



HAL
open science

Co-frittage sous charges d'assemblages multi-poudres pour l'obtention de formes complexes : couplage entre SPS et impression 3D

Joseph Le Cloarec

► **To cite this version:**

Joseph Le Cloarec. Co-frittage sous charges d'assemblages multi-poudres pour l'obtention de formes complexes : couplage entre SPS et impression 3D. Matériaux. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC284 . tel-04510911

HAL Id: tel-04510911

<https://theses.hal.science/tel-04510911>

Submitted on 19 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

**Co-frittage sous charges d'assemblages multi-poudres pour
l'obtention de formes complexes : couplage entre SPS et
impression 3D**

Présentée et soutenue par
JOSEPH LE CLOAREC

Thèse soutenue le 21/11/2023
devant le jury composé de :

M. FRÉDÉRIC SCHOENSTEIN	Professeur des universités - UNIVERSITE PARIS 13 PARIS-NORD	Rapporteur du jury
M. CHARLES MANIÈRE	Chargé de recherche HDR - CNRS	Membre du jury Co-encadrant
M. FOAD NAIMI	Chef d'entreprise - SINTERMAT	Membre du jury
MME CLÉMENCE PETIT	Maître de conférences - ENSM ST ETIENNE	Membre du jury
M. FRÉDÉRIC BERNARD	Professeur des universités - UNIVERSITE DE BOURGOGNE	Président du jury
M. SYLVAIN MARINEL	Professeur des universités - Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. CLAUDE ESTOURNES	Directeur de recherche au CNRS - UNIVERSITE TOULOUSE 3 PAUL SABATIER	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **SYLVAIN MARINEL** (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)) et **CLAUDE ESTOURNES** (UNIVERSITE TOULOUSE 3 PAUL SABATIER)

à Régis

Remerciements :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué de manière significative à la réalisation de ma thèse de doctorat.

Tout d'abord, un grand merci à Charles Manière, mon encadrant, pour son dévouement, son expertise et son soutien constant tout au long de ce travail. Ses conseils éclairés ont été d'une valeur inestimable. Mes remerciements vont également à mes directeurs de thèse, Sylvain Marinel et Claude Estournès, pour leur encadrement attentif, leurs orientations précieuses, et leur soutien tout au long de ce parcours académique. Je les remercie également pour la confiance qu'ils m'ont accordé dans la gestion de ce projet.

Un merci particulier à Jérôme Lecourt et Christelle Bilot, avec qui j'ai travaillé tous les jours de ces trois années de recherches. Sans eux pour me guider, les expérimentations de ce travail de recherche n'auraient pas vu le jour.

Je tiens à exprimer ma chaleureuse gratitude envers Christelle Harnois pour son soutien continu au cours de ces trois années. Il y a trois ans, sa recommandation a été cruciale, m'ouvrant la voie vers mes encadrants et directeurs pour la réalisation de cette thèse de doctorat.

Un grand merci également à Jacques Noudem, Emmanuel Guilmeau, Eric Hug, Cendrine Folton, Geoffroy Chevalier, Moukrane Dehmas, et toutes les personnes impliquées dans ce projet. Leur collaboration a enrichi cette recherche et a contribué de manière significative à ses avancées.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Yohann Breard et Loïc Le Pluart, membres de mon conseil de suivi individuel pour leur soutien. Je remercie Loïc Le Pluart également pour tout le travail d'enseignement qu'il m'a confié et dans lequel il a su me guider.

Un merci spécial à Wilfrid Prellier, Directeur du CRISMAT, pour son soutien continu et son engagement envers l'excellence académique.

Un grand merci également à tous les autres étudiants avec qui j'ai partagé 3 années remplies d'excellents moments, de rires et de complicités.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille et à mes amis pour leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours. Particulièrement à Suzy Rogé avec qui j'ai partagé chaque avancée de ma thèse de doctorat, toutes mes déceptions et réussites.

Chacune de ces personnes a joué un rôle crucial dans la réalisation de cette thèse, et je leur suis profondément reconnaissant.

Introduction générale	5
Chapitre I. État de l'art	8
I.1. Introduction	9
I.2. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)	9
I.2.1. Le frittage	9
I.2.2. La méthode Spark Plasma Sintering (SPS).....	12
I.2.3. Contrôle thermique	13
I.2.4. L'effet de la pression	23
I.2.5. Aspect matériaux.....	24
I.2.6. Productivité.....	26
I.2.7. Formes complexes	29
I.2.8. Conclusion intermédiaire	35
I.3. Un alliage de titane, Ti-6Al-4V, comme matériau d'étude	37
I.3.1. Introduction.....	37
I.3.2. Les difficultés de production de titane	37
I.3.3. Le Ti-6Al-4V et sa métallurgie	39
I.4. Le modèle de simulation de frittage SPS	44
I.4.1. Le modèle thermoélectrique du SPS	44
I.4.2. Le modèle de frittages sous charges.....	49
I.5. Conclusion du chapitre I	57
Chapitre II. Technique expérimentale	60
II.1. Instrumentation	61
II.1.1. SPS et outillages	61
II.1.2. Microscopie	63
II.1.3. Granulométrie.....	64
II.1.4. Diffraction aux Rayons X (DRX)	65
II.1.5. Scanner 3D	65
II.1.6. Stéréolithographie (SLA)	66
II.1.7. Mesure de densité relative par poussée d'Archimède	67
II.2. Méthodologie	69
II.2.1. Introduction.....	69
II.2.2. Principe du couplage SLA-SPS pour la fabrication de pièces métalliques de forme complexe par la méthode DEFORMINT	69
II.2.1. Caractéristique de la poudre utile : Ti-6Al-4V	71
II.2.2. Choix de la méthode de production d'interface	73
II.2.3. Détermination de poudres sacrificielles adaptées	74
II.2.4. Tests de frittages formes complexes	84
II.2.5. Production et ingénierie de l'interface complexe	86
II.2.6. Contrôle microstructural	89
II.2.7. Détermination des paramètres matériaux de frittage.....	90
II.2.8. Synthèse de la méthode.....	93
Chapitre III. Simulation du frittage SPS du Ti-6Al-4V et expérimentations témoins	96
III.1. Introduction	97
III.2. Étalonnage du modèle électrothermique	99

III.2.1.	Introduction	99
III.2.2.	Conditions expérimentales.....	101
III.2.3.	Paramètres de simulation	102
III.2.4.	Effet du laminage du papier graphite sur la distribution thermique	106
III.2.5.	Étalonnage.....	107
III.2.6.	Conclusion intermédiaire.....	109
III.3.	Détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V	110
III.3.1.	Introduction	110
III.3.2.	Conditions expérimentales.....	111
III.3.3.	Présentation des échantillons	112
III.3.4.	Détermination des paramètres de frittages du Ti-6Al-4V	114
III.3.5.	Conclusion intermédiaire.....	117
III.4.	Application du modèle de frittages à des essais DEFORMINT	118
III.4.1.	Introduction	118
III.4.2.	Conditions expérimentales.....	118
III.4.3.	Cas du cône.....	119
III.4.4.	Cas de l'aube de turbine	123
III.4.5.	Simulation du frittage du cône.....	125
III.4.6.	Simulation du frittage de l'aube de turbine	126
III.4.7.	Conclusion intermédiaire.....	127
III.5.	Conclusion du chapitre	127
Chapitre IV.	<u>Élaboration de poudres sacrificielles : Tests SPS et simulations du procédé</u>	
« DEFORMINT »	130	
IV.1.	Introduction.....	131
IV.2.	Présentations des poudres sacrificielles	132
IV.2.1.	Généralités.....	132
IV.2.2.	Le gonflement	137
IV.3.	Détermination du modèle de frittages des poudres X et Y	140
IV.3.1.	Introduction	140
IV.3.2.	Conditions expérimentales.....	140
IV.3.3.	Détermination des paramètres de frittages	141
IV.3.4.	Conclusion intermédiaire.....	144
IV.4.	Utilisation des poudres X et Y comme poudres sacrificielles lors d'essais DEFORMINT : expérimentations et simulations	145
IV.4.1.	Introduction	145
IV.4.2.	Conditions expérimentales.....	145
IV.4.3.	Cas du cône : expérimentations et simulations.....	147
IV.4.4.	Cas des aubes de turbine : Expérimentations et simulations.....	154
IV.5.	Conclusion du chapitre	168
Conclusion générale	171	
Synthèse.....	171	
Avancées et perspectives	173	
Bibliographie :.....	176	
Table des figures	195	

Introduction générale

La méthode de mise en forme et frittage, Spark Plasma Sintering (SPS), est largement étudiée dans la communauté scientifique depuis une trentaine d'années. La large gamme de matériaux applicables à cette technologie et sa rapidité, la rendent particulièrement intéressante pour des applications nécessitant des matériaux hautes performances tels que dans l'aéronautique, le spatial, la défense, l'électronique, *etc.* Le SPS permet le frittage de poudres céramiques, métalliques et composites en quelques minutes par rapport à plusieurs heures avec d'autres techniques de frittage comme le frittage conventionnel (sans pression) ou le pressage à chaud (« hot pressing (HP) » et « Hot Isostatic Pressing (HIP) ». De plus, ce dispositif a l'avantage d'autoriser le frittage à plus basses températures que les méthodes conventionnelles, permettant le frittage de pièces en matériaux réfractaires/UHTC (ultra-high temperature ceramics). De même, ce procédé permet de limiter la croissance granulaire des matériaux, pouvant offrir une microstructure nano(submicro)métrique avec de meilleures performances mécaniques (Z. H. Zhang et al., 2010).

Cependant, le SPS est peu appliqué industriellement en comparaison à sa diffusion dans le milieu académique. La première raison de ce relative faible exploitation de la méthode dans l'industrie est sa production de pièces à l'unité, ce qui se traduit par une faible productivité malgré un temps de frittage court. Néanmoins, il a été mis en évidence par la communauté scientifique la possibilité de fritter simultanément plusieurs échantillons. La seconde raison est la difficulté à produire des pièces de formes complexes avec un taux de densification acceptable. Les procédés de frittage sous charge exercent une pression mécanique par piston sur l'échantillon de poudre dans une matrice généralement en graphite. Si la forme de la pièce finale comporte des variations d'épaisseur (ce qu'on appellera une forme complexe) alors il n'est pas possible d'appliquer une pression homogène sur la pièce. Cette difficulté limite à ce stade les pièces produites par SPS à avoir une épaisseur constante dans au moins l'une des dimensions.

Le développement ces dernières années des techniques de fabrication additive permet aujourd'hui d'imprimer en 3 dimensions des formes complexes dans des matériaux de plus en plus variés et avec une précision toujours plus élevée. Des méthodes utilisant les moules multi-pistons et des matériaux sacrificiels ont été employées pour produire certaines formes simples à forte variation d'épaisseurs (Charles Manière, Durand, Weibel, Chevallier, et al., 2016). Cependant les formes trop complexes nécessitent

l'utilisation de lits de poudres sacrificiels. Des approches dites « pseudo-isostatiques » à base de granules réutilisables existent pour répondre à ce type de problématiques (German, 1996). Cette approche convient bien à la fabrication de pièces avec un faible taux de porosité et peu de retrait, mais les grandes différences de compaction à chaud entre les granules (comportement plastique) et les poudres à fritter (comportement différencié de type fluage) engendrent des déformations importantes des pièces. En 2017, C. Estournès, C. Manière et L. Durand publient le brevet WO2017/077028A1, traitant d'un nouveau procédé remplaçant les granules par une poudre à fritter de même nature et l'addition d'une couche de séparation post-frittage, permettant ainsi de fritter sous charge des pièces de forme complexe tout en assurant un champ de déplacement homogène et des évolutions géométriques des pièces (par frittage) prévisibles (par un simple facteur d'étirement dans l'axe de compaction) (Estournès et al., 2017; Charles Manière, Nigito, et al., 2017). Ce procédé permet de produire des pièces de formes complexes dans des matériaux à haute valeur ajoutée, rares ou difficiles à produire sans passer par des étapes d'usinages génératrices de grandes pertes de matière. Ces pièces bénéficieraient également des propriétés intéressantes que le SPS permet. Cette méthode nécessite l'utilisation d'une interface fine, destructible et de la forme de la future pièce, aussi complexe soit-elle. La fabrication additive semble une technologie adaptée pour la production de cette interface. Plus particulièrement la stéréolithographie, dont les hautes résolutions et la finesse des pièces céramiques (jusqu'à 0,2 mm d'épaisseur), convient parfaitement à ce procédé.

Ce nouveau procédé nécessite également une matière que l'on appellera « sacrificielle » parce qu'elle n'est pas réutilisable après le procédé. Cette matière doit impérativement posséder les mêmes propriétés de frittage que la matière dite « utile », la matière constitutive de notre pièce complexe au final. Le meilleur moyen de garantir la concordance entre les propriétés de frittage est de prendre la même matière pour constituer les parties sacrificielles et utiles, mais alors la partie sacrificielle pourrait représenter une perte importante de matière.

La fabrication additive n'est pas le seul domaine à connaître d'importantes avancées ces dernières années. Les logiciels et modèles de simulation permettent de prédire des résultats de procédés de plus en plus complexes, en considérant de plus en plus de paramètres et de façon toujours plus précise. Adapter et utiliser cet outil à ce nouveau procédé permettrait d'éviter des phases d'essais longues et onéreuses.

Le Ti-6Al-4V (ou Ti64) est un alliage de titane, d'aluminium et de vanadium à haute valeur ajoutée. Il est très utilisé dans l'industrie (notamment aéronautique) et bien

connu de la communauté scientifique. C'est un matériau onéreux difficile à mettre en forme de manière conventionnelle et l'extraction des éléments qui le compose est complexe, polluante et énergivore. L'application des nouvelles techniques de mise en forme par la métallurgie des poudres sur ce matériau a donc un intérêt économique et environnemental (Kraft, 2004). Pour ces différentes raisons, le Ti-6Al-4V est un bon candidat comme matériau d'étude dans ces travaux.

Cette thèse a donc pour objectifs de :

- Démontrer la faisabilité du procédé de frittage de formes complexes par SPS avec une interface produite par stréolithographie,
- Déterminer les avantages et limites de ce procédé,
- Déterminer une méthode d'identification de poudres sacrificielles à bas coût avec des propriétés de frittage concordantes avec la matière utile (ici dans notre étude le Ti-6Al-4V),
- D'étudier dans quelle mesure les modèles de simulation numérique peuvent prédire les résultats de ce procédé afin d'orienter la production.

Je vous souhaite une bonne lecture !

Chapitre I. État de l'art

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous introduisons toutes les notions nécessaires à la compréhension de travaux réalisés et des stratégies mises en place. La plus grande partie de ce chapitre traite des caractéristiques et des paramètres du frittage SPS. Par la suite seront traitées la simulation appliquée au frittage SPS et la métallurgie du Ti64, notre matériau d'étude.

I.2. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

I.2.1. Le frittage

En 1968, une série de conférences données à l'institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres a proposé comme définition du frittage : « *la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants* ». Le frittage est un phénomène/procédé qui permet, à partir d'une poudre, de créer une pièce compacte de forme variable, par densification, soit une réduction du volume du système et avec une conservation de la quantité de matière.

Le frittage n'est pas une technique nouvelle, l'humanité l'applique depuis plusieurs millénaires sur la cuisson d'argiles pour la production de poteries, par exemple. La plus ancienne trace du procédé de frittage que l'on ait retrouvée est une figurine en terre cuite, représentant une femme (Figure 1), appelée la Vénus de Dolní Věstonice (Vandiver et al., 1989). Cette dernière, datée de 23 000 ans avant J-C, a été découverte sur le site archéologique de Dolní Věstonice en République tchèque.

Dans le frittage à l'état solide, aucun composé ne fond et le déplacement de matière nécessaire à la densification se fait par diffusion à l'état de solide. Dans le frittage dit en phase liquide, un liquide entre les particules permet la diffusion atomique, mais aussi des phénomènes de dissolution, transport en phase liquide et précipitation. Le frittage visqueux désigne le frittage des matériaux amorphes comme le verre, le transport de matière se fait alors par un transport collectif de type écoulement visqueux (Rahaman, 2007). Seul le premier type de frittage sera étudié dans cette étude (frittage à l'état solide).



Figure 1: Fragment de la Dolni Vestonice, 11,2 cm de haut, collection du Moravske Museum.

Le frittage d'une pièce peut se diviser en 3 étapes (Figure 2) :

1. La formation de cous entre les particules, c'est-à-dire des ponts de matière au niveau de la zone de contact de plusieurs particules ;
2. L'élimination de la porosité ouverte ;
3. puis l'élimination de la porosité fermée, c'est-à-dire les pores internes, ceux qui sont isolés dans la matière (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005). L'augmentation de la densité relative se fait donc progressivement avec le temps et la température, Figure 3.

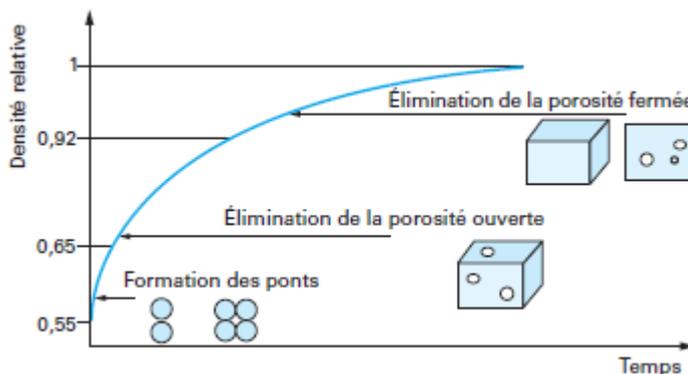


Figure 2: Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)

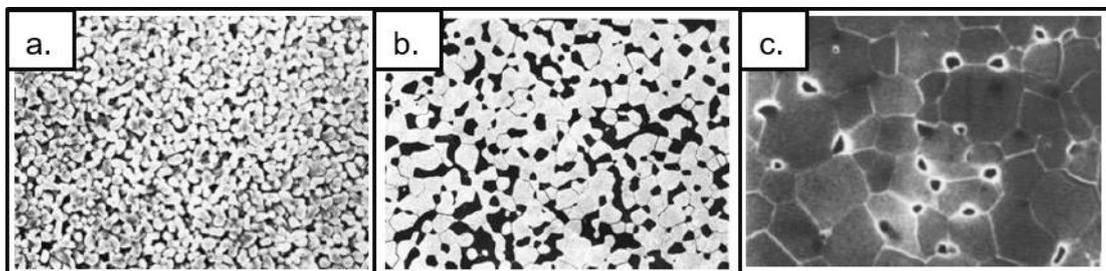


Figure 3: Exemples de microstructures pour (a) un stage initial de frittage (b) un stage intermédiaire et (c) un stade final (Rahaman, 2007).

Il y a au moins 6 mécanismes différents de transport de la matière qui provoquent la formation et grossissement des cous (Figure), mais seulement trois de ces mécanismes permettent la réduction de la porosité et la densification du système (Figure 4). La matière peut provenir de la surface du grain pour finir son déplacement dans le cou de 3 manières différentes : par diffusion superficielle, le transport se fait par la surface des grains (mécanisme 1) ; par diffusion en volume, la diffusion se fait à travers les grains (mécanisme 2) ; par transport gazeux (mécanisme 3), le flux de matière se fait par la phase gazeuse. Ces 3 mécanismes permettent la formation et le grossissement des cous, mais étant donné que la source de la matière

déplacée est la surface des particules, les grains ne se rapprochent pas entre eux et les porosités ne sont pas éliminées, ils impliquent donc une consolidation du système, mais sans densification. Les trois autres mécanismes permettent l'élimination partielle, voire totale, de la porosité parce que la source de la matière qui va servir au grossissement des cous est à l'intérieur des particules. La diffusion de la matière depuis le joint de grain jusqu'aux pores, soit par diffusion aux joints de grains (mécanisme 4) ou à travers le volume du grain (mécanisme 5) sont les principales origines de la densification d'une pièce. La diffusion de matière par les dislocations depuis l'intérieur du granule jusqu'à la surface du cou (mécanisme 6) permet également l'évacuation des pores. Cependant, ce dernier mécanisme par mouvement des dislocations est observé majoritairement dans les matériaux déformables plastiquement (les métaux) ou dans certains cas de frittage sous charge (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005; Rahaman, 2007). En effet, ce mécanisme suppose la présence de dislocations, défauts moins rencontrés dans les céramiques que dans les métaux.

