapatite en milieu non confiné pour des températures inférieures à sa décomposition dans les conditions d'un frittage FAST. Il a donc été envisagé, dans un second temps, le frittage FAST, en milieu non

confiné, de l'iodoapatite. Il a été confirmé que le confinement n'était en effet pas indispensable. Cependant, le taux de densification atteint un palier autour de 88% en raison d'une croissance anormale des grains. Il a donc été envisagé de réaliser la synthèse de l'iodoapatite en même temps que sa consolidation (frittage réactif) selon l'équation bilan de formation:



Nous avons montré qu'il était alors possible de densifier au-delà de 92% l'iodoapatite sans dépasser sa température de décomposition (figure 3). Des essais de frittage FAST interrompus ont été menés pour comprendre la plus grande efficacité du frittage réactif par rapport au frittage non réactif. Nous avons montré qu'elle réside dans la rémanence des réactifs pour des températures supérieures à 350°C. Au-delà de 350°C, la synthèse ainsi que la densification ont alors lieu en présence d'une phase liquide [27].

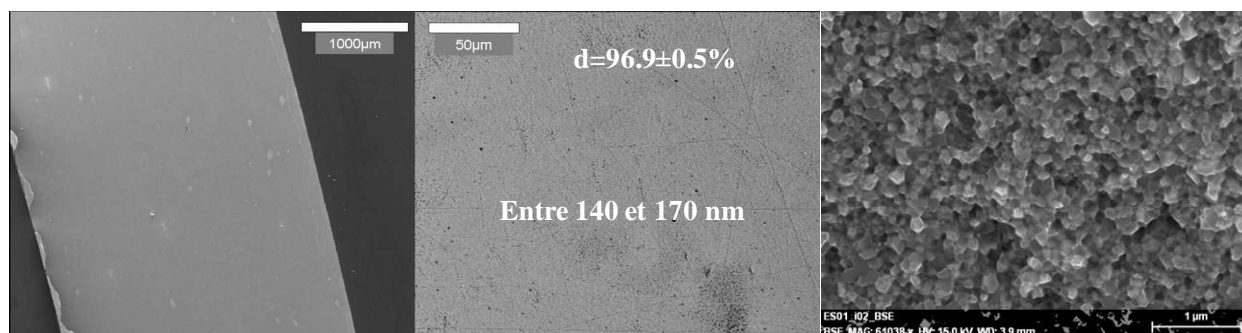


FIG. 3 : Images MEB sous différents grossissements du massif d'iodoapatite $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4.8}(\text{PO}_4)_{1.2}\text{I}_2$ obtenu par frittage réactif. Un composé de densité voisine de 97% présentant une microstructure fine et homogène a été obtenu [27].

4 L'assemblage sans apport de matière.

Depuis plusieurs années, notre équipe de recherche s'est également intéressée à cette opportunité offerte par le procédé FAST pour associer différents types de matériaux qui peuvent se présenter sous forme de poudre ou sous forme de massif aussi bien dans le domaine des céramiques que celui des matériaux métalliques. En effet, via la technologie FAST, différents assemblages homogènes ou hétérogènes peuvent être envisagés. Citons par exemple les travaux dans le cadre du programme de recherche « réacteurs génération IV », pour lequel l'assemblage de deux plaques de SiC a été évalué (CEA ValRhô). Cette étude préliminaire a clairement montré qu'il est possible de réduire voire d'éliminer l'interface entre ces deux céramiques en jouant sur les paramètres FAST (i.e. vitesse de montée en température, température et pression uniaxiale) comme le montre la figure 4.