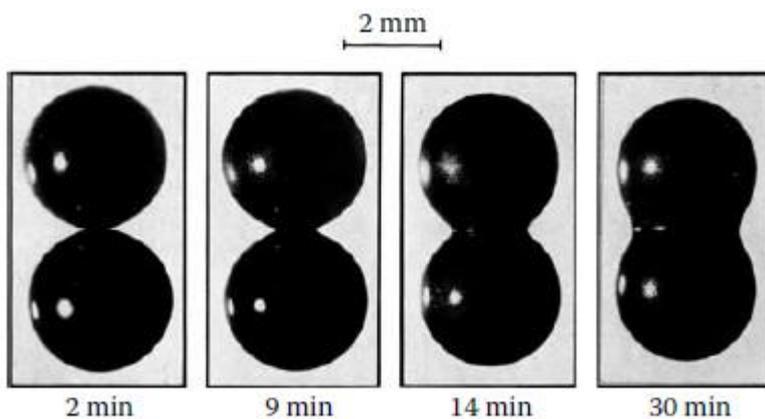


Figure 5 : Modèle de deux granules fait de sphères de verre (3mm de diamètre) frittées à 1000°C (Rahaman, 2007).

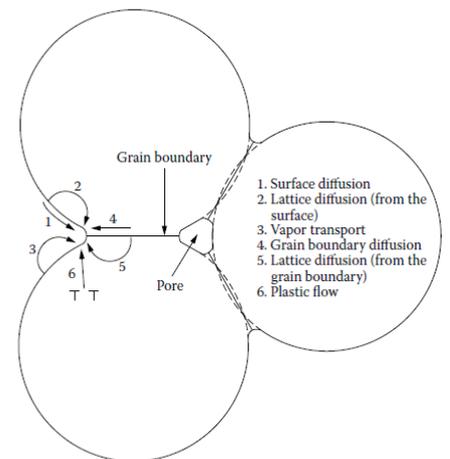


Figure 4: Six mécanismes distincts qui peuvent contribuer au frittage d'une masse cristalline consolidée (Rahaman, 2007).

1.2.2. La méthode Spark Plasma Sintering (SPS)

Le SPS (aussi appelé FAST, Field-Assisted Sintering Technology) est un procédé de frittage de matériaux. Il allie une pression uniaxiale exercée sur le matériau et une élévation de la température due à l'effet Joule lors du passage d'un courant électrique pulsé de forte intensité à travers le matériau, s'il est conducteur, ou à travers le moule contenant le matériau, si ce dernier est isolant.

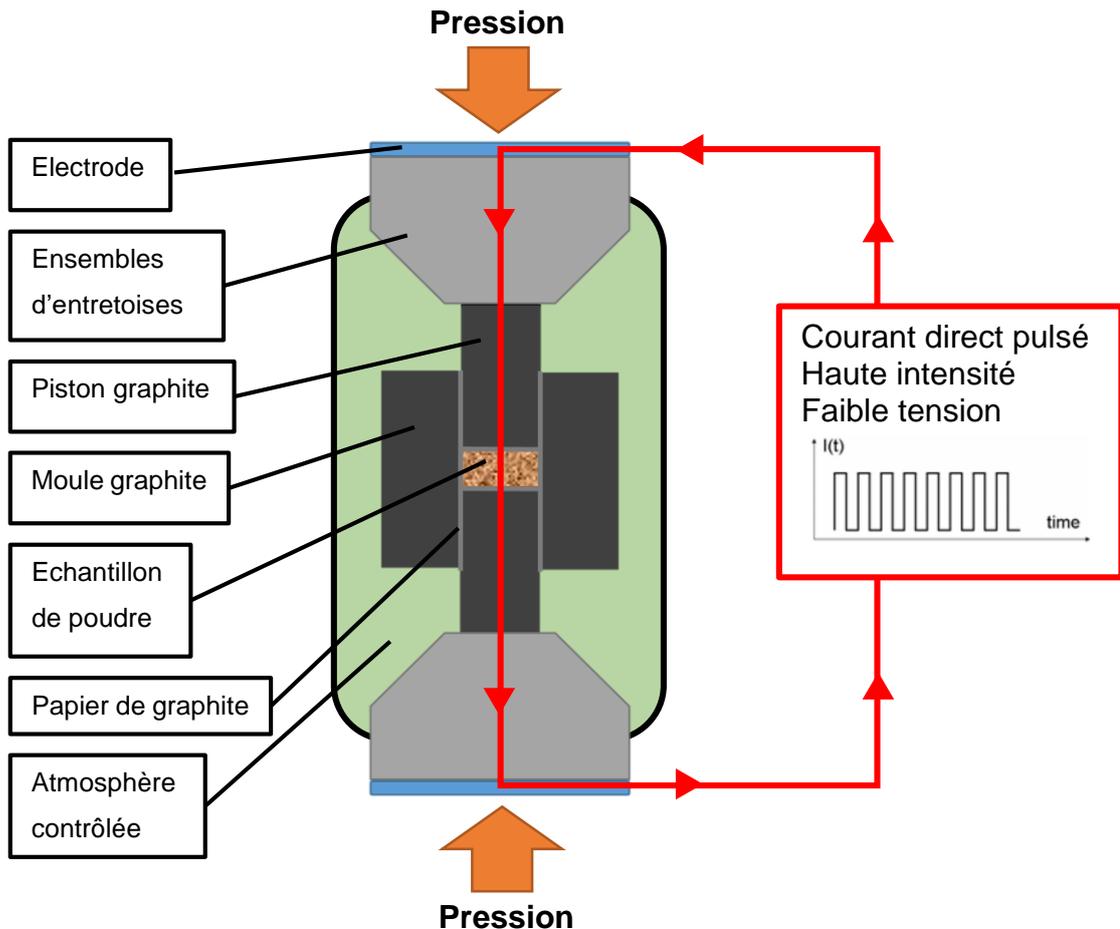


Figure 6: Schéma du frittage par SPS

La poudre est déposée dans un moule entre deux pistons, cet assemblage (matrice/pistons) permet la circulation du courant électrique et le transfert de la pression jusqu'à l'échantillon. L'utilisation d'outil en graphite est souvent privilégiée pour ses bonnes propriétés mécaniques, thermiques et électriques à haute température. Un papier de graphite est inséré entre l'échantillon et les pistons et entre le moule, les pistons et l'échantillon. Le but de ce papier est de protéger l'outillage en graphite d'éventuelle pollution ou dégradation due à la réactivité de l'échantillon à température et de faciliter le démoulage des pièces. Cependant, l'utilisation de ce

papier, pourtant nécessaire, a une influence non négligeable sur le champ thermique de l'assemblage SPS (U. Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005; Guillon et al., 2014a; Jaworska et al., 2018; Charles Manière, Durand, et al., 2017a). Cet ensemble est maintenu par une ou plusieurs entretoises (souvent appelées « spacers ») reliées au générateur de courant et système de chargement mécanique (Figure 6).

Le procédé SPS offre d'importants avantages comparés aux méthodes de frittage conventionnelles. La plupart des appareils peuvent atteindre plusieurs centaines de Kelvin par minute. Certaines propriétés du procédé (présentées plus tard) permettent l'obtention d'une microstructure fine. Les températures de frittage des matériaux sont diminuées par rapport aux autres procédés de frittage, ce qui ouvre un champ plus large de matériaux frittibles. Enfin, le procédé SPS est plus rapide que la plupart des autres procédés de frittage.

Le frittage par SPS met en jeu divers mécanismes physiques dont thermique, électrique (courant/tension), mécanique (pression) et chimique (atmosphère).

1.2.3. Contrôle thermique

1.2.3.a. Distribution des champs thermique et électrique

Le contrôle thermique est crucial lors du frittage SPS. En effet, la température a une influence directe sur le frittage du matériau, sur la croissance granulaire et sur la microstructure et donc sur les propriétés mécaniques du matériau. La chaleur étant générée par effet Joule, c'est la répartition du courant électrique et le comportement thermique qui gouvernent en grande partie la distribution de la chaleur dans l'échantillon. Par conséquent, la nature isolante ou conductrice (électriquement) du matériau a une influence sur la distribution de la chaleur. Pour une poudre conductrice, le courant passera à travers l'échantillon et le moule, la génération de chaleur sera le résultat, en majorité, de l'effet Joule au sein même de l'échantillon. Pour une poudre isolante, le courant va contourner l'échantillon et seul le moule sera le siège d'un effet Joule : l'élévation en température de la poudre se fait alors par conduction depuis le moule jusqu'à l'échantillon (Figure 7). (U. Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005; Carney & Mah, 2008; Song et al., 2013; Vanmeensel, Laptev, Hennicke, Vleugels, & Van Der Biest, 2005).

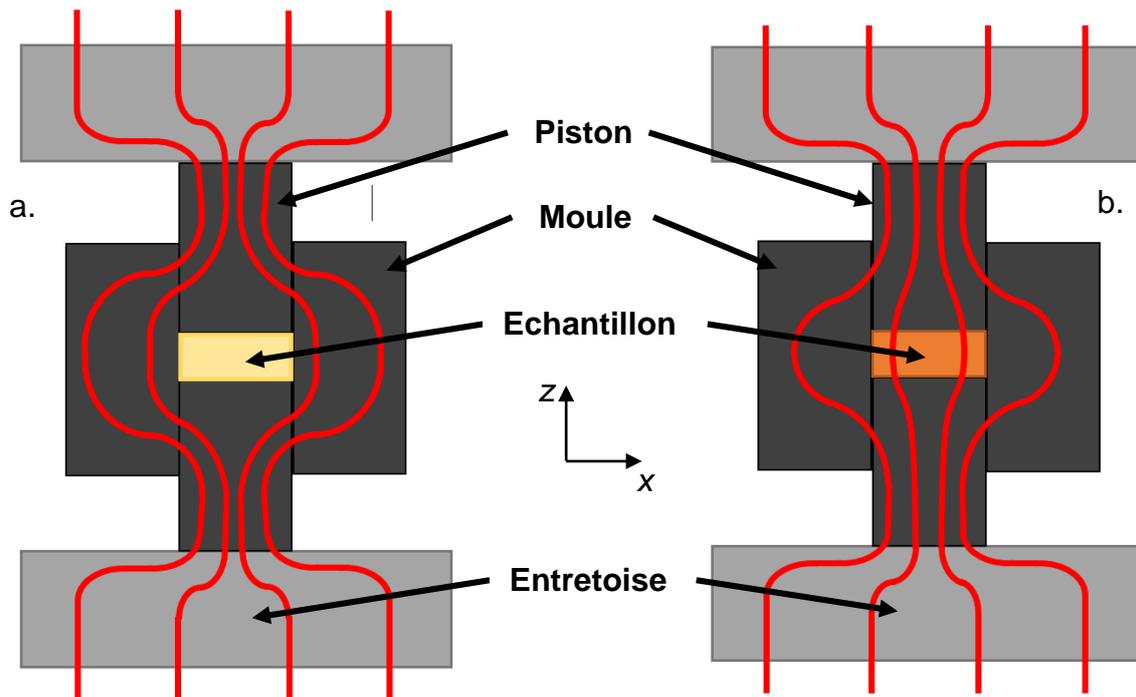


Figure 7: Schéma représentatif du comportement électrique (représenté par des lignes rouges) dans une configuration SPS (a) isolante et (b) conductrice

En 2005, U. Anselmi-Tamburini et al. (U. Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005) ont montré que dans les deux cas, la partie qui concentre le plus de courant, qui par conséquent monte à la plus haute en température, se trouve sur les pistons, au niveau de la plus faible section du système. De plus, leurs travaux ont révélé que la concentration de courant la plus élevée par rapport à l'axe du diamètre de l'échantillon se situe proche des interfaces échantillon/moule, pour des poudres conductrices (cuivre) et isolantes (Al_2O_3) (Figure 8).

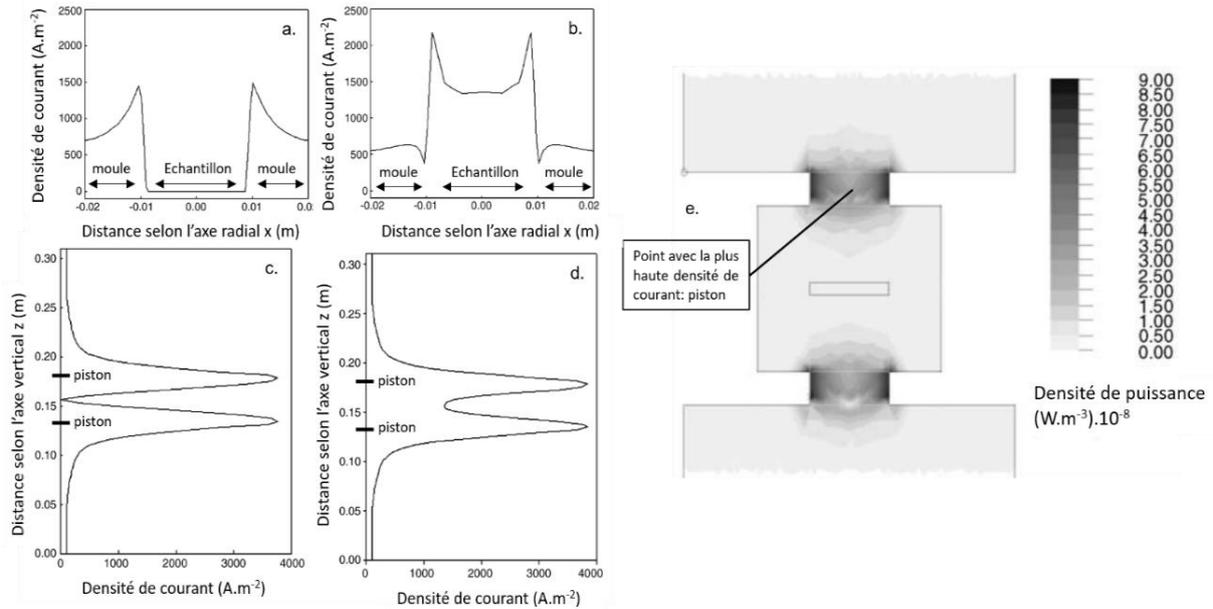


Figure 8: Densité de courant calculée dans assemblage SPS, sous 5V (a) selon l'axe radial x dans une configuration isolante (Al_2O_3), (b) dans l'axe radial x dans une configuration conductrice (cuivre), (c) selon l'axe vertical z dans une configuration isolante (Al_2O_3) (d) selon l'axe z dans une configuration conductrice (cuivre). (f) Distribution de la densité de puissance calculée dans un assemblage SPS dans une configuration conductrice

Par la suite, les auteurs indiquent que la génération de chaleur suit la densité de courant et qu'en régime établi, le champ de température s'homogénéise aussi bien pour des échantillons conducteurs ou qu'isolants (Figure 9.a). Néanmoins, pour les conducteurs métalliques, la faible résistivité du métal, comparée à celle du graphite, conduit à une génération de chaleur au sein du métal négligeable par rapport à celle générée au sein du moule en graphite. A l'équilibre thermique, U. Anselmi-Tamburini et al. observent un gradient thermique dans les échantillons conducteur (cuivre) ou isolant (alumine), avec un centre plus chaud et des extrémités plus froides. Le gradient de température est plus important pour l'échantillon isolant que pour l'échantillon conducteur (Figure 9.b).

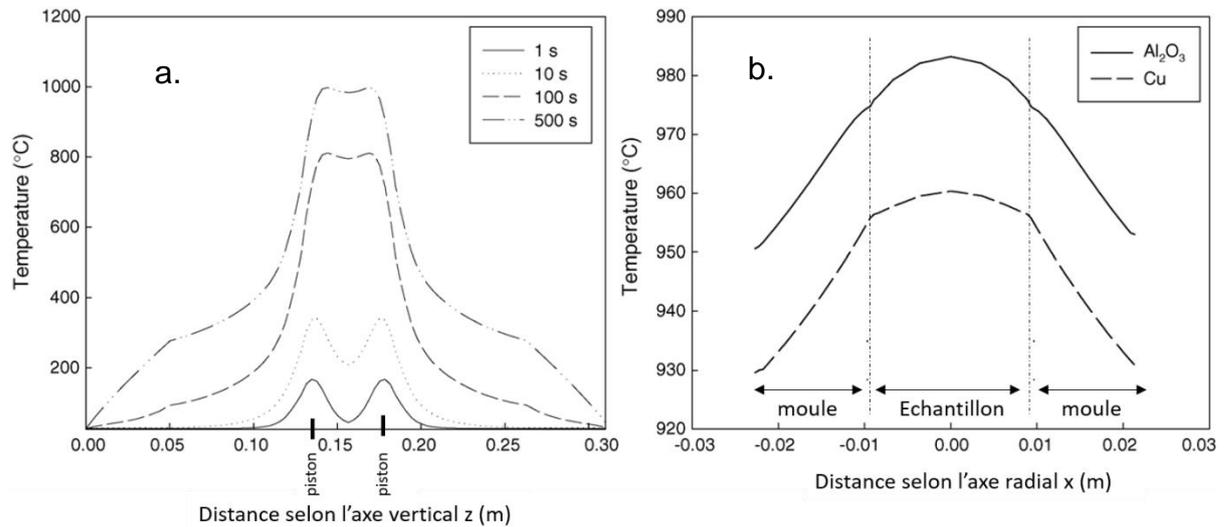


Figure 9: a. Distribution de la température calculée selon l'axe vertical z pour différents temps. Échantillon d'alumine de 3mm de hauteur ; tension appliquée = 4V. b. Distribution de la température calculée selon l'axe radial x pour un échantillon conducteur (cuivre) et isolant (alumine). Épaisseur de l'échantillon 3mm ; intensité constante appliquée : 1000A. U. Anselmi-Tamburini et al., 2005

La même année K. Vanmeensel et al. (Vanmeensel, Laptev, Hennicke, Vleugels, & Van Der Biest, 2005) proposent une étude sur la modélisation de la distribution de la température pendant un cycle SPS. Les auteurs s'intéressent à l'influence des propriétés électriques des matériaux en choisissant un matériau conducteur (TiN) et un isolant (ZrO₂). Les résultats des simulations montrent un gradient de température plus important pour l'échantillon conducteur (TiN) que pour l'échantillon isolant (ZrO₂), ainsi qu'une répartition thermique différente (Figure 10).

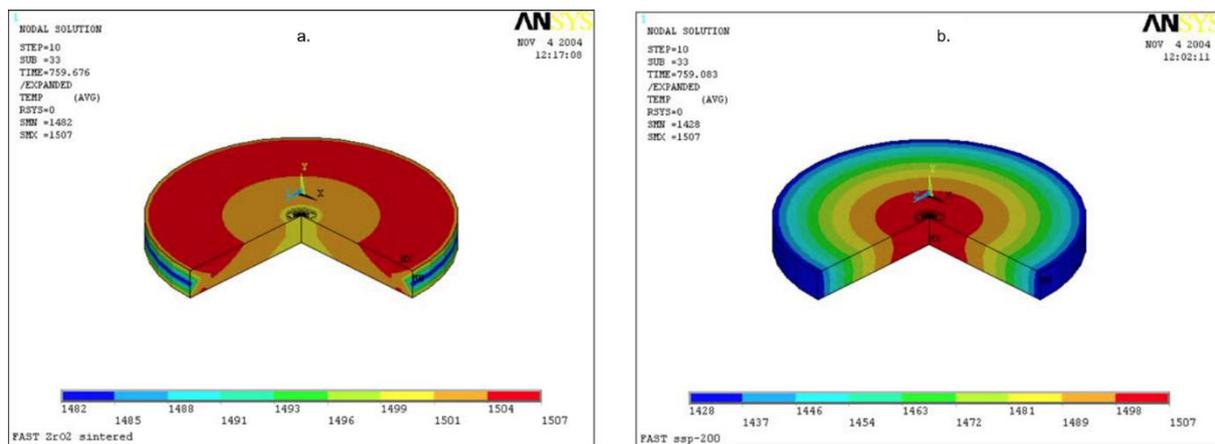


Figure 10: Distribution thermique simulée lors d'un palier à 1500°C, stabilisée au bout de 15s, pour deux matériaux différents : (a.) ZrO₂ isolant et (b.) TiN conducteur.

Cette différence s'explique par les différentes propriétés électriques des matériaux. Dans le cas du TiN, le courant passe par l'échantillon conducteur, la génération de chaleur est donc centrale, et les pertes thermiques radiatives du moule en graphique provoquent l'abaissement de la température sur la périphérie. Alors que dans le cas

de ZrO_2 , le courant ne passe pas par l'échantillon isolant, il passe autour de l'échantillon dans le moule en graphite qui génère la chaleur et la transmet par conduction à l'échantillon. La génération de chaleur par le moule en graphite compense les pertes thermiques radiatives périphériques.

1.2.3.b. Les résistances de contacts

La distribution du champ de température dépend de la nature de l'échantillon, de la dimension des outillages et de leurs natures, mais également des contacts qui existent entre les différentes parties d'une colonne SPS (i.e. Entretoises + Outillage (moule/pistons)). Ces contacts ne sont pas parfaits, c'est-à-dire que les pièces de l'assemblage ne sont pas parfaitement lisses, mais sont caractérisés par une certaine rugosité de surface. Celle-ci fait que le contact réel entre deux pièces ne se fait pas sur toute la surface en commun, mais sur une fraction de celle-ci. Par conséquent, la conduction du courant et de la chaleur à travers ces interfaces entre pièces s'en trouve affectée. Ces zones de contacts représentent une résistance thermique et électrique (Figure 11).

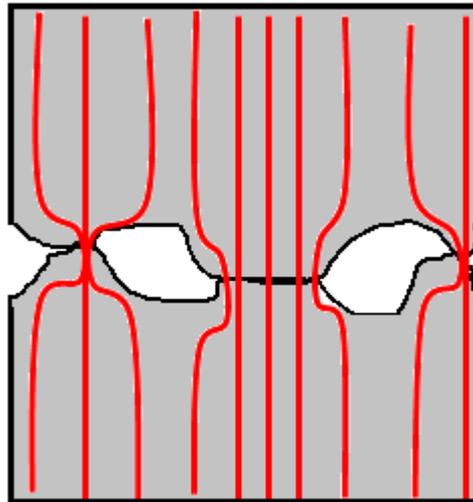


Figure 11: Passage du courant électrique (lignes rouges) à travers une interface de contact rugueuse. (Charles Manière, 2015)

Les phénomènes de déformations plastiques, de fluages ou d'usures légères peuvent diminuer la rugosité des surfaces et permettre un meilleur contact. La pression exercée sur ces zones a donc un impact majeur sur les résistances de ces interfaces, plus elle sera élevée, meilleur sera le contact (Charles Manière, 2015).

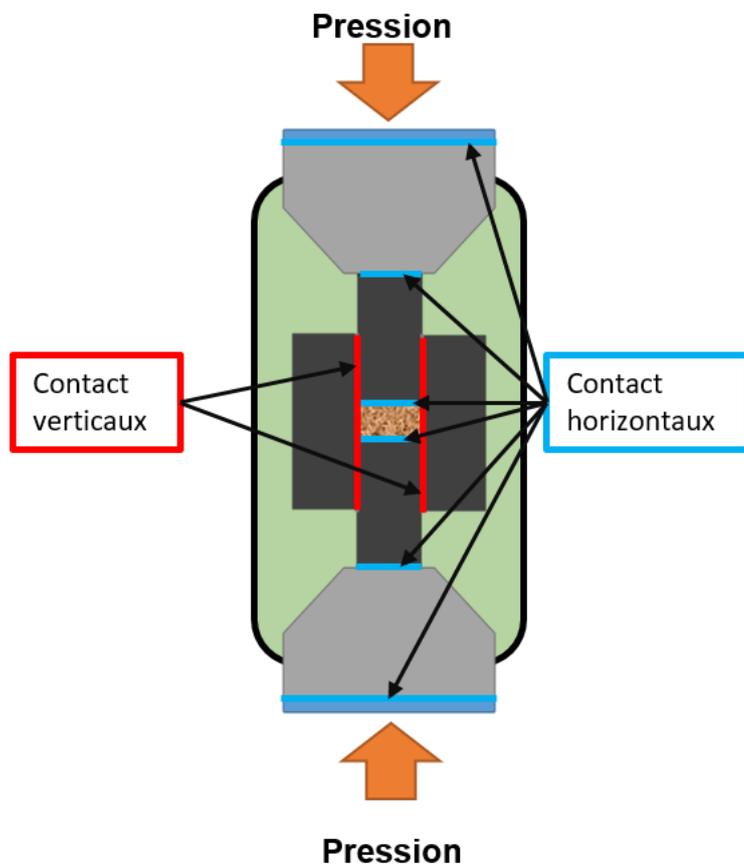
Ces « défauts » de contacts impliquent des résistances électriques (ECR – electrical contact resistance) et thermiques (TCR – thermal contact resistance). Ces résistances

jouent un rôle important dans la distribution de la chaleur dans les outillages (U. Anselmi-Tamburini, Garay, et al., 2005; Guillon et al., 2014b; Zavaliangos et al., 2004).

Les TCR réduisent la conduction thermique, augmentent la différence de température entre les pièces et ont tendance à confiner la chaleur dans la poudre (Arnaud et al., 2015b; Charles Manière & Olevsky, 2017).

Quant aux ECR, elles augmentent la dissipation de puissance électrique à l'interface, rendant le processus SPS plus économe en énergie (Giuntini et al., 2013; Charles Manière, Lee, et al., 2019; Wei et al., 2015a).

Pour le SPS, les résistances de contacts horizontales (perpendiculaires à l'axe d'application de la pression : pistons/échantillon, entretoise/piston) subissent directement la pression exercée par la machine alors que les résistances de contact verticales (piston/moule, échantillon/moule) ne subissent que la pression exercée par la dilatation thermique l'outillage SPS (Figure 12). Étant donné que les pressions exercées par le SPS sont élevées et que les résistances de contact diminuent avec



l'augmentation de la pression, les résistances de contact horizontales ont un impact bien plus faible que les résistances de contact verticales qui ne subissent qu'une très faible pression. Ce sont donc ces dernières qui auront une influence primordiale sur la distribution de la température avec une contribution pouvant être même plus importante que celle de la résistivité de l'échantillon (U. Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005; Grasso et al., 2009; Maniere et al., 2015; Charles Manière, Durand, et al., 2017b; Vanmeensel, Laptev, Hennicke, Vleugels, & Van Der Biest, 2005; Yovanovich, 2005).

Figure 12: Schéma représentatif de la colonne du SPS et de ses contacts horizontaux (en bleu) et verticaux (en rouge).

1.2.3.c. L'influence des gradients thermiques sur les matériaux

Comme évoqué précédemment, les gradients thermiques au sein de l'échantillon sont une problématique récurrente du SPS. Ils ont des conséquences sur la densification et la microstructure du matériau et par conséquent sur ses propriétés mécaniques ou fonctionnelles. (U. Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005; Belmonte et al., 2009; El-Atwani et al., 2011; Vanmeensel et al., 2007; Voisin et al., 2013; C. Wang et al., 2010; S. W. Wang et al., 1999).

En 2007, K. Vanmeensel et al. ont publié une étude sur le densification par SPS de poudres composites ZrO_2 -TiN à différents taux de TiN (Vanmeensel et al., 2007). Il a été montré que les échantillons subissaient un gradient thermique lors du frittage par SPS, le centre étant à plus haute température que les extrémités. Cet écart de température se traduit par un frittage hétérogène. Les extrémités des échantillons ont révélé une dureté plus faible (zone plus poreuse) que le centre (Figure 13). Les auteurs ont également exposé que l'ajout d'un isolant thermique autour du moule en graphite, diminuant les pertes radiatives, permet une meilleure homogénéité du champ de température et conduit à une dureté plus homogène sur l'axe radial des échantillons (frittage plus homogène).

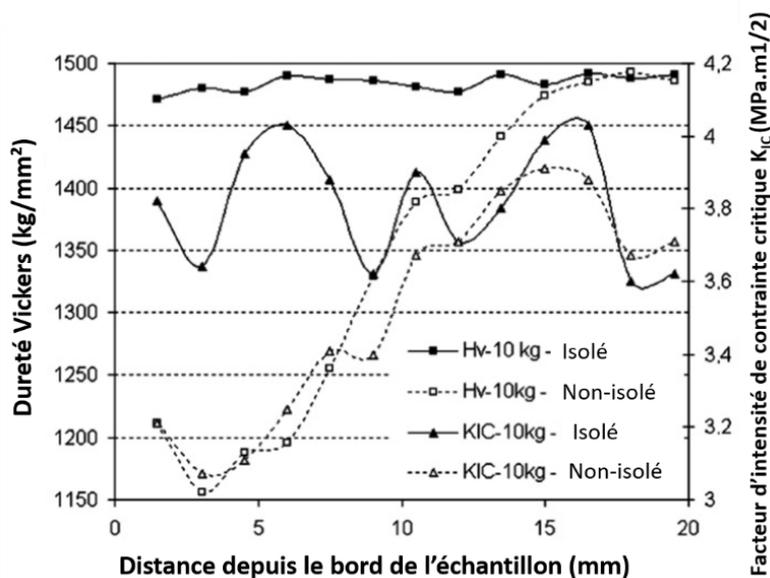


Figure 13 : Propriétés mécaniques de deux échantillons de ZrO_2 -TiN frittés par SPS, l'un isolé thermiquement depuis l'extérieur (gradient thermique faible), l'autre non isolé (gradient thermique fort)

En 2009, M. Belmonte et al. (Belmonte et al., 2009) rapportent une étude sur le frittage SPS de Si_3N_4 avec un gradient de propriétés. Pour cela, un gradient de température est volontairement généré lors du frittage de l'échantillon en positionnant la poudre de façon asymétrique dans le moule en graphite pour que l'un des pistons se trouve pratiquement complètement dans la matrice (Figure 14.a).

Cette configuration a pour effet de localiser de façon plus importante la génération de chaleur au niveau du piston supérieur (densité de courant plus importante que sur la partie inférieure), sur la partie non couverte, et d'ainsi régler le haut de l'échantillon à une plus haute température que le bas de l'échantillon.

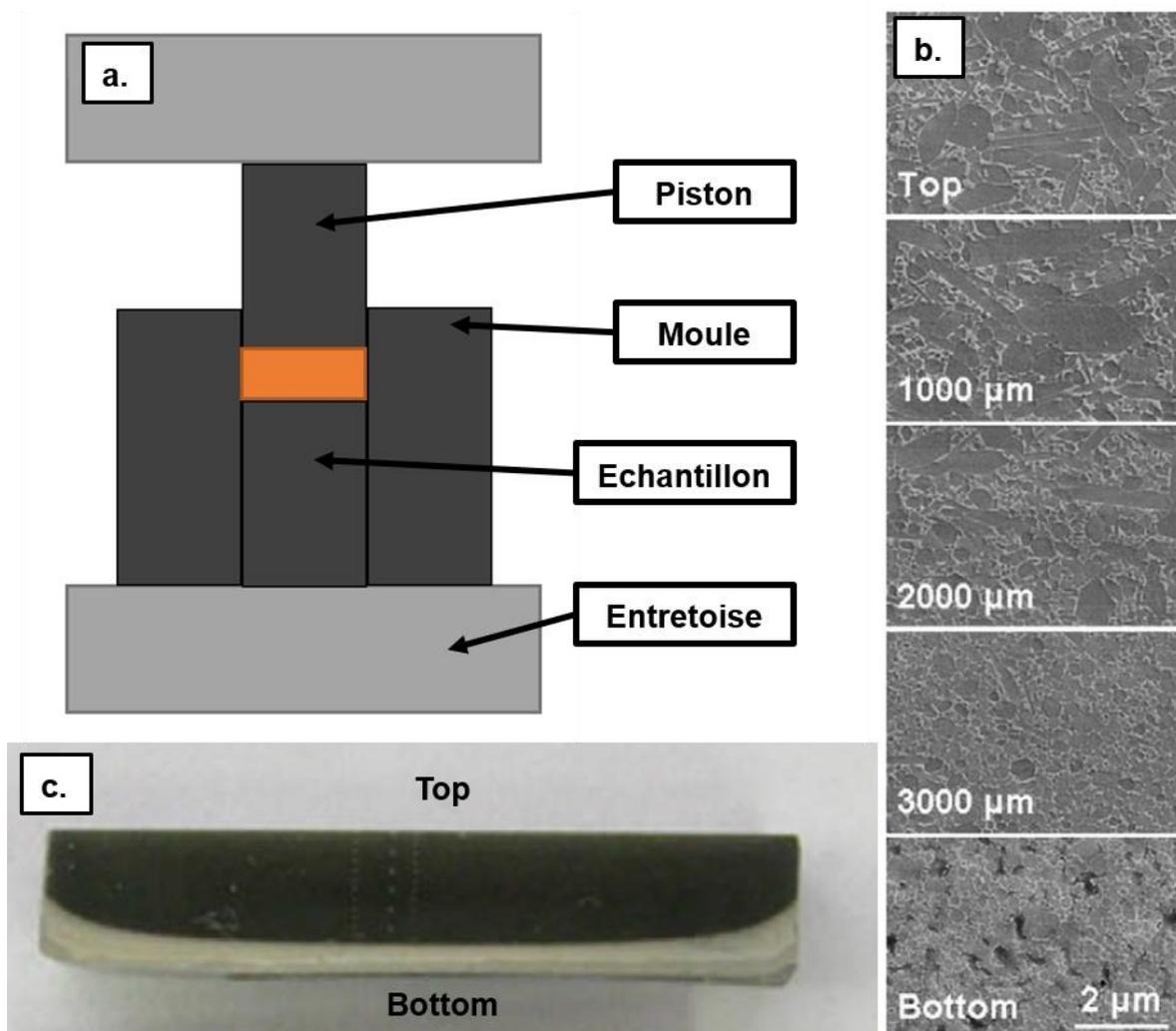


Figure 14: (a.) Configuration de l'outillage SPS pour l'expérience, création d'un gradient thermique volontaire par décalage de l'outillage. b. Images MEB des différentes microstructures de l'échantillon de Si_3N_4 après frittage. c. Vue de coupe de l'échantillon de Si_3N_4 après frittage Belmonte et al., 2009.

Ce gradient thermique a provoqué un gradient de propriétés. Ainsi le haut de l'échantillon (avec un frittage à plus haute température) a une taille de grains plus élevée, une teneur en phase α - Si_3N_4 plus faible, une dureté plus faible et une

résistance à la propagation brutale de fissures en mode I plus élevée que le bas de l'échantillon Figure 14.b et c).

En 2013, T. Voisin et al. (Voisin et al., 2013) s'intéressent au frittage d'un alliage de Titane-Aluminium (48Ti-48Al-2Nb-2Cr) par SPS. Les auteurs observent un gradient de microstructure depuis le centre jusqu'au bord de l'échantillon, le centre ayant une microstructure lamellaire et le bord, une microstructure duplex, Figure 15. D'après la simulation, le centre a atteint une température de 1335°C et le bord à 1307°C. Cet écart de température correspond à une transformation allotropique dans le diagramme de phase Titane-aluminium aux concentrations concernées.

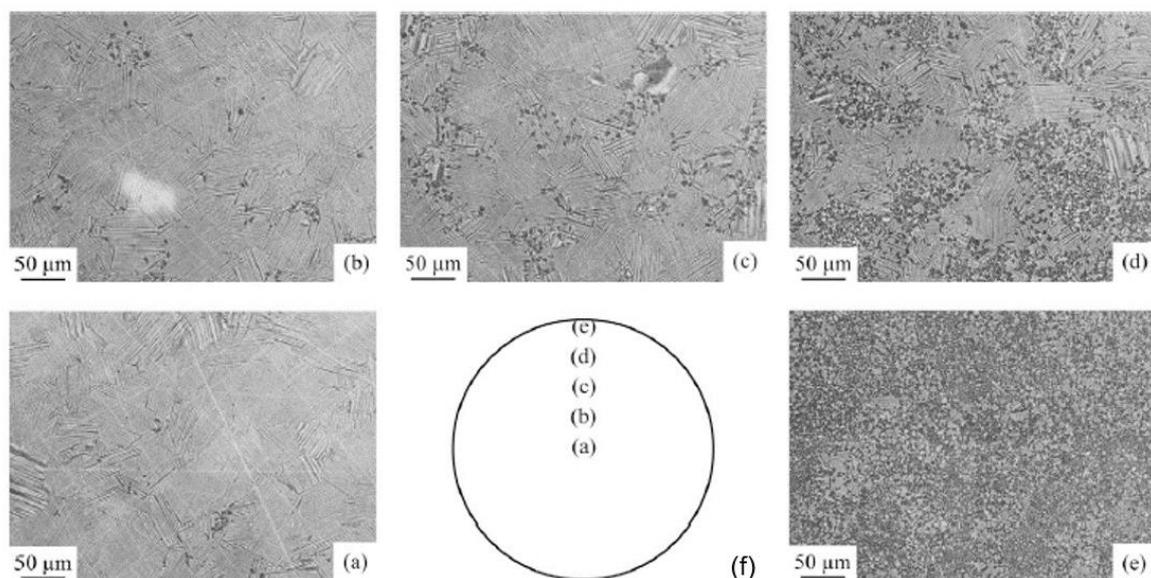


Figure 15 : (a), (b), (c), (d) et (e) Évolution graduelle de la microstructure entièrement lamellaire au centre de l'échantillon vers une microstructure duplex au bord de l'échantillon. (f) schéma représentatif de la position des différentes microstructures sur l'échantillon. Voisin et al., 2013

Dans la plupart des cas, l'anisotropie des pièces produites due aux gradients thermiques dans la poudre lors du frittage n'est pas souhaitée. Il existe des méthodes pour réduire ces écarts de température.

Dans l'étude référencée précédemment de K. Vanmeensel et al. (Vanmeensel et al., 2007), la simulation de l'application d'un isolant autour du moule en graphite a permis de réduire l'écart de température de 150°C à 52°C.

Il est également possible d'utiliser une source de chaleur externe au SPS autour du moule en graphite. Cette configuration est appelée Hybrid SPS (HSPS) et a montré une meilleure homogénéité de température que le SPS classique, Figure 16. (Ayodele et al., 2019; Engle, 1940; Simnad, 1965).