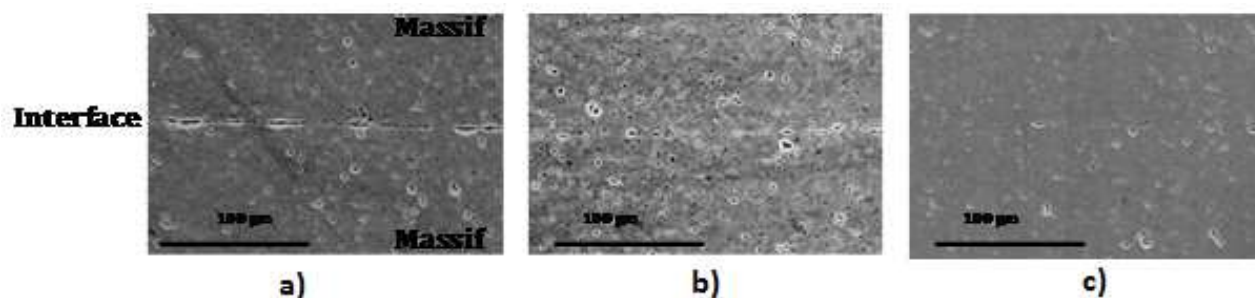


FIG. 4 : Images MEB de l'interface entre deux plaques de SiC assemblées par la technologie FAST en modifiant b) la température et c) la température et la pression uniaxiale par rapport à la condition d'assemblage utilisée en a).

Bien entendu, d'autres types d'assemblages sont actuellement évalués comme l'assemblage hétérogène entre deux alliages métalliques de nature différente comme le montre la figure 5. Là encore en jouant sur les paramètres de la technologie FAST (température, pression, temps) mais aussi sur l'état de surface, par exemple, sur la rugosité et la propreté de surface, il est possible de limiter la formation d'intermétalliques qui sont préjudiciables à la tenue de l'interface lors d'une sollicitation mécanique. En revanche, l'autre intérêt de cette technologie est la possibilité de réaliser l'assemblage lorsque l'interface entre ces deux alliages A/B est parallèle à la force appliquée et aux lignes de courant.

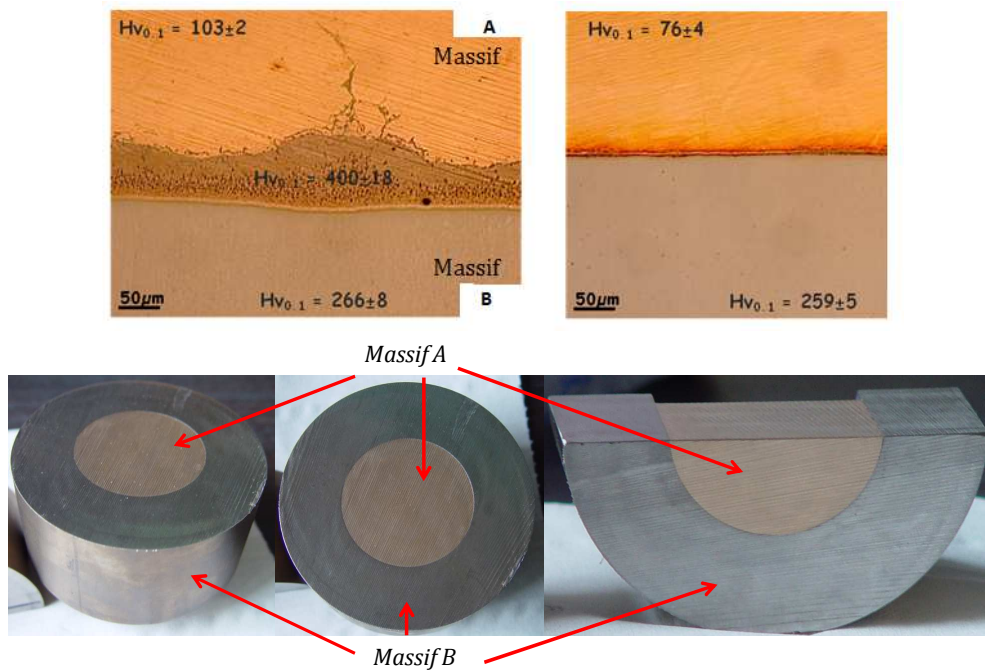


FIG. 5 : Exemples d'assemblages obtenus par FAST entre deux pièces métalliques lorsque l'interface est a) perpendiculaire au sens de l'application de la charge. La préparation de la surface par un décapage et un polissage mécanique contrôlé permet d'éviter la formation d'intermétallique et de réduire l'épaisseur de l'interface b) parallèle au sens d'application de la charge uniaxiale appliquée.