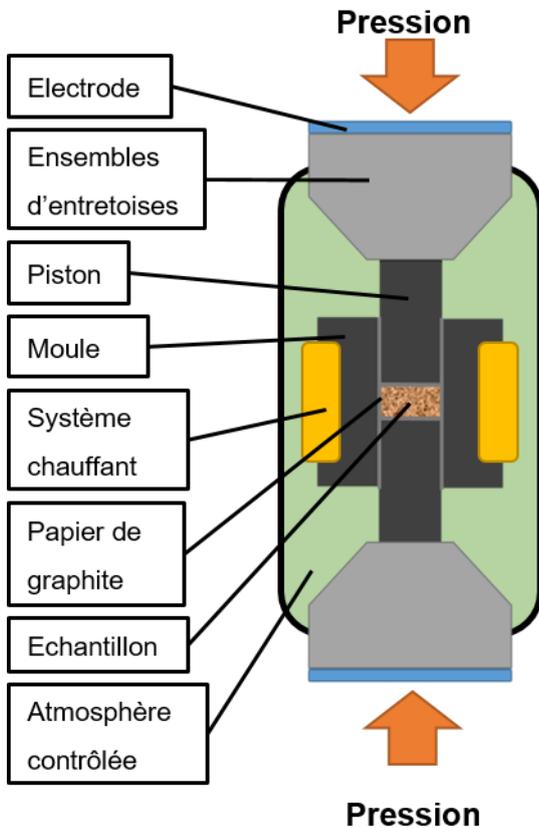


Figure 16: Schéma d'un frittage en configuration HSPS.

1.2.3.d. Conclusion intermédiaire

La gestion des gradients thermiques représente un enjeu majeur dans le SPS. Elle conditionne la structure, la microstructure et surtout la densification des pièces produites. Elle dépend de nombreux paramètres : les propriétés physico-thermiques de l'échantillon et de l'outillage, des dimensions de ceux-ci, du comportement du courant électrique dans l'assemblage et des résistances de contact. Tous ces paramètres forment un ensemble d'interactions physiques complexes qui régit la distribution thermique dans le SPS.

Beaucoup des études citées se réfèrent à des simulations pour deux principales raisons :

- La simulation est adaptée pour prédire le champ de température lors d'un essai SPS.
- Il est difficile de mesurer correctement la température de l'échantillon dans l'enceinte SPS.

Ce deuxième point est lié au fait que la mesure directe de la température de l'échantillon est impossible étant donné qu'il est isolé mécaniquement et thermiquement par l'outillage. La mesure se fait donc généralement dans le moule ou dans les pistons. Même si la mesure est faite au plus proche de l'échantillon, des écarts significatifs de température entre la mesure et la température réelle de l'échantillon sont détectés. La simulation permet de pallier ce problème en calculant le champ thermique au sein de l'assemblage et ainsi de déterminer une température se rapprochant de la température réelle de l'échantillon.

1.2.4. L'effet de la pression

Généralement la contrainte exercée se limite à 140 MPa, pression limite acceptable avec le risque de rupture du moule en graphite sous l'effet de la contrainte. Cependant, d'autres géométries/matériaux de moule permettent d'obtenir des pressions jusqu'à plusieurs GPa, ouvrant au procédé un nouveau champ des possibles (Jaworska et al., 2018; Tyrpekl et al., 2017; H. Zhang et al., 2011).

En 2006, U. Anselmi-Tamburini et al. (U. Anselmi-Tamburini et al., 2006) ont réalisé la densification jusqu'à 95% d'échantillons en zircone en variant la pression appliquée. Les auteurs ont montré qu'avec une augmentation de la pression, la température de frittage diminuait et qu'on obtenait une taille de grain finale plus faible. Une étude similaire sur l'influence de la pression sur le frittage de zircone par SPS de D. V. Quach et al. (Quach et al., 2010) montre des résultats similaires. Les auteurs ont montré que, à température constante, l'augmentation de la pression permettait une augmentation de la densité finale. Il a également été révélé que la pression ne jouait pas un rôle important dans la croissance granulaire, mais que c'est la température qui influe sur ce mécanisme. Des résultats équivalents ont été obtenus dans d'autres études : sur de la zircone par U. Anselmi-Tamburini (Umberto Anselmi-Tamburini et al., 2007), sur des échantillons de carbures de tungstène par S. Grasso et al. en 2009 (Grasso et al., 2009). De plus, les auteurs de cette dernière étude montrent que l'augmentation de la pression permet une répartition plus homogène de la température et, par conséquent,

une microstructure également plus homogène est obtenue. Ce phénomène est expliqué par la réduction de la résistance de contact à l'interface entretoise/piston avec l'augmentation de la pression.

Cette influence de la pression est due, dans un premier temps, à un réarrangement du compact granulaire (compaction) et ensuite à la déformation plastique des grains si la contrainte appliquée est suffisante. Bien entendu l'augmentation de la température, permet d'abaisser la résistance mécanique des matériaux et d'atteindre plus facilement la contrainte minimale de déformation plastique (U. Anselmi-Tamburini et al., 2006; Chaim, 2007; Quach et al., 2010; Zhaohui et al., 2008).

Cependant, pour le cas de l'alumine des études ont montré que l'augmentation de la pression à une température suffisamment importante favoriserait la croissance granulaire en encourageant la diffusion aux joints de grains (Santanach et al., 2011; Shen et al., 2002).

1.2.5. Aspect matériaux

Le SPS possède des spécificités que la plupart des techniques de frittage plus conventionnelles n'ont pas. Premièrement, le SPS peut limiter la croissance granulaire des matériaux. Ce qui permet l'amélioration ou l'apparition de certaines propriétés mécanique, électrique ou optique (Maglia et al., 2013; Shaw et al., 2004; Tan et al., 2018). De nombreuses études rapportent la densification de pièces à taille de grains nanométrique par SPS dans des matériaux variés : AlCuTi (Tan et al., 2018), SiGe (Joshi et al., 2008), PbTe-SrTe (Biswas et al., 2012), TiO₂ (Backhaus-Ricoult et al., 2012), SrTiO₃ (Y. Wang et al., 2010), BaTiO₃ (X. Deng et al., 2006), SiC/SiCB (Lorrette et al., 2013), AgPbSbTe (Zhou et al., 2008), PbZnNbO-PbTiO (Algueró et al., 2007), Si₃N₄ (Herrmann et al., 2010), TiCN (Zgalat-Lozynskyy et al., 2011), ZrO₂ (Tredici et al., 2012), ZnO (Kinemuchi et al., 2010). La production de céramiques polycristallines transparentes est une illustration très significative de l'intérêt du frittage SPS sur l'affinement des microstructures. De nombreux matériaux pour l'optique ont ainsi été densifiés par cette technologie : YAG (Chaim et al., 2007; Frage et al., 2012; Spina et al., 2012), zircone cubique stabilisée à l'yttrium (Umberto Anselmi-Tamburini et al., 2007; H. B. Zhang et al., 2010), MgO (Chaim et al., 2004), MgAl₂O₄ (Bonfont et al., 2012), Lu₂Ti₂O₇ (An et al., 2011), Y₂O₃ (An et al., 2012), Al₂O₃ (Grasso et al., 2011; B.

N. Kim et al., 2009), zircone tétragonale stabilisée à l'yttrium (Umberto Anselmi-Tamburini et al., 2007), hydroxyapatite (Eriksson et al., 2011).

Deuxièmement, la capacité du SPS à diminuer les températures de frittage permet la production de pièces en des matériaux qu'il est plus conventionnellement difficile de mettre en forme. Ainsi le SPS est utilisé pour la production de pièces en métaux réfractaires (première utilisation du SPS) : Tungsten (S. Deng, Li, et al., 2018; S. Deng, Yuan, et al., 2018; El-Atwani et al., 2011), Tantale (Angerer et al., 2007; Seyyedineh et al., 2020; Yoo et al., 1999), Molybdène (Ohser-Wiedemann et al., 2010; Srivatsan et al., 2001, 2002), Niobium et ses alliages (Murakami et al., 1997, 2001; Murakami, Komatsu, et al., 1999; Murakami, Xu, et al., 1999), Ruthénium (Angerer et al., 2009). De la même manière, il est utilisé pour la production de céramiques Ultra-réfractaires (Ultra High Temperature Ceramics) comme HfB_2 et ZrB_2 (Bellosi et al., 2006; Mizuguchi et al., 2010; Thompson et al., 2011; Z. H. Zhang et al., 2010). Ces matériaux à hautes valeurs ajoutées sont indispensables dans plusieurs secteurs industriels, notamment ceux qui requièrent une forte résistance thermique.

Enfin, le fait que le SPS utilise une poudre comme précurseur permet la fabrication de matériaux à gradients de fonction (Functionally Graded Materials (FGM)). Les FGM sont des matériaux qui possèdent dans leur structure un gradient de propriétés ou de composition chimique. Les combinaisons de compositions ou de propriétés sont très variées et répondent à un besoin spécifique. Ils sont utilisés dans de très nombreux secteurs industriels pour différentes fonctions. De nombreuses formations de FGM par SPS ont été reportées dans la littérature scientifique : $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Nygren & Shen, 2003), hydroxyapatite/ zircone tétragonale stabilisée à l'yttrium (Guo et al., 2003), mullite/molybdène (Jin et al., 2005), $\text{ZrO}_2/\text{AISI316L}$ (Mishina et al., 2008) Cependant la capacité du SPS à produire des FGM ne provient pas uniquement de l'utilisation de poudres, il est aussi possible de s'appuyer sur les gradients thermiques existant en frittage SPS. Le travail de Belmonte et al. (Belmonte et al., 2009) présenté dans la partie **1.1.3. Contrôle thermique**, illustre une autre méthode de production de FGMs par SPS.

Malgré la large gamme de matériaux que peut fritter le SPS et sa capacité à produire des matériaux réfractaires ou des structures particulières (FGM, microstructure nanométrique), il reste peu utilisé dans l'industrie.

I.2.6. Productivité

Le manque de productivité du procédé SPS est l'une des raisons majeures de sa faible utilisation dans l'industrie (production de pièces à l'unité). Cependant il existe différentes approches permettant un gain de productivité significatif.

L'une d'entre elles est l'automatisation des chaînes de production (Figure 17). Comme les systèmes brevetés par Tokita : tunnel (2002), à tête multiple (2001), à table rotative (2002) et à navette (2004) (Tokita, 2002a, 2002b; Tokita & Nakagawa, 2002, 2004). Elle permet un gain de temps sur les différentes étapes de manutention du procédé, cependant elle demande des ressources logistiques importantes.

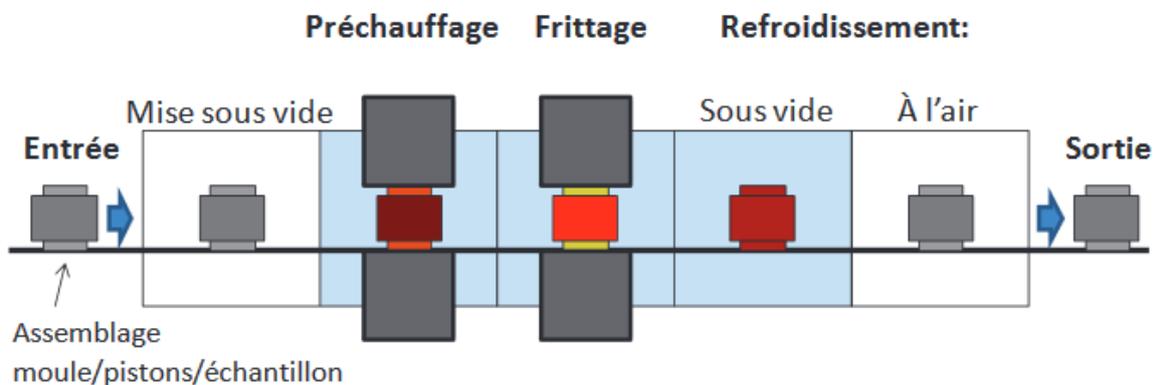


Figure 17 : Exemple de chaîne de production SPS en tunnel. (Charles Manière, 2015)

Une seconde approche est de minimiser le temps de production en appliquant une méthode proche du Flash Sintering (FS). Le phénomène de « flash sintering » s'exprime par une augmentation de la conductivité de l'échantillon accompagné d'une densification soudaine lorsqu'une certaine température est atteinte pour un champ électrique donné. Plus le champ est important plus la température seuil est basse. Comparé au SPS, le FS a l'avantage d'être beaucoup plus rapide avec des montées en température de dizaines de milliers de degrés Celsius par minute (pour des centaines pour le SPS classique) avec des paliers de température très courts voire aucun palier. En 2010, M Cologna et al. (Cologna et al., 2010) ont fritté des échantillons de zircone stabilisée à 850°C en moins de 5s par FS (Figure 18), alors que dans d'autres études, le frittage de la zircone stabilisée par SPS prend plusieurs minutes (U. Anselmi-Tamburini et al., 2006; Umberto Anselmi-Tamburini et al., 2007). Dans la forme la plus « classique » du FS, l'échantillon est chauffé dans un four et est relié à des électrodes appliquant le champ électrique. Le frittage peut être assisté par

pression ou non. Il est également possible d'appliquer une méthode de Flash Sintering dans une machine SPS. Le Flash SPS peut avoir l'avantage de s'affranchir de certaines étapes de préparation de poudres céramiques, notamment l'ajout d'additifs (Yu et al., 2017). L'utilisation du SPS en mode « FS » permet d'accélérer le frittage des pièces et est donc une approche intéressante pour augmenter la productivité.

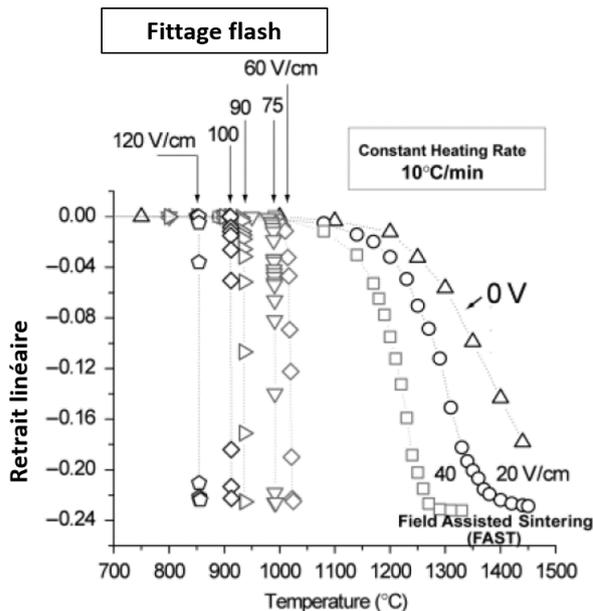


Figure 18: Retrait linéaire d'échantillon de 3YSZ sous différentes tensions dans un four chauffé à 10°C/min. Cologna et al., 2010

Une autre approche est celle de fritter plusieurs échantillons simultanément, le multi-échantillonnage ou l'approche « multi-empreintes ». Comme expliqué par Guillon et al. (Guillon et al., 2014b), il est possible de produire plusieurs pièces en même temps en utilisant un outillage adapté. Il existe plusieurs configurations possibles, en série et/ou en parallèle.

En 2015, C. Manière et al. (Charles Manière, 2015), réalisent une série de simulations et d'expérimentations pour vérifier la viabilité de cette approche. Les deux conditions étudiées sont : 37 échantillons disposés en parallèle (Figure 19.a) et 3 étages superposés de 37 échantillons en parallèle (Figure 19.b), soit 111 échantillons en série et en parallèle.

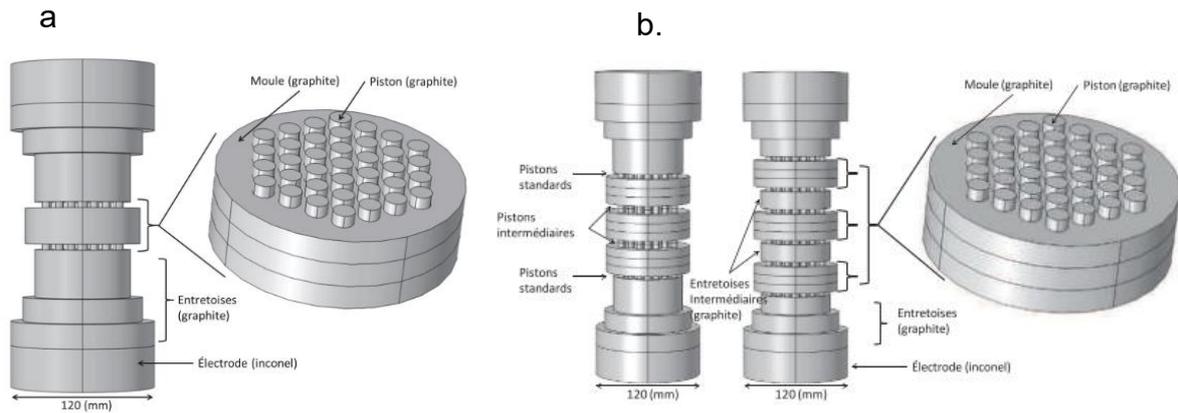


Figure 19: a. Configuration multi-échantillons en série. b. Configuration multi-échantillons en parallèle et en série.

La principale difficulté révélée est un phénomène de gradients thermiques entre les échantillons d'un même étage et entre les différents étages. Ces gradients thermiques sont à l'origine d'hétérogénéité de taille de grains entre les échantillons. Cependant, les auteurs ont réussi à corriger ces gradients thermiques en contrôlant la densité de courant par l'ajout d'isolations électriques ou d'un moule au montage. Grâce à ces corrections, la production de plusieurs échantillons d'alumine avec une taille de grain identique a été possible dans la configuration en série. La configuration en série et parallèle n'a pas fait l'objet d'expérimentation mais les simulations donnent des résultats avec une température homogène dans le dispositif (Figure 20).

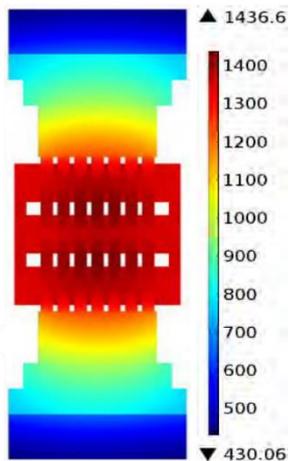


Figure 20: Résultats de simulation de frittage SPS multi-échantillon en parallèle et série avec un moule externe déviateur de courant.

I.2.7. Formes complexes

La forme des pièces réalisables par SPS est un facteur limitant la diffusion de l'utilisation de cette méthode dans l'industrie. En effet, la plupart des applications produisent des cylindres caractérisés par une géométrie de révolution avec une épaisseur constante permettant une bonne répartition des contraintes appliquées par la pression et un retrait homogène. Cependant, des pièces de géométries complexes, c'est-à-dire, ayant une variation d'épaisseur dans une ou plusieurs dimensions, subissent un frittage par SPS hétérogène. Cette problématique est un sujet d'intérêt de la communauté scientifique depuis quelques années (Arnaud et al., 2015a; Cai et al., 2012; H. G. Kim et al., 2002; Charles Manière, Durand, Weibel, & Estournès, 2016; Charles Manière, Durand, Weibel, Chevallier, et al., 2016; Charles Manière, Nigito, et al., 2017; Charles Manière, Torresani, et al., 2019; Matsugi, Kuramoto, Yanagisawa, et al., 2003; Mogale & Matizamhuka, 2020; Vasiliev et al., 2006; Voisin et al., 2015; Wagle, 2006; Wei et al., 2018).