Enfin, d'autres programmes de recherche prometteurs sont actuellement engagés pour concevoir et élaborer des composants à gradient de fonction W/Acier ou W/Cu, en vue d'application comme composants face au plasma d'un réacteur de fusion nucléaire. Dans ce contexte, le tungstène est considéré comme le meilleur candidat en tant que matériau face au plasma dans la partie « divertor » du réacteur, soumise à des flux d'énergie de l'ordre de 10 MW/m^2 . Dans le futur réacteur DEMO, le matériau de structure sera un acier ferritique refroidi à l'hélium sous pression. Toutefois, l'assemblage du W sur la partie structurale reste problématique. De plus, l'interface W/Cu ou W/Acier de l'assemblage sera soumise à des contraintes thermomécaniques sévères dans les composants sous haut flux. L'utilisation d'une transition plus « douce » entre les matériaux permettrait de limiter ces contraintes et de faciliter l'élaboration des composants. Ainsi, l'objectif des travaux en cours est d'élaborer par les techniques de la métallurgie des poudres, en particulier via la technologie FAST, une structure à gradient de composition pour assurer la transition entre le matériau face au plasma et le matériau de structure.

5 Conclusion.

Ces différents exemples montrent clairement que pour progresser dans la compréhension du rôle de la stimulation électrique sur les mécanismes de grossissement des grains et de consolidation, il est indispensable de conduire cette comparaison sur des systèmes modèles en utilisant diverses sources de courant. Par voie de conséquence, une meilleure maîtrise des conditions de synthèse nous permettra d'en contrôler les étapes déterminantes et, de produire ainsi des matériaux à microstructure et à taux de densification contrôlés comme les matériaux denses nanostructurés.

Parallèlement pour les matériaux à gradient de fonction, la mise au point de cette technologie impose de développer, en particulier, des modèles pour mettre au point des moules spécifiques prenant en compte les différences de température de frittage à appliquer sur les différentes zones du cylindre. Ainsi, la possibilité d'assembler différents types de matériaux (incluant quelques polymères) ouvre de nouvelles perspectives d'applications pour ces matériaux à gradient de fonction.

Cette technologie dite « innovante » ouvre de nouvelles perspectives pour les applications nucléaires en particulier pour la conception et la réalisation de « composants novateurs » dans le cadre des programmes de recherches sur les réacteurs du futur.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les différents partenaires qui ont contribué de près ou de loin aux travaux présentés dans cet article. En particulier, nous aimerions remercier tous nos partenaires des différents centres du CEA impliqués dans les programmes mentionnés.