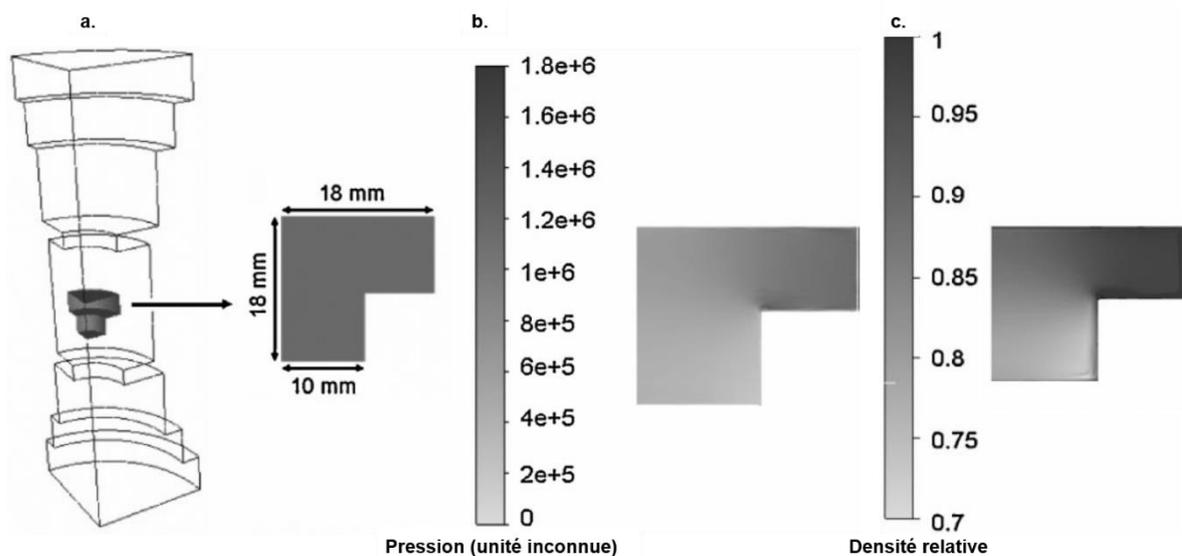


Figure 21: a. Représentation de la forme complexe b. Répartition du champ de contrainte simulée dans la pièce complexe en fin de frittage c. Distribution de la densité simulée au sein de la pièce complexe en fin de frittage. Mondalek et al., 2011

Comme exposé par P. Mondalek et al., en 2011, (Mondalek et al., 2011), une géométrie avec d'importantes variations d'épaisseur provoque une hétérogénéité dans la répartition de la pression à l'intérieur de l'échantillon impliquant une hétérogénéité de densification (Figure 21).

Dans le but de mieux comprendre ce phénomène d'hétérogénéité de densification due à des épaisseurs variables, C. Manière et al. (Charles Manière, 2015; Charles Manière,

Durand, Weibel, & Estournès, 2016) ont réalisé une simulation numérique. Un moule à géométrie adaptée a été utilisé pour le frittage de cette pièce à deux diamètres et avec un trou central (Figure 22).

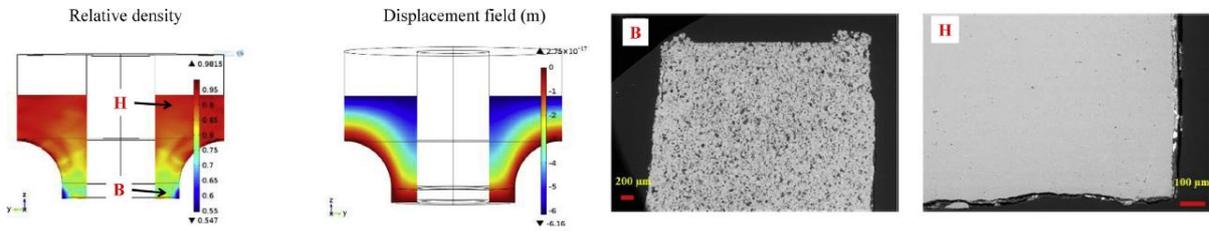


Figure 22: Simulation de la densification et du champ de déplacement d'une pièce à forme complexe

Les résultats de cette étude montrent que la zone à faible diamètre que la pièce est encore poreuse alors que la zone à large diamètre est complètement densifiée. En effet, les parties à grande hauteur de poudre doivent subir un retrait plus important que les parties à faible hauteur pour être complètement densifiées. Par conséquent, avec les déplacements des pistons, le retrait maximal de la partie à faible hauteur de poudre arrive avant le retrait maximal de la partie à grande hauteur de poudre. Ainsi la zone à grand diamètre est complètement densifiée et bloque l'avancée des pistons avant que ceux-ci ne se soient suffisamment déplacés pour complètement densifier la zone à faible diamètre.

En 2003, Matsugi et al. (Matsugi, Kuramoto, Yanagisawa, et al., 2003) proposent, pour le même genre de géométrie mais avec un outillage de SPS adapté avec 2 pistons de

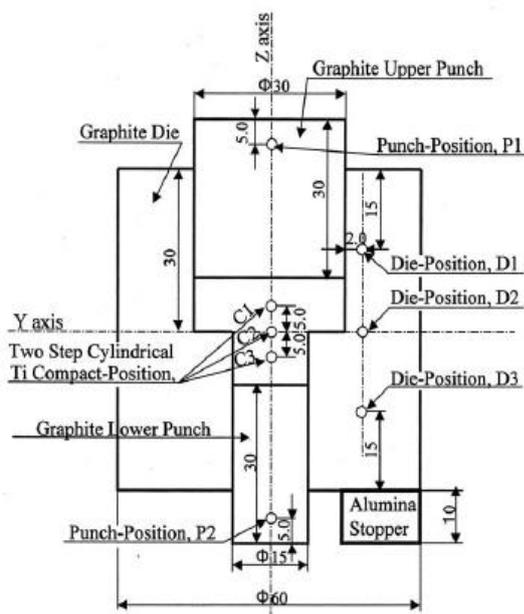


Figure 23: Configuration SPS de l'étude. Matsugi et al., 2003

diamètres différents correspondants aux deux diamètres différents de la pièce et un moule en graphite prenant la contre-forme de la pièce (Figure 23). À l'inverse, cette étude a révélé que la partie à faible diamètre de la pièce frittait plus vite que la partie à large diamètre. Cette hétérogénéité de frittage étant due à une température plus élevée et une pression plus importante sur la partie à faible diamètre. Les auteurs ont réussi à obtenir une pièce complètement densifiée, en utilisant des crans d'arrêt de déplacement sur le piston le plus fin afin de laisser le temps à la partie au large

diamètre de la pièce de se densifier. Puis, ces crans d'arrêt sont retirés pour finaliser la densification. La production d'une pièce à forme complexe par SPS est donc possible par cette approche, mais demande un outillage et une procédure optimisés, imposés par l'hétérogénéité de frittage.

Comme C. Arnaud et al. l'ont montré en 2015 dans leurs publications (Arnaud et al., 2015a), il est aussi possible de produire des formes pseudo-complexes par SPS avec une épaisseur constante dans une seule dimension. Les auteurs ont produit, par SPS dans un moule de géométrie adaptée, une pièce en cuivre de forme « Dog-bone » (en forme d'os de chien) en forme d'éprouvette de traction. L'épaisseur constante de l'éprouvette a permis de répartir uniformément les contraintes de pression du SPS et d'ainsi obtenir une densification homogène.

En 2015, T. Voisin et al. (Voisin et al., 2015) proposent une méthode de production d'aubes de turbines d'avion en γ -TiAl en une seule étape par SPS. Cette fabrication est de nouveau rendue réalisable grâce à l'utilisation d'un outillage complexe et adapté à la géométrie de l'aube. Un ensemble de poinçons et de matrices prend la contre-forme de l'aube à produire, dans lequel la poudre de l'alliage est positionnée avant que l'ensemble du système ne subisse la pression et le courant électrique du SPS (Figure 24 a et b).

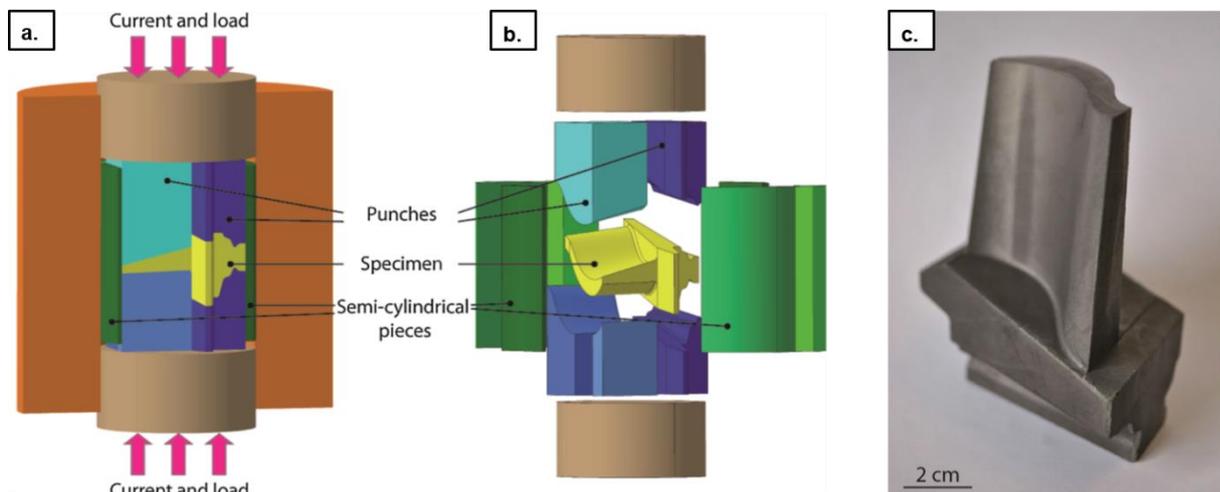


Figure 24: Schéma du montage de l'outillage pour fritter une aube par SPS : a. vue resserrée b. vue éclatée. c. aube frittée par SPS avec l'outillage adapté. Voisin et al., 2015

Le gradient de température au sein de la pièce a été réduit à 50°C par optimisation de la forme des matrices et des poinçons. Des pièces de forme complexe ont été produites par SPS avec les propriétés microstructurales et mécaniques souhaitées en une seule étape (Figure 24.c). Toutefois, cette méthode demande un outillage

complexe pour chape forme produite. Aussi, il faut mentionner les importants gradients de pression et de température en début de SPS, lorsque les poinçons les plus hauts sont en contact avec la poudre.

Afin de s'affranchir des difficultés engendrées par les variations d'épaisseur d'une pièce de forme complexe, C Manière et al. proposent, en 2016 (Charles Manière, Durand, Weibel, Chevallier, et al., 2016), une méthode à « matériau sacrificiel » pour produire par SPS des pièces de géométrie complexe. Le principe repose sur un double compartiment de poudre à fritter. Pour compenser le manque de hauteur de poudre bloquant l'avancée des pistons sur une pièce de forme complexe, un deuxième compartiment de poudre est ajouté pour correspondre au manque de matière. Ainsi lorsque la hauteur de poudre la plus faible est complètement densifiée, la distance de retrait supplémentaire du deuxième compartiment permet aux pistons de terminer la densification de la partie de la pièce avec la hauteur de poudre la plus grande (Figure 25.a). Les résultats (simulés (Figure 25.b) et expérimentaux (Figure 25.c)) montrent une densification complète (99%) et un bon contrôle de la géométrie finale. Cependant, à moins de produire des pièces auxquelles on peut appliquer une symétrie centrale, cette méthode implique des coûts supplémentaires de matière sacrificielle, de plus cette méthode est difficilement réalisable pour des pièces avec une géométrie très complexe.

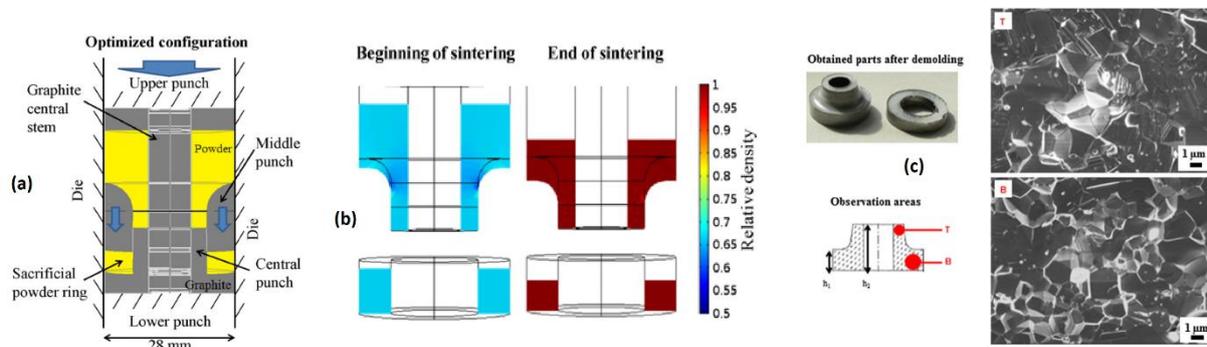


Figure 25 Moule multi-pistons avec poudre sacrificielle pour la fabrication de formes complexes.

En 2017, C. Manière et al. (Estournès et al., 2017; Charles Manière, Nigito, et al., 2017) publient une étude sur l'approche des interfaces déformables pour la production par SPS de pièces de géométries complexes. Le principe des interfaces déformables (ou « DEFORMINT ») est de créer un assemblage de deux compartiments de poudre séparés par une interface qui assure la séparation des deux compartiments. L'un des compartiments correspond à la pièce à produire, et l'autre est rempli du matériau

sacrificiel. Cet assemblage forme un cylindre ou un parallélépipède droit, celui-ci permet de ne pas avoir de variation d'épaisseur lors de frittage SPS et donc d'avoir une répartition homogène des contraintes. Une fois la densification terminée, l'interface assurant la séparation entre les deux compartiments permet d'extraire la pièce de la matière sacrificielle (Figure 26.a), à la façon d'un « démoulage »

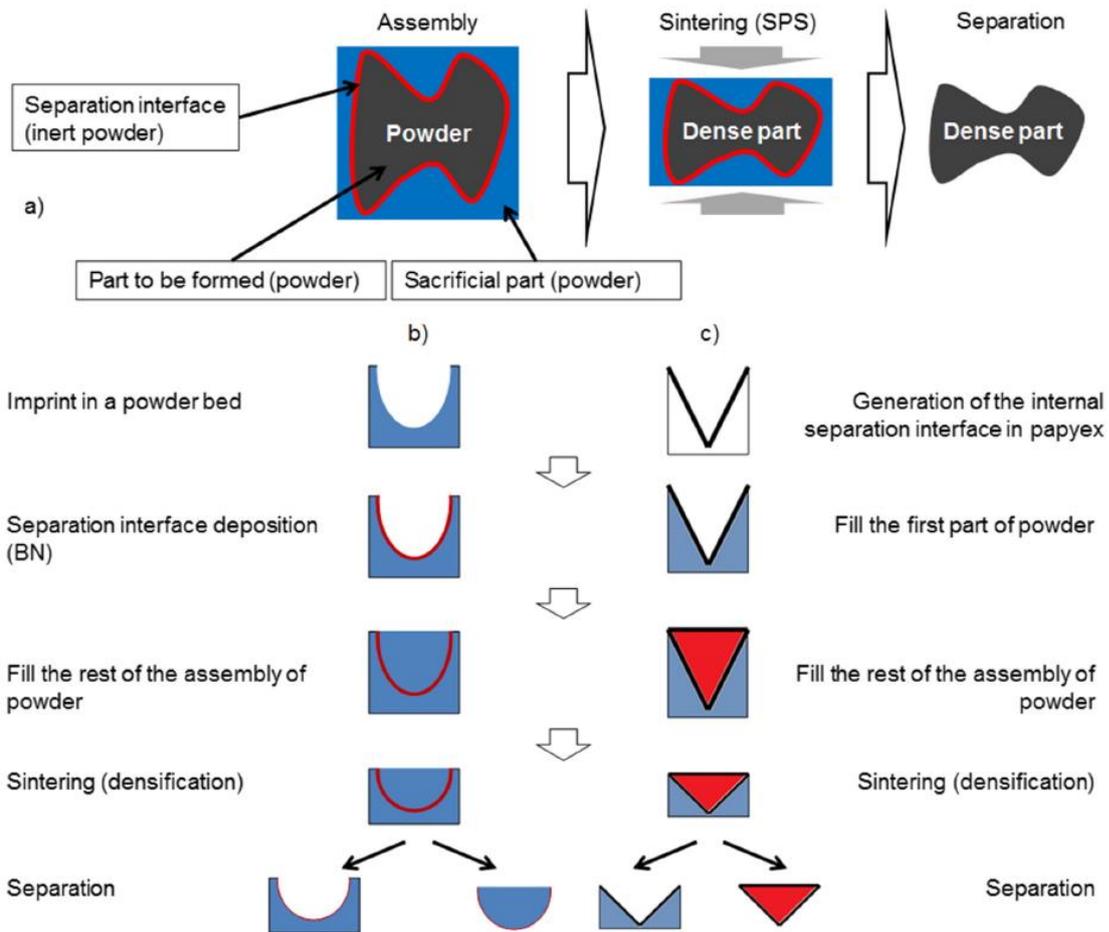


Figure 26: a. Représentation schématique du principe de la méthode DEFORMINT b. approche par impression de la forme dans le lit de poudre c. approche par création d'interfaces en feuille de graphite (i.e. papyex)

Les auteurs présentent deux techniques pour réaliser l'assemblage. La première consiste à réaliser une empreinte dans le lit de poudre sacrificiel. L'empreinte est réalisée en enfonçant un outil de la forme souhaitée dans le lit de poudre. Dans le cas exemple de l'article, une demi-sphère constitue le produit final, donc l'empreinte (et l'outil) doit avoir une forme demi-ellipsoïdale pour compenser le retrait vertical du SPS. L'empreinte est ensuite recouverte d'une couche de nitrure de bore par spray puis remplie de poudre pour, au final, obtenir un cylindre à densifier par SPS (Figure 26.b). La seconde technique consiste à matérialiser l'interface par une feuille de graphite (i.e. papyex), à la positionner dans un premier lit de poudre puis à le remplir pour obtenir

une deuxième lit de poudre dans l'interface un assemblage de géométrie simple pour la densification (Figure 26.c).

Plusieurs pièces de géométries complexes en différents matériaux ont été réalisées avec une densification complète : sphère et demie-sphère en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) (matériau sacrificiel : PMMA), cône en zircone (matériau sacrificiel : alumine), pyramide et étoile pyramidale en aluminium (matériau sacrificiel : aluminium). Finalement, une aube de turbine d'avion en CoNiCrAlY est produite avec cette méthode en recouvrant le papyex d'une couche de nitrure de bore pour éviter la carburation du matériau (Figure 27).

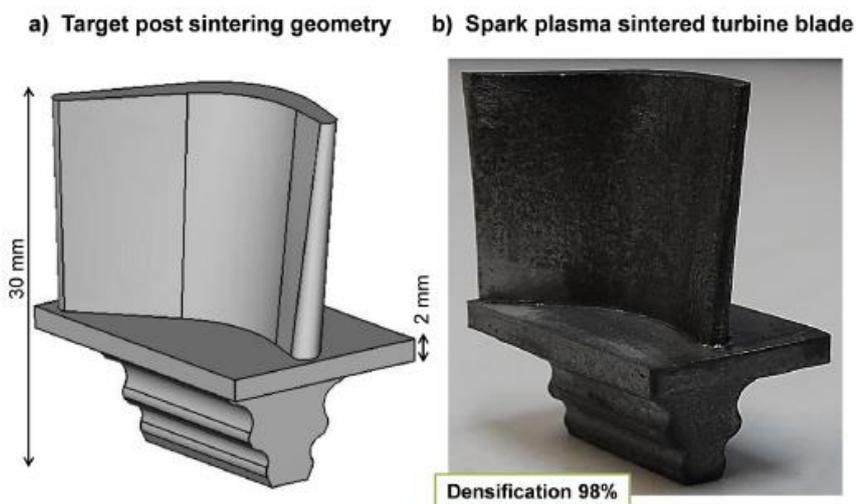


Figure 27: Méthode DEFORMINT appliquée à la production d'une aube de turbine en CoNiCrAlY a. Géométrie visée de la forme complexe. b. Aube obtenue par frittage SPS. Manière et al., 2017

Cette approche permet la production par SPS de pièces complètement denses de géométries complexes difficilement réalisables par des méthodes plus classiques. Mais la principale difficulté de cette méthode est la mise en forme et le positionnement de l'interface entre les deux compartiments de poudre. De plus, cette méthode demande une quantité, variable selon la forme, de matière sacrificielle entraînant un surcoût. Il est cependant possible de réduire ce coût en choisissant un matériau sacrificiel peu coûteux, mais il doit avoir le même comportement au frittage que le matériau de la pièce à produire.

En 2019, C Manière et al. (Charles Manière, Torresani, et al., 2019) publient un article sur la production de rouages internes et externes en nickel par SPS avec la méthode des interfaces déformables. Cette fois-ci, les auteurs produisent par impression 3D en ABS (acrylonitrile butadiène styrène) le rouage interne qu'ils souhaitent produire. Cette pièce polymère permet alors la mise en forme du papier graphite servant d'interface

(Figure 28). Les deux rouages obtenus sont densifiés avec une microstructure homogène et sans grossissement granulaire. Cependant, l'une des dents est déformée, ce défaut étant dû à une déformation du papier graphite lors du remplissage de poudre - la mise en forme et le positionnement de l'interface étant la principale difficulté de la méthode.

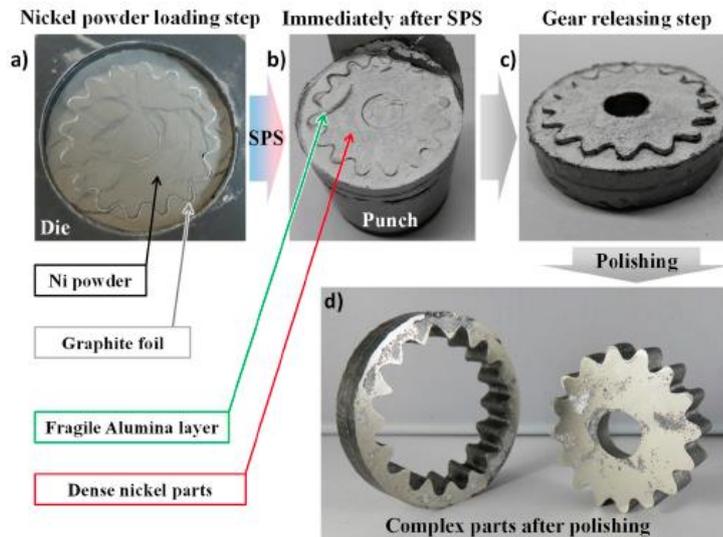


Figure 28: Principales étapes de frittage de formes complexes par SPS avec la méthode DEFORMINT: a. Chargement de la poudre et positionnement de l'interface dans le moule SPS b. Assemblage fritté après SPS c. Désassemblage du système d. Pièces finales après polissage. Manière et al., 2019

1.2.8. Conclusion intermédiaire

Le SPS est une technique de frittage de matériaux qui allie un effet thermique avec un chauffage par effet Joule et un effet mécanique par l'application d'une pression sur le lit de poudre. Ses capacités à réduire les températures de frittages et densifier les matériaux rapidement lui octroient des spécificités que les méthodes de frittages plus conventionnelles n'ont pas. Le SPS permet la densification de matériaux réfractaires difficiles à mettre en forme avec d'autres méthodes ou d'atteindre des structures particulières (FGM, microstructure nanométrique).

Malgré les grandes potentialités du frittage SPS, ce procédé ne produit qu'une pièce à la fois, et idéalement, sous la forme d'un cylindre. Il existe plusieurs stratégies pour améliorer cette productivité. La première consiste à augmenter la vitesse de production en se tournant vers des méthodes de Fast Sintering appliquées au SPS permettant de réduire le temps de frittage des pièces. La deuxième stratégie consiste à produire plusieurs pièces simultanément avec un outillage adapté. Enfin, il est possible de

produire des pièces de formes complexes par SPS, grâce à plusieurs approches. La première est d'adapter l'outillage, de créer des pistons et contre-formes qui bloqueront le lit de poudre dans la géométrie souhaitée lors du frittage. Cette approche permet d'obtenir des pièces finales denses, mais nécessite la production de pièces mécaniques plus ou moins complexe selon la géométrie souhaitée. De plus des gradients de densification peuvent apparaître dus au blocage des pistons, lorsque la partie de la pièce à la plus faible hauteur atteint sa densité maximale. Des solutions à ce problème ont été apportées comme bloquer le déplacement de l'un des pistons avec un cran d'arrêt, ou encore de fritter dans un compartiment à part un autre lit de poudre.

L'autre approche consiste à fritter simultanément deux lits de poudre séparés par une interface, le tout formant un cylindre équilibrant les pressions du SPS et permettant un frittage complet. Après séparation, l'interface permet de récupérer la pièce finale. Cette méthode nécessite une grande quantité de poudre sacrificielle pour chaque pièce produite ce qui peut engendrer un coût important. De plus, la production d'une interface adaptée semble relativement difficile, sans garantie de reproductibilité. Cette thèse se concentre uniquement sur cette approche, pour tenter de répondre aux problématiques qu'elle soulève.

I.3. Un alliage de titane, Ti-6Al-4V, comme matériau d'étude

I.3.1. Introduction

Le titane et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme l'aérospatiale (50% du titane mondial sert la production d'avion), le biomédical, le militaire, le secteur des énergies pour ne citer que les principaux. Son succès lui vient de plusieurs propriétés intéressantes : sa faible masse volumique, sa faible conductivité thermique, sa résistance à la corrosion, son point de fusion élevé, sa biocompatibilité et ses propriétés mécaniques (Boyer, 1995; Donachie, 2000; Kus, 2017; Leyens & Peters, 2003). La demande en titane mondiale a augmenté d'environ 10% par an entre 2015 et 2019, pour atteindre 162.000 tonnes de titane consommées en 2019 (Louvigné, 2021). Malgré l'abondance du titane dans la croûte terrestre (0.5% à 0.6% - 4ème métal le plus abondant) il reste un matériau onéreux. Le prix d'une tonne de titane (qualité non aéronautique) s'élève à 8000\$ là où une tonne d'acier coûte moins de 550\$.

I.3.2. Les difficultés de production de titane

Le titane a une haute affinité avec l'oxygène ce qui rend les étapes de réduction du minerai déjà très énergivores, impliquant des coûts et infrastructures importantes. Cependant, ce n'est pas l'étape la plus coûteuse dans le processus de création d'une pièce en titane, il s'agit des traitements thermomécaniques longs et complexes permettant l'obtention de titane métallique. Ces traitements thermomécaniques représentent environ 50% des coûts engendrés par la production comme illustré sur la Figure 29.a. Pour réduire ces coûts, la métallurgie des poudres représente une approche intéressante. Même si la production de poudre de haute qualité implique un processus coûteux, elle permet de considérablement réduire les différentes étapes de production de titane métallique, voir Figure 29.b et c. (Imam & Froes, 2010; Kraft, 2004)

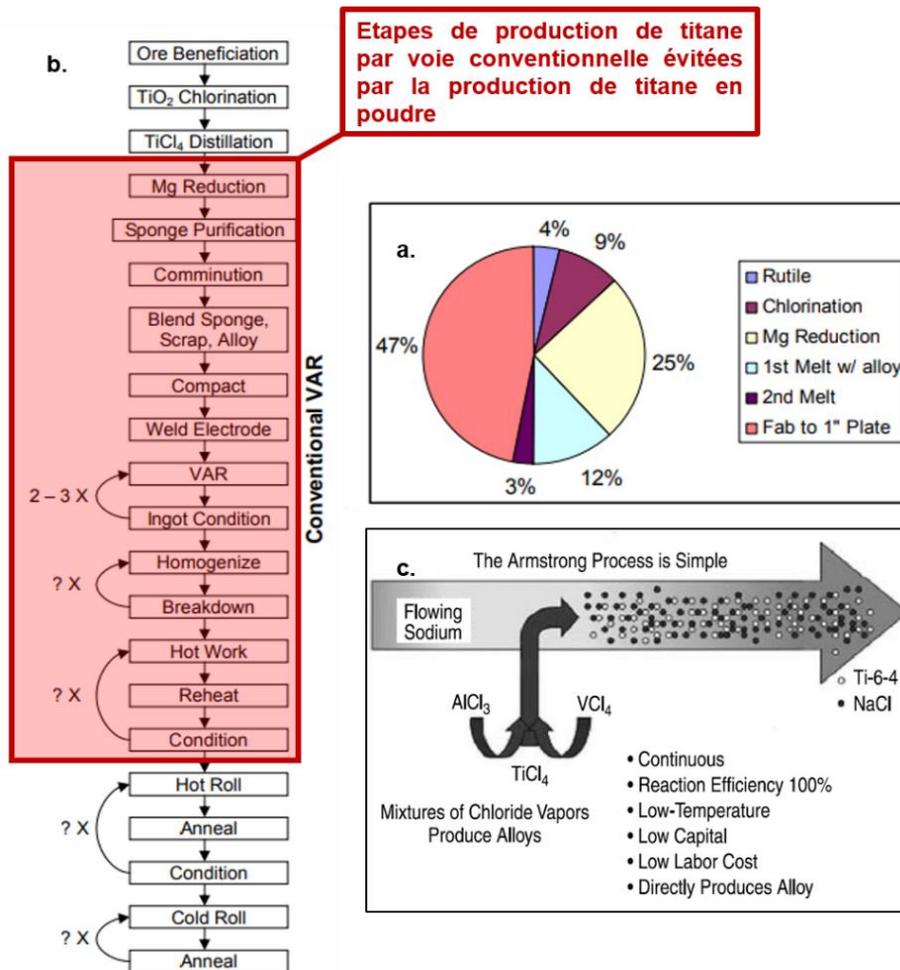


Figure 29: a. la répartition des coûts engendrés par la production d'une plaque de titane de 25mm de diamètre par voie conventionnelle. b. Schéma des étapes de production de titane par voie conventionnelle avec entourées en rouge les étapes évitées par la production de poudre de titane par « Direct Powder ». c. Schéma de (DARPA) Armstrong/International Titanium Powder (ITP) Process représentant la production de poudre de Ti-6Al-4V directement à partir de $TiCl_4$, produit obtenu après la Chlorination du minerai de titane, la rutile, TiO_2 .

De plus, une fois le titane produit de manière conventionnelle il prend la forme de brame, de plaque ou de lingot. Il est donc nécessaire par la suite de le mettre en forme. Le titane et ses alliages sont connus pour être particulièrement difficiles à usiner. Leurs mécanismes de déformation (à haute température et haute vitesse de déformation) sont difficiles à maîtriser avec des comportements très différents de ceux observés dans les métaux plus courants (fer et aluminium) (Pramanik, 2014). Les techniques utilisant la métallurgie des poudres pour produire des pièces "near net-shape" permettent de s'affranchir de ces étapes difficiles et onéreuses. De plus, elles permettent d'économiser de la matière, car seules les matières nécessaires à l'élaboration de la pièce sont nécessaires. Bien que divers alliages de titane aient été utilisés dans l'industrie de la métallurgie des poudres, le Ti-6Al-4V reste le plus couramment utilisé dans environ 90% des applications (Donachie, 2000; Kus, 2017).

1.3.3. Le Ti-6Al-4V et sa métallurgie

1.3.3.a. Cas général du titane et de ses alliages

Le titane pur présente une transformation allotropique à 882 °C, cette température est appelée le transus β et est une limite de stabilité de deux phases α et β . Au-dessus du transus β , la phase β est stable et sa maille cristallographique est cubique centrée. En dessous de ce transus, c'est la phase α qui est stable et sa maille est hexagonale compacte (Figure 30).

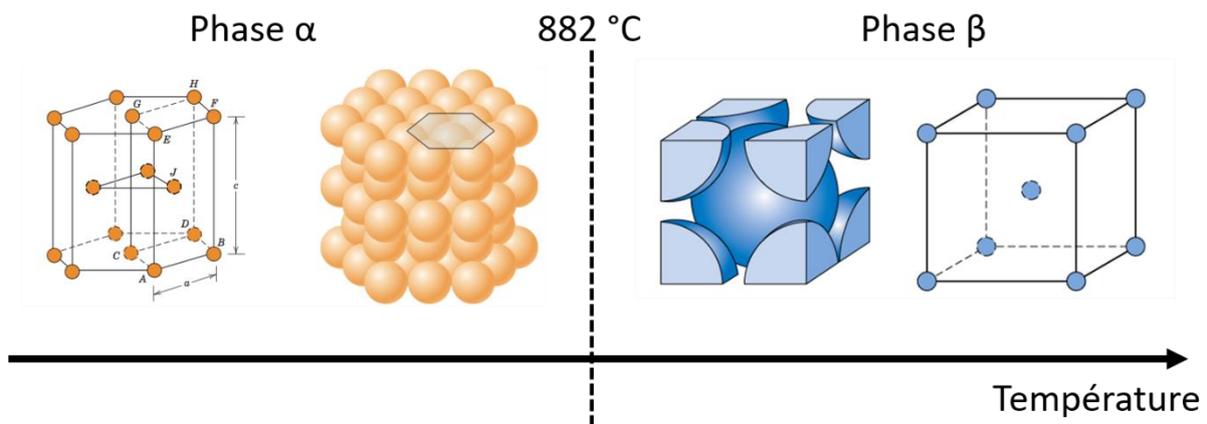


Figure 30: Schéma représentatif de la transformation allotropique α et β (image de PennState College of earth and mineral sciences)

Des éléments d'alliages peuvent être ajoutés au titane pour créer un matériau répondant aux demandes d'un besoin spécifique. Il existe 3 types d'éléments d'alliages: les éléments α -gènes, qui permettent de stabiliser la phase α , c'est-à-dire d'étendre son domaine de stabilité ; les éléments β -gènes, qui ont le même effet, mais pour la phase β et les éléments neutres, qui modifient les propriétés de l'alliage sans modifier les domaines de stabilité α et β . (Aeby-Gauthier, n.d.; Boyer, 1995; Donachie, 2000; Tricot, 1988)

Sur le Tableau 1, les éléments d'alliage du titane sont classés selon leurs caractères α -gènes ou β -gènes et la façon dont ils agissent sur le diagramme d'équilibre.

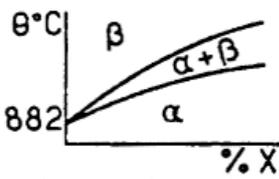
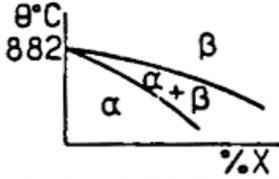
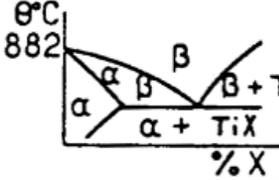
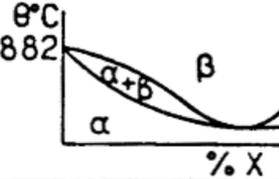
caractère	type de diagramme		insertion	substitution
ALPHAGENE			O, N, B, C	Al
BETAGENE	isomorphe		H	Mo , V Nb , Ta .
	eutectoïde		H ₂	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au. Si.
NEUTRE				Sn, Zr, Hf, Ga.

Tableau 1: Table de répartition des éléments d'alliage pour le titane selon leur caractère. Aeby-Gauthier, n.d.

1.3.3.b. Cas du Ti-6Al-4V

Le Ti-6Al-4V, aussi appelée Ti64 ou TA6V, est un alliage de titane. Il est allié à 6% d'aluminium et 4% de vanadium, Tableau 2. Le Ti-6Al-4V est le fer de lance de l'industrie du titane, il représente 60% du total de la production de titane. Il est l'alliage de référence et il est le plus connu de la communauté scientifique.(Boyer, 1995; Donachie, 2000; Tricot, 1988)

Tableau 2: Table de la composition chimique du Ti-6Al-4V selon AIMS 03-18-007 (en pourcentage massique)

Eléments	Al	V	Fe	O	C	N	H	Autres		Ti
								Chacun	Total	
Minimum (%)	5.5	3.5	-	-	-	-	-	-	-	Base
Maximum (%)	6.75	4.5	0.3	0.22	0.08	0.03	0.0125	0.1	0.4	

La température de transus β pour le TA6V est déplacée à 995°C par ses éléments d'alliages (Figure 31). Lorsque l'alliage est refroidi depuis le domaine $\alpha+\beta$ ou depuis le domaine β (température au-dessus du transus β), les grains β qui étaient stables

peuvent subir différentes transformations. La transformation que subiront les grains β dépend de la vitesse de refroidissement.

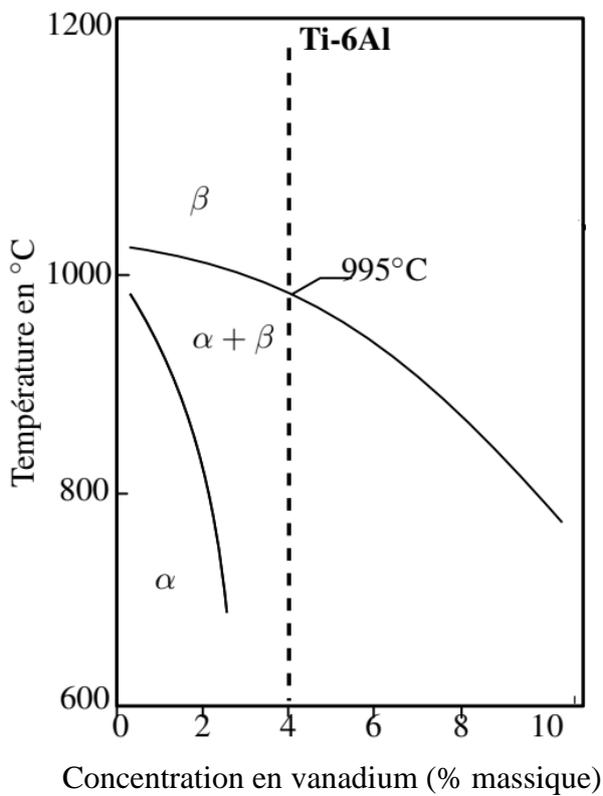


Figure 31: Diagramme de phase Ti-6Al/vanadium

La phase β est stable à haute température. Lorsque la température de l'alliage baisse à une vitesse modérée la proportion de phase β baisse au profit de la phase α . Cette transformation de phase β en phase α se fait par diffusion de vanadium. Plus la température est basse plus la phase β a besoin d'une concentration élevée en vanadium pour être stable, jusqu'à 15% massique à température ambiante. Dans un premier temps une phase α apparaît aux joints de grains β . Puis cette phase α va croître en lamelles vers l'intérieur des grains β . Si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide alors des sites de nucléation de lamelles α apparaîtront aussi à l'intérieur du grains β et croîtront vers l'extérieur du grain. A température ambiante, on obtiendra une microstructure dite en « vannerie », soit une alternance de lamelles α et β entourée par un liseré de phase α correspondant aux joints de grain de l'ex-grain β (Figure 32 et Figure 33.c).

Si la vitesse de refroidissement est très rapide (une trempe) alors les phénomènes de diffusion n'ont pas le temps d'intervenir et on obtient une microstructure martensitique

α' soit un enchevêtrement d'aiguilles α dont la maille est distordue par la présence d'éléments β -gènes (Figure 33.a).