References

- [1] Inoue K, Electric-discharge sintering, US Patent No.: 3.241.956 (1966).
- [2] Tokita M., Trends in advanced spark plasma sintering systems and technology. Functionally gradient materials and unique synthetic processing methods from next generation of powder technology. Funtai
- [3] Taylor G. F., Apparatus for making hard metal compositions, U.S. Patent No.:US.1,896,854 (Feb.7, 1933).
- [4] Pulse electric current synthesis and processing of materials, Proceedings of the 6th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology (PacRIM6), September 11-16 2005, Maui, Hawaii, edited by Munir Z. A., Ohyanagi M., Tokita M., Khor M., Hirai T. and Anselmi-Tamburini U., *Ceramics Transactions*, Volume 194, 2006, A John Wiley and Sons, INC., Pub.
- [5] Michaliski A., Krasnowski M., Rosinski M., Siemaszko D., Nanocrystalline (FeAl-TiC) composite sintered by a pulse electric discharge, 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Symp. Proc., V.7, 2885, (2001).
- [6] Cahn R.W., Nanostructures come of age, *Nature*, 359, 591, (1992).
- [7] Venkataswamy M. A., Schneider J. A., Groza J. R., Mukherjee A. K., Yamazaki K., Shoda K., Mechanical alloying processing and rapid plasma activated sintering consolidation of nanocrystalline iron-aluminides, *Mat. Sci. Eng. A207*, 153, (1996).
- [8] Um T. Y., Abe T., Sumi S., Fabrication of intermetallic compounds by spark plasma sintering. *J. Mater. Synth. & Process.*, 7 (5), 303, (1999).
- [9] Omori M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng A287*, 183, (2000).
- [10] Feng A., Munir Z. A., The relationship between field direction and wave propagation in activated combustion synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (8), 2049, (1996).
- [11] Shon I. J., Munir Z. A., Synthesis of $\text{MoSi}_2\text{-xNb}$ and $\text{MoSi}_2\text{-y ZrO}_2$ composites by field-activated combustion method, *Mater. Sci. Eng. A202*, 256, (1995).
- [12] Munir Z. A., The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion, *Mat. Sci. Eng. A287*, 125, (2000).
- [13] Munir Z. A., Charlot F., Bernard F., Gaffet E., One-Step Synthesis and Consolidation of Nanophase Materials, U.S. Patent No.:US.6,200,515 (2001).
- [14] Munir Z. A., Woolman J. N., Petrovic J. J., Microalloying of transition metal silicides by mechanical activation and field-activated reaction - US Patent No.:6 613 276 (2003).
- [15] Nygren M., Shen Z., On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, *Solid State Sciences*, V.5 (1), 125, (2003).
- [16] Wang Y. C., Fu Z. Y., Study of temperature field in spark plasma sintering, *Mat. Sci. Eng. B90*, 34, (2002).
- [17] Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J. E., Munir Z. A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Mater. Sci. Eng. A394*, 139, (2005).
- [18] Chen D. J., Mayo M. J., Rapid rate sintering of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-3 mol\% Y}_2\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (4), 906, (1996).
- [19] Wang S. W., Chen L. D., Hirai T., Kang Y. S., Microstructural inhomogeneity in Al_2O_3 sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process, *J. Mater. Sci. Letters*, 18, 1119, (1999).
- [20] Ji G., Goran D., Bernard F., Grosdidier T., Gaffet E., Munir Z.. Structure and composition heterogeneity of FeAl alloy prepared by one-step synthesis and consolidation processing and their influence on grain size characterization. *J. Alloys and Comp.* 420, 158, (2006).
- [21] Orru R., Licheri R., Mario Locci A., Cincotti A., and Cao G., *Materials Science and Engineering R63*, 127 (2009).
- [22] Minier L., Le Gallet S., Grin Yu., Bernard F., Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder, *J. Alloys and Comp.* 508,412 (2010).

- [23] Couque H., Wolff C., Minier L., Le Gallet S., Bernard F., Nicolas G., "Temperature distribution during the transitory and stationary phases for the electrical field material processing SPS of conducting and non conducting materials", Proceedings of the Advanced Processing for Novel Functional Materials 2008 conference, January 23-25th, Dresden, Germany
- [24] Millot N., Le Gallet S., Aymes D., Bernard F., Grin Y.. Spark Plasma Sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 921 (2007).
- [25] Campayo L., Le Gallet S., Grin Yu., Bart F., Bernard F., Sintering of lead phospho-vanadate by spark plasma sinterin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1477 (2009).
- [26] Brevet N°E.N. 07/58128 – 8 Octobre 2007 "Utilisation de la technique de frittage flash pour la synthèse et la densification d'iodoapatites", L. Campayo (CEA ValRhô), S. Le Gallet (ICB), F. Bart (CEA ValRhô), F. Bernard (ICB), Y. Grin (Max Planck Institut, Dresde)
- [27] Campayo L., Courtois E., Le Gallet S., Grin Yu., Bernard F., Spark Plasma Sintering of Iodine-Bearing Apatit. *J. Nuclear Mater.* 400, 251 (2010).