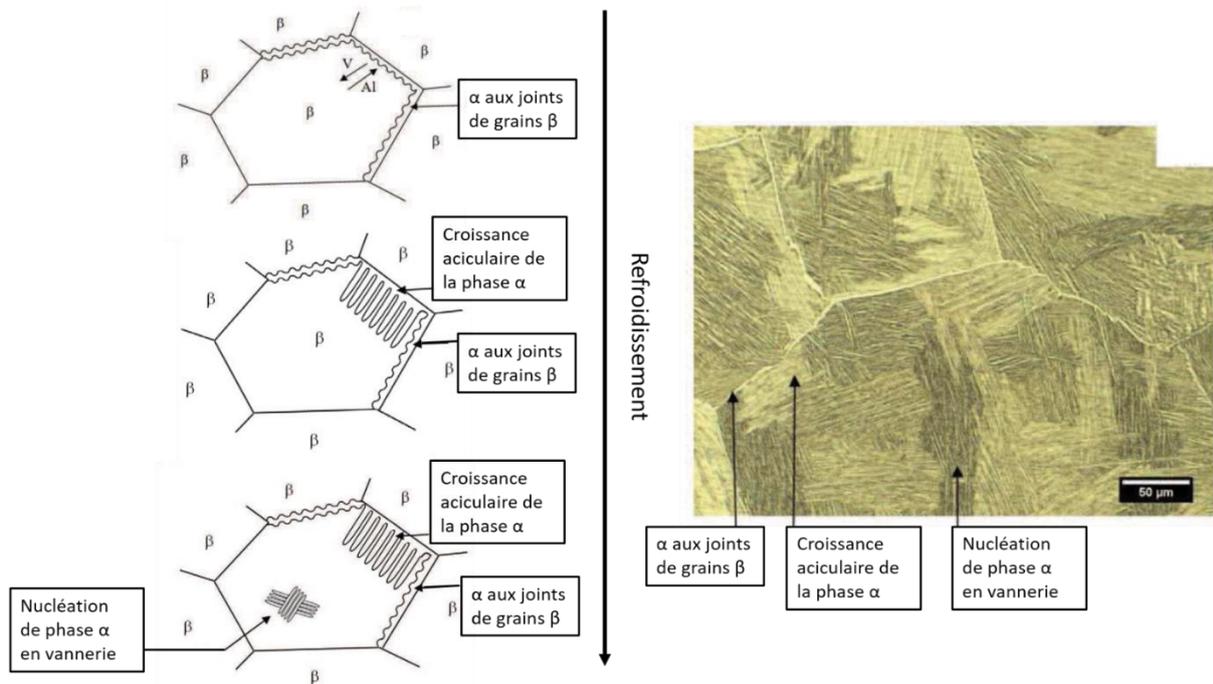


Figure 32: Schéma explicatif de la transformation de grain β stable à haute température en microstructure $\alpha + \beta$ aciculaire en refroidissant. Buirette, 2011

Si un échantillon avec une microstructure aciculaire (sous formes d'aiguilles ou de lamelles) subit un traitement thermique et des déformations dans le domaine $\alpha + \beta$, les lamelles (ou aiguilles) d' α se segmentent pour former des nodules de phase α . Si le refroidissement est suffisamment lent depuis ce traitement thermique alors les nodules α croissent pour former une microstructure equiaxe (Figure 33.b.) Si le refroidissement est modéré alors le phénomène expliqué précédemment de formation de lamelles α dans les grains β apparaîtra pour donner une microstructure duplex (Figure 33.d).

Il est également possible d'obtenir d'autres microstructures encore avec le TA6V, avec des traitements thermomécaniques particuliers, comme la structure lamellaire déformée, mais ces structures ne seront pas développées parce qu'elles ne concernent pas notre sujet d'étude. (Boyer, 1995; Buirette, 2011; Cesbron, 2020; Donachie, 2000; Huang et al., 2011; Kus, 2017; Nguyen et al., 2022; Pederson, 2002; Tricot, 1988; Trzaska et al., 2016; Uta, 2009)

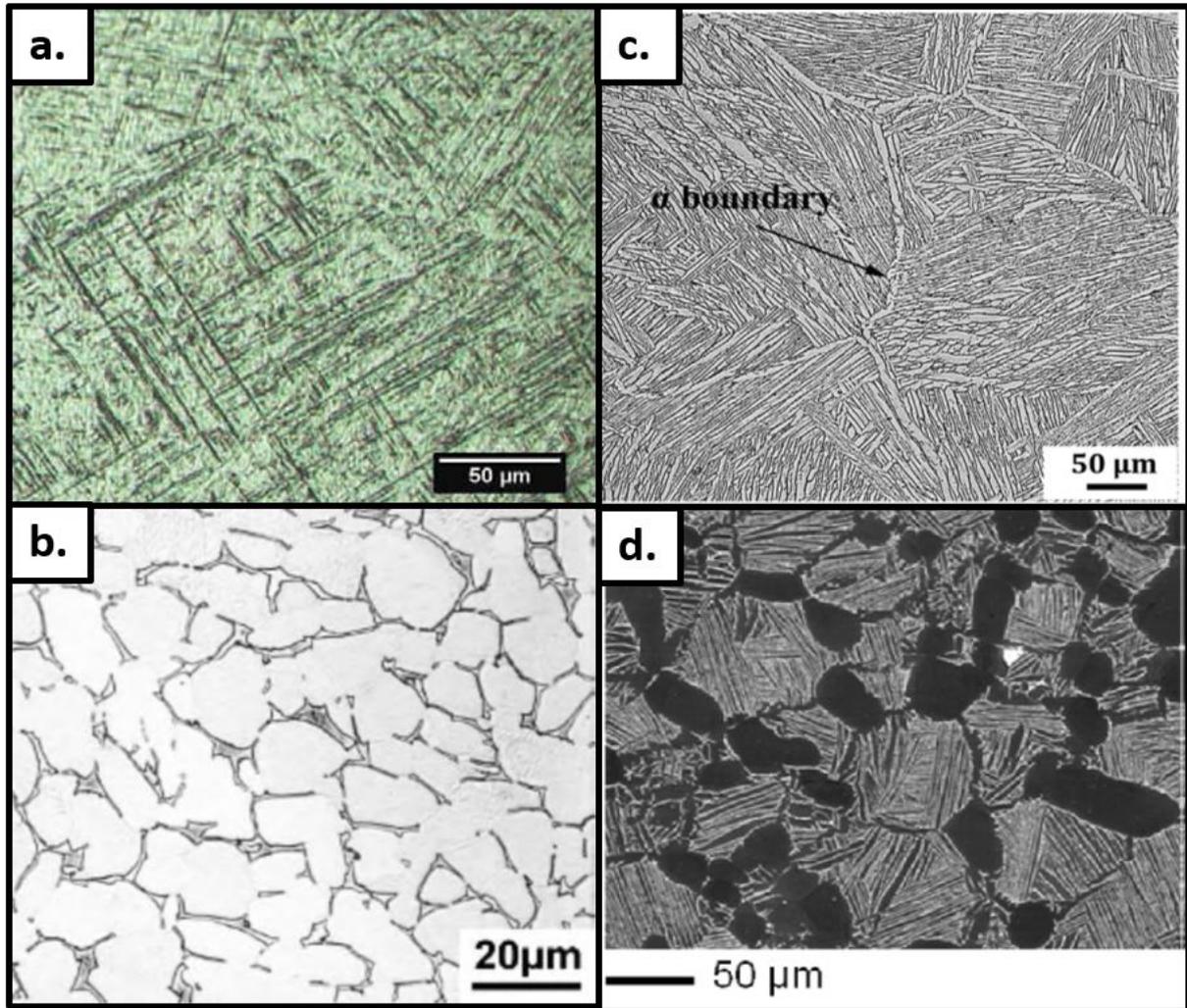


Figure 33: Exemple de microstructure du TA6V: a. martensitique (Buirette, 2011) ; b. Structure α equiaxe (Kus, 2017) ; c. Structure vannerie (Cesbron, 2020) ; d. Structure duplex ou bimodale (Uta, 2009).

Bien entendu toutes les différentes microstructures décrites plus tôt n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques, c'est l'une des raisons pour laquelle l'alliage de TA6V, en fonction des différents traitements thermiques subis, peut répondre à différents besoins industriels (alliages dur ou ductiles).

I.4. Le modèle de simulation de frittage SPS

I.4.1. Le modèle thermoélectrique du SPS

Comme évoqué dans la conclusion intermédiaire de la partie sur le contrôle thermique du SPS (**I.2.3.d**), l'un des principaux problèmes techniques du SPS est la mesure de la température. La simulation est une bonne approche pour estimer les températures réelles de l'échantillon à partir de grandeurs expérimentales mesurables, comme la puissance fournie ou encore, la température du moule.

I.4.1.a. Modélisation MEF thermoélectrique de l'outillage SPS

La modélisation par éléments finis (MEF) est un outil permettant d'obtenir une estimation des comportements physiques sur un objet étudié dans des conditions données. Elle s'appuie sur le découpage de l'objet en un nombre fini éléments, les sommets de ces éléments sont appelés nœuds, et l'ensemble des éléments est appelé le maillage. Plus le nombre de nœuds (plus le maillage sera fin) sera élevé, plus l'estimation sera précise. Sur chaque élément, des estimations de champs (température, courants, etc.) sont calculées à l'aide de fonctions d'interpolation. Ces calculs se basent sur la modélisation des phénomènes physiques et leurs interactions par équations locales aux dérivées partielles. Ce type de modélisation permet de prédire la distribution de chaleur, de courant, de pression au sein de l'outillage SPS ou encore la densification de l'échantillon. C'est pourquoi beaucoup de travaux sur le frittage SPS s'appuient sur ces méthodes, comme vus dans la partie **I.2.3 Contrôle thermique**.

Les logiciels commerciaux (COMSOL multiphysics, Solidworks, Ansys...) permettent de reproduire la géométrie de l'objet, de le mailler et de définir plusieurs comportements physiques et leurs interactions afin de prédire les champs physiques des pièces traitées. Cependant ces simulations doivent être discutées avec prudence parce qu'elles sont directement influencées par le maillage, les lois physiques considérées, les paramètres d'entrées ainsi que par les capacités du logiciel (Anthony, 2012; Guillon et al., 2014b; Charles Manière, 2015; Pavia et al., 2013).

Dans ce travail thèse, le comportement électrothermique sera modélisé par les deux équations ci-dessous (1) la conservation du courant et (2) la conservation de la chaleur. Ces mêmes équations sont utilisées dans la plusieurs études sur le sujet (U.

Anselmi-Tamburini, Gennari, et al., 2005; Giuntini et al., 2013; Olevsky et al., 2012; C. Wang et al., 2010; X. Wang et al., 2007)

$$\nabla \cdot \vec{j} = \nabla \cdot (\sigma \vec{E}) = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla T) + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = JE \quad (2)$$

Avec \vec{j} la densité de courant ($A.m^{-2}$), σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$), T la température (K), E le champ électrique ($V.m^{-1}$), κ conductivité thermique du matériau ($W/m.K$), ρ la masse volumique du matériau (kg/m^3), C_p capacité calorifique du matériau ($J/kg.K$).

En plus des deux équations de conservations, des conditions aux limites sont apportées au modèle.

En termes de limites électriques, la plupart du temps, c'est un courant ou une tension imposés. On applique également des isolations électriques sur la géométrie modélisée, par exemple sur les faces extérieures de l'outillage SPS ou quand un isolant électrique est disposé dans l'outillage.

Pour les limitations thermiques, les essais SPS se font la plupart du temps sous vide, ce qui limite les pertes thermiques atmosphériques de l'outillage à la radiation (3) (pas de convection). En plus de la radiation, l'outillage est soumis à un refroidissement par circuit d'eau dans les entretoises (4) (Anthony, 2012; Charles Manière, Durand, Weibel, & Estournès, 2016; Molénat et al., 2010) . Les flux thermiques peuvent être formulés de la façon suivante :

$$\phi_r = \sigma_s \cdot \varepsilon \cdot (T_s^4 - T_a^4) \quad (3)$$

$$\phi_c = h_c (T_e - T_{eau}) \quad (4)$$

Avec ϕ_r le flux de chaleur perdu par radiation, σ_s la constante de Stefan-Boltzmann, ε l'émissivité, T_s la température de la surface émettrice, T_a la température de l'atmosphère soit celle de la chambre.

Et ϕ_c le flux de chaleur perdu par refroidissement par circuit d'eau, h_c le coefficient de conduction , T_e la température de la paroi en contact avec l'eau, T_{eau} la température de l'eau.

Avec ces conditions et limites définies, le modèle considère un contact parfait entre les différentes pièces de l'outillage. Or, comme expliqué dans la partie **I.2.3.b Les**

résistances de contacts, les contacts ne sont pas parfaits et influencent grandement le comportement thermoélectrique du SPS.

1.4.1.b. Modélisation des résistances de contacts

Comme évoqué plus tôt, les résistances de contact thermiques (TCR) et électriques (ECR) entre les parties de passage jouent un rôle important dans la distribution de la chaleur dans les outils. Par conséquent, plusieurs auteurs ont simulé le chauffage Joule par la méthode des éléments finis (FEM) en se concentrant sur les TCR et les ECR (U. Anselmi-Tamburini, Garay, et al., 2005; Maizza et al., 2009; Maniere et al., 2015; Charles Manière, Durand, et al., 2017b; Van der Laan et al., 2021a; C. Wang et al., 2010; Zavaliangos et al., 2004).

La dépendance des ECR et des TCR avec la température et la pression est difficile à déterminer par des mesures directes. La plupart des auteurs les calibrent en comparant les champs thermiques simulés et expérimentaux (C. Manière et al., 2016; Charles Manière, Durand, et al., 2017b; Van der Laan et al., 2021a).

Les résistances de contact aux interfaces piston/papyex et papyex/matrice sont particulièrement importantes pour les raisons expliquées dans la partie **I.2.3.b**. Elle est difficile à estimer, car elle dépend de l'écart entre la matrice et le piston et du comportement de la feuille de graphite plus ou moins laminée. Dans cette interface particulière, la pression de contact est très faible. Elle résulte de la différence de dilatation thermique entre la matrice et le piston. Ce paramètre peut être déterminé empiriquement pour obtenir des modèles fonctionnels, mais ces modèles sont limités à leurs conditions expérimentales spécifiques (température, pression, taille de l'outillage) (U. Anselmi-Tamburini, Garay, et al., 2005; Charles Manière, Durand, et al., 2017b; Van der Laan et al., 2021a).

Par exemple, Manière et al. en 2017 publient une étude sur la modélisation des résistances de contacts basée sur des résultats expérimentaux. Une expression des ECR (5) et TCR (7) verticales, dépendants de la température est définie et dont les coefficients sont calibrés sur des essais de frittage d'échantillons de diamètre différents (10mm, 20mm et 30mm).

$$ECR_{(\Omega m^2)} = ep_{(m)} \times (-9.5.10^{-7} \times T_{(K)} + 1.7.10^{-3}) \times F_e \quad (5)$$

$$F_e(\text{aucune unité}) = 4.5 \cdot 10^{-2} \times D(\text{mm}) - 3.67 \cdot 10^{-1} \quad (6)$$

$$TCR \left(\frac{\text{m}^2\text{K}}{\text{W}} \right) = ep(m) \times \left(80 + 50 \frac{2000 - T(K)}{T(K) - 80} \right) \times F_T \quad (7)$$

$$F_T(\text{aucune unité}) = 3.11 \cdot 10^{-2} \times e^{(1.15 \cdot 10^{-1} \times D(\text{mm}))} \quad (8)$$

Avec ep , l'épaisseur de la feuille de graphite, T la température et D le diamètre du piston.

La Figure 34 montre les températures calculées et mesurées dans différents points d'un outillage SPS avec dans un cas les ECR et TCR calibrées considérées et dans l'autre sans ECR et TCR. Dans le premier cas, les températures expérimentales et calculées sont proches avec un écart maximal de 50°C, dans le second cas un écart de 400 °C. Ces modèles permettent d'obtenir des résultats prédictifs sur la distribution thermique lors d'un essai SPS.

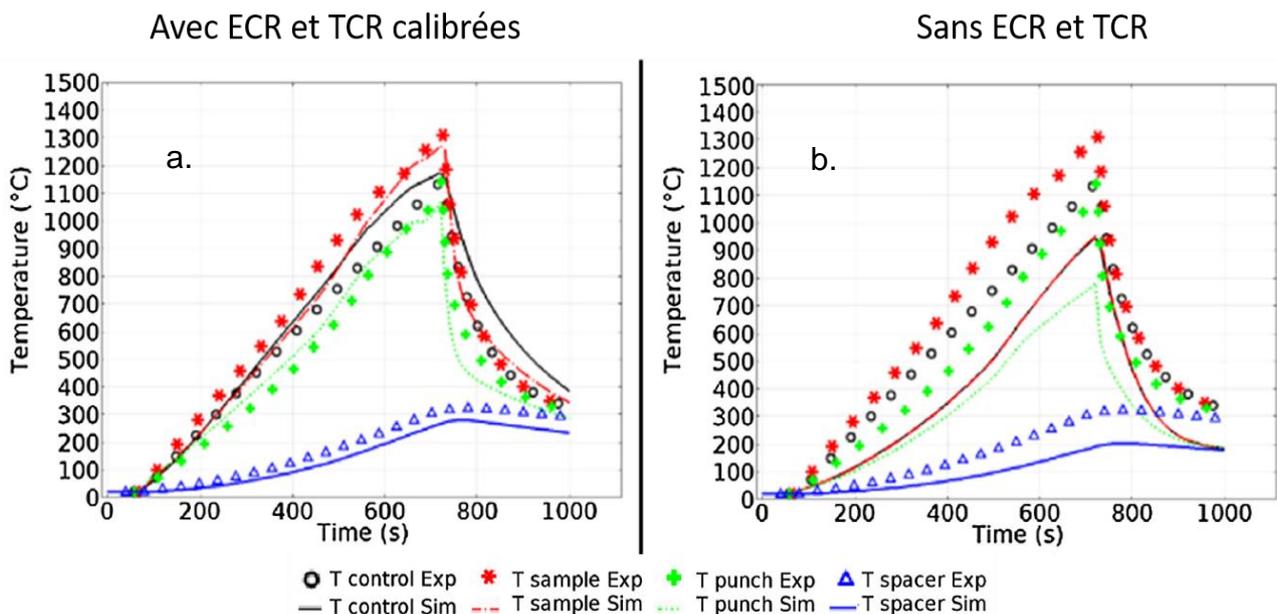


Figure 34: Températures expérimentales et simulées dans un outillage SPS à différents endroits a. avec les ECR et TCR étalonnées b. sans les ECR et TCR. Charles Manière, Durand, et al., 2017

Cependant ces modèles sont limités aux conditions expérimentales spécifiques de leurs déterminations. En 2021, Van der Laan et al. publient une étude dans laquelle le modèle précédent est repris, mais dans des conditions expérimentales différentes. La Figure 35 (a, b et c) montre des valeurs de températures expérimentales et calculées avec le modèle ECR et TRC de Manière et al. lors d'essais de frittages d'échantillons d'alumine de diamètres respectifs de a.) 8mm, b) 20mm et c) 36 mm.

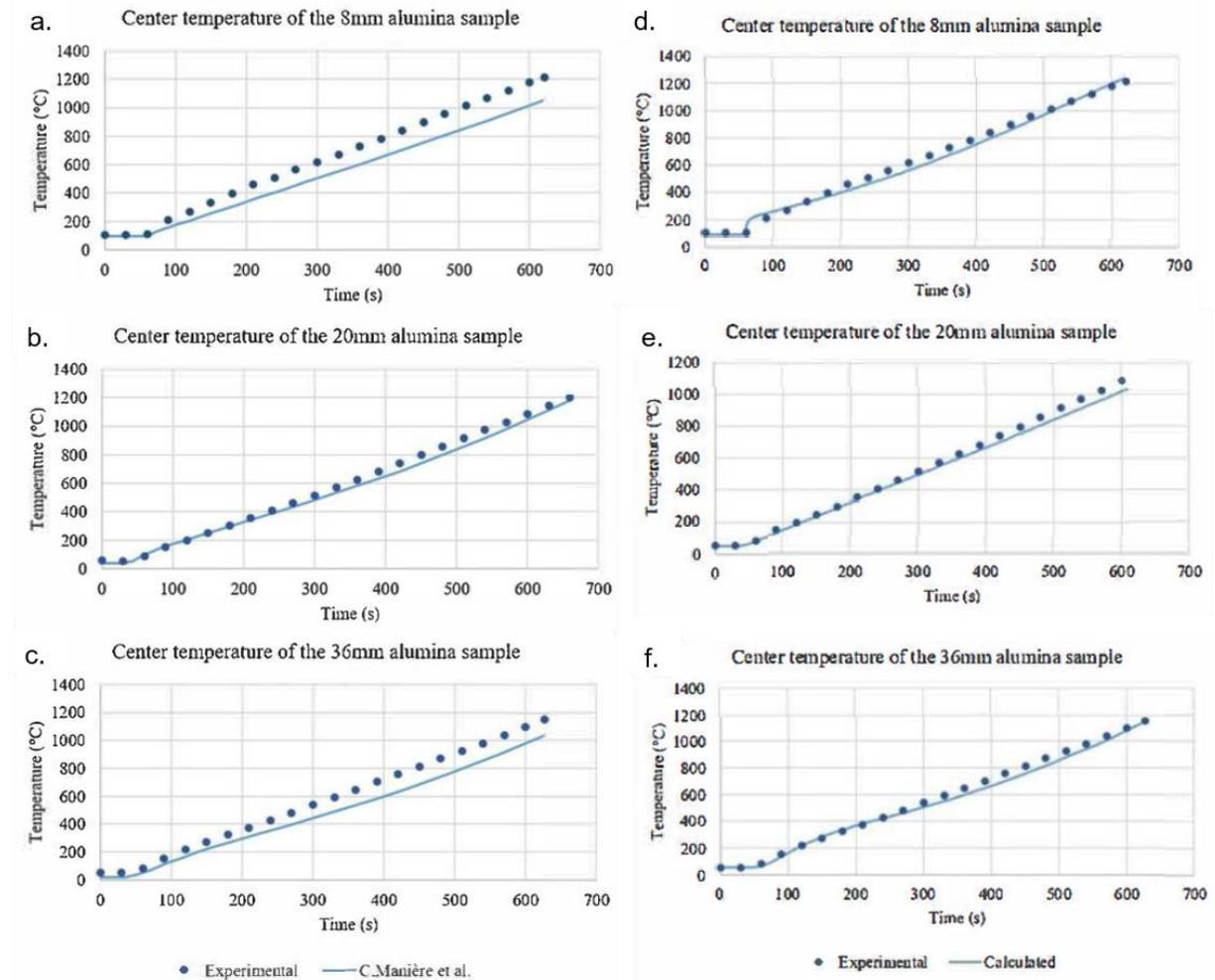


Figure 35: Comparaison entre les températures calculées et expérimentales (a) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 8mm (b) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 20mm (c) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 36mm (d) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 8mm (e) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 20mm (f) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 36mm

Les écarts entre les températures expérimentales et calculées sont plus élevés que dans le cas d'utilisation de la configuration SPS de Manière et al., pour l'échantillon de 8 mm de diamètre, il s'élève à 200°C. Ces résultats indiquent que les modèles d'ECR et TCR ne correspondent plus aux expérimentations. Van der Laan et al. utilisent alors un autre modèle d'ECR (9) et TCR (10) verticaux qu'ils développent et calibrent également sur des essais expérimentaux .

$$ECR_{(\Omega.m^2)} = a_e \cdot e^{-b_e \cdot T} \quad (9)$$

$$TCR_{(m^2.K/W)} = a_T \cdot e^{-b_T \cdot T} \quad (10)$$

Avec a_e , b_e , a_T , b_T des coefficients calibrés.

Les essais réalisés avec ces nouveaux modèles de ECR et TCR montrent des températures calculées plus proches des températures expérimentales (Figure 35.d.e.f). Ces essais indiquent qu'il est possible d'obtenir des modèles d'ECR et TCR fonctionnels basés sur de la calibration par concordance avec des résultats expérimentaux, mais ces modèles sont spécifiques aux conditions expérimentales des essais d'étalonnages et sont difficilement transposables d'une configuration SPS à une autre.

1.4.2. Le modèle de frittages sous charges

L'application d'une pression extérieure permet d'augmenter la cinétique de densification de façon importante. Ce phénomène ne pouvant être expliqué par les mécanismes du frittage naturel, les modèles de frittages sous-charge s'appuient sur un autre mécanisme, l'effet de la température conjoint à l'effet de la contrainte sur la déformation, le fluage.

1.4.2.a. Prérequis en mécanique des milieux continus

Avant de détailler les modèles, il est nécessaire de décrire quelques notions de mécanique des milieux continus que nous utiliserons par la suite.

Un milieu continu est un domaine dans lequel on peut définir des grandeurs physiques locales en chaque point et à chaque instant. Une grandeur physique donnée à chaque instant et en chaque point forme ce que l'on appelle un champ, par exemple un champ de contrainte ou de température à l'intérieur d'une pièce. En pratique, on considère un volume élémentaire de notre milieu, un volume très réduit à notre échelle (échelle macroscopique), mais suffisamment grand pour que l'on puisse négliger les comportements à l'échelle atomique ou moléculaire. Par exemple, la notion de « point » dans la première phrase de notre définition peut être considérée à l'échelle macroscopique comme un petit volume de 0.1mm^3 , soit un cube de l'ordre d'un demi-millimètre de côté. Ce volume est infime à l'échelle macroscopique, mais contient un nombre suffisamment grand de particules pour que l'on puisse négliger leurs comportements « individuels » et traiter la physique du volume avec les grandeurs macroscopiques comme la pression ou la température. C'est en définissant les grandeurs physiques de ce volume élémentaire et de tous les volumes élémentaires autour de lui dans notre domaine que l'on crée un champ. (Moës, 2003)

Pour définir de manière générale l'état de contraintes de notre volume élémentaire, on utilise un tenseur de contraintes. Les coordonnées de ces tenseurs de contrainte correspondent à tous les efforts appliqués à notre volume élémentaire et dans toutes les directions (Figure 36). Il s'exprime par la matrice (11).

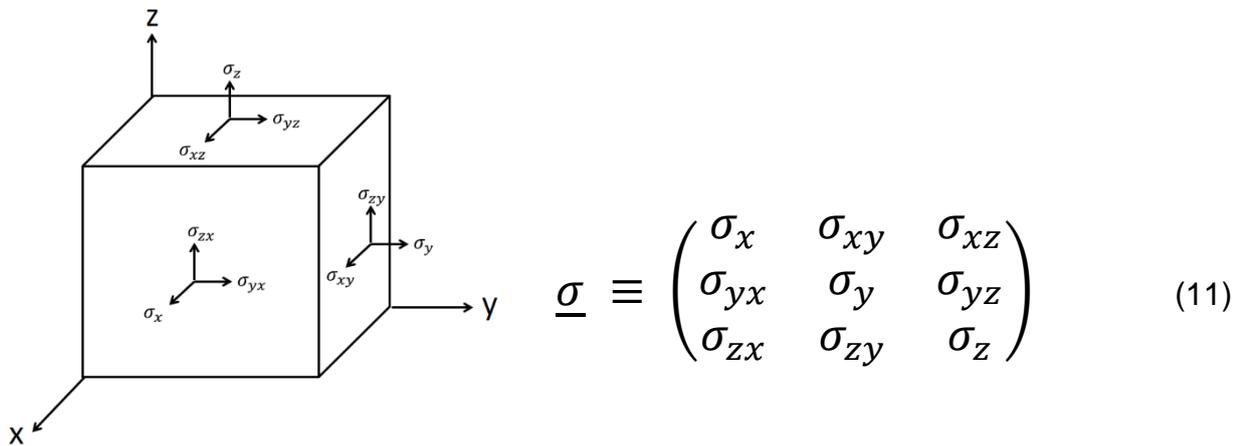


Figure 36: Efforts appliqués au cube élémentaire dans la mécanique des milieux continus

Cette représentation est également le cas pour la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et le taux de déformation $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$.

Les efforts $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ sont appelées les efforts normaux et correspondent aux contraintes de traction ou de compression de notre volume élémentaire. Les efforts $\boldsymbol{\sigma}_{xy}, \boldsymbol{\sigma}_{xz}, \boldsymbol{\sigma}_{yz}, \boldsymbol{\sigma}_{yx}, \boldsymbol{\sigma}_{zx}, \boldsymbol{\sigma}_{zy}$ sont appelées tangentiels et représentent les contraintes de cisaillement. Les tenseurs ont des invariants, c'est-à-dire des scalaires indépendants de la base du repère, ils ne varieront pas si la base du repère est déplacée. Le premier invariant est noté I_1 et correspond à la trace du tenseur c'est-à-dire à la somme des efforts normaux (12).

$$I_1 = \text{tr} \underline{\boldsymbol{\sigma}} = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \quad (12)$$

Le second invariant du déviateur de contraintes est noté J_2 est souvent utilisé et se calcule selon l'équation (13).

$$J_2 = \frac{1}{6} \left((\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_y)^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{zy}^2 + \sigma_{xz}^2) \right) \quad (13)$$

Ces invariants sont utilisés pour les manipulations mathématiques du tenseur.

Le tenseur des contraintes permet de déterminer de façon complète l'état de contraintes (ou de déformations) d'un volume élémentaire autour d'un point, mais pour comparer l'état de contraintes de deux points, il faut comparer toutes ces coordonnées, soit les 9 valeurs, ce qui est très peu pratique. Pour remédier à ce problème, des contraintes et déformations équivalentes ont été définies. Une contrainte (ou déformation) équivalente est un scalaire prenant en compte l'ensemble des coordonnées du tenseur, facilitant la comparaison. Il existe de nombreuses équivalences, Tresca, von Mises, Mohr-Cauchy, Coulomb, etc. Chacune se base sur des principes ou hypothèses différentes, calcule la contrainte équivalente de manière différente et par conséquent elles obtiennent des résultats différents. Le choix d'une équivalence parmi les autres se fait par rapport aux conditions de l'étude et par appréciation ou habitude. Par exemple, l'équivalence de von Mises dans le cas du cisaillement pur est plus précise que l'équivalence de Tresca (Fanchon, 1996). La contrainte équivalente de von Mises est définie par l'équation (14).

$$\sigma_{eq} = \sqrt{3J_2} \quad (14)$$

1.4.2.b. Lois de fluages

Le fluage est une déformation viscoplastique induite pendant le maintien constant de la température et de la contrainte, c'est la déformation résultante de 3 paramètres : le temps, la température et la contrainte. Contrairement à la plasticité pure, le fluage est un phénomène dit « différé » avec un comportement dépendant des vitesses de déformations et qui se situe en dessous du seuil de plasticité. Sur les essais de fluage conventionnels, c'est-à-dire des essais de traction sur éprouvette à contrainte et température constantes, on peut décomposer le phénomène en 3 stades. Le stade primaire ou transitoire est caractérisé par une forte diminution de la vitesse de déformation, ce qui correspond à une consolidation, une augmentation de la résistance du matériau. Le stade secondaire ou stationnaire qui constitue la majeure partie du phénomène dans la plupart des cas, et qui est caractérisé par une vitesse constante de déformation. Enfin, le stade tertiaire, qui est caractérisé par une accélération de la vitesse de déformation jusqu'à rupture, un phénomène de striction peut apparaître durant ce stade (la contrainte n'est plus constante pendant la striction). (Saint-Antonin, 1995)

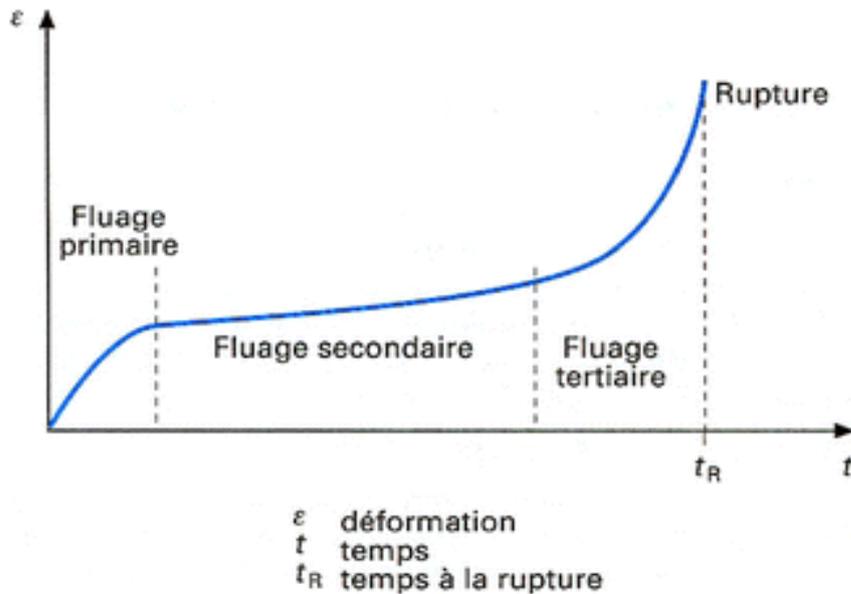


Figure 37 : Représentation de la déformation type d'une éprouvette lors d'un essai de fluage en traction. Saint-Antonin, 1995

Il existe différents mécanismes intervenant lors du fluage secondaire (fluage qui nous intéresse dans le cadre du frittage) : la diffusion en volume (depuis l'intérieur du grain), la diffusion le long de joint de grains, le glissement des joints de grains et les phénomènes de dislocation. Lors du fluage, certains des mécanismes sont prépondérants par rapport aux autres et cela dépend de la température et de la nature du matériau. Par exemple, dans les céramiques, les dislocations sont moins présentes que dans les métaux, par conséquent, ce seront les mécanismes de diffusion et de glissement aux joints de grains qui seront prépondérants dans les céramiques. Autre exemple, la diffusion est un mécanisme thermiquement activé, et donc, à basse température, ce seront les mécanismes de dislocation qui seront prépondérants. Il existe également différents modèles de fluage accordant une importance plus ou moins importante aux différents mécanismes. Le modèle de Nabarro-Herring accorde une importance plus importante au mécanisme de diffusion en volume que le modèle de Coble qui accorde une importance plus importante à la diffusion aux joints de grains. Cependant, il est possible de généraliser le modèle de fluage avec l'équation (15), ci-dessous. (Bernard-Granger & Guizard, 2007; Brassart & Delannay, 2019; Charles Manière, 2015; Rahaman, 2007; Weaver, n.d.)

$$\dot{\epsilon}_{eq} = C \frac{D\mu b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eq}}{\mu}\right)^n \quad (15)$$

Avec $\dot{\epsilon}_{eq}$ le taux de déformation équivalente (de von Mises), C une constante, k la constante de Boltzmann, b le vecteur de Burgers, G la taille de grain, μ le module de cisaillement, σ_{eq} la contrainte équivalente (de von Mises), T la température, D le coefficient de diffusion et avec m et n les exposants de la taille de grains et des contraintes.

Dans ce modèle généralisé, les différenciations entre les mécanismes de fluage prépondérants se font par les valeurs de m et de n. Si l'on considère le premier mécanisme de fluage abordé plus tôt, soit la diffusion en volume, plus la taille de grain est importante plus la distance à parcourir est importante. Les mécanismes de diffusion aux joints de grains et de glissement de joints de grains sont également influencés par la taille de grains, plus les grains sont grands moins il y a de joints de grains où ces mécanismes peuvent intervenir. Par conséquent, l'augmentation de la taille des grains ralentit le fluage à travers ces mécanismes, c'est pour cette raison que la taille de grains est au dénominateur dans ce modèle (15).

L'exposant n exprime la dépendance de la vitesse de déformation à la contrainte. Les mécanismes de fluage liés aux mouvements de dislocations étant principalement liés à la contrainte, un exposant n élevé impliquera une influence très importante des mouvements de dislocations dans le fluage. Généralement, lorsque n est élevé, m est faible, jusqu'à une valeur de 0 pour un $n \geq 3$. Sur le Tableau 3, sont affichés les différents mécanismes et les valeurs des exposants associées. Les cartes de mécanismes de déformations fournissent une indication approximative des états de contrainte et de température pour lesquels ces mécanismes opèrent pour un matériau donné, un exemple de ce type de carte est disponible Figure 38. (Bernard-Granger & Guizard, 2007; Bowyer et al., 2011; Brassart & Delannay, 2019; Charles Manière, 2015; Rahaman, 2007; Weaver, n.d.)

Tableau 3: Table des mécanismes de fluages en fonction des exposants n et m_g (Weaver, n.d. ; Charles Manière, 2015 ; Rahaman, 2007)

Mechanisme	Description	n	m_g
Fluage Nabarro-Herring	Diffusion en volume	1	2
Fluage Coble	Diffusion aux joints de grains	1	3
Glissement aux joints de grains	Glissement facilité par la diffusion en volume ($m_g=2$) ou le long des joints de grains ($m_g=3$)	1-2	1-3
Fluage par dislocation (power creep)	Mouvement des dislocations	3-8	0

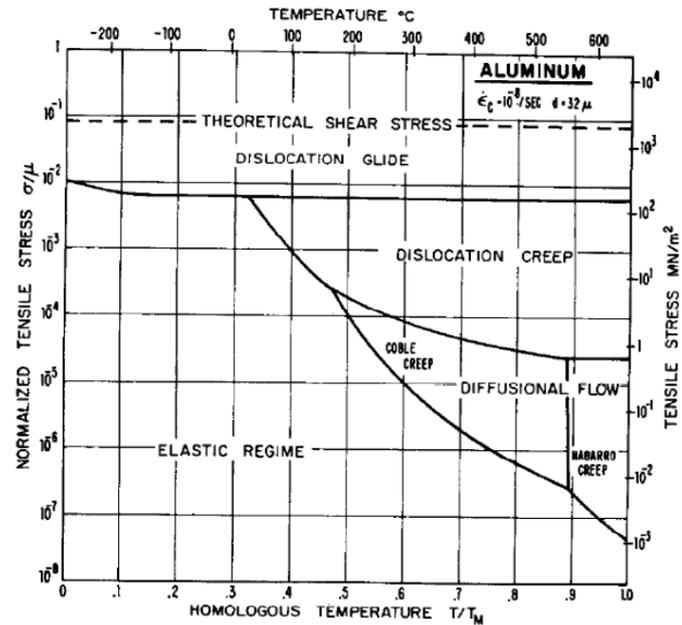


Figure 38: Carte des mécanismes de déformation pour l'aluminium en fonction de la température et de la contrainte. Bowyer et al., 2011

Avec une température et une taille de grains constante, l'équation (15) se simplifie en loi de Norton (16) :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n \quad (16)$$

Avec :

$$A = C \frac{D\mu b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{1}{\mu}\right)^n \quad (17)$$

La constante A est dépendante de la température à travers les différents termes qui la compose et elle suit une loi d'Arrhénus (18).

$$A = \frac{A_0}{T} e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (18)$$

Avec A_0 , une constante et Q, l'énergie d'activation.

C'est à partir de cette Loi de Norton que notre modèle de frittage sous charge, le modèle Olevsky, est déterminé.

1.4.2.c. Le modèle Olevsky

Le modèle présenté dans cette partie est l'un des modèles les plus répandus dans la communauté scientifique, il est détaillé dans l'article « *Theory of sintering : From discrete to continuum* » (Olevsky, 1998). C'est ce modèle qui sera utilisé pour simuler le frittage dans ces travaux de thèse. Dans cette partie, les aspects importants pour la thèse sont présentés succinctement.

À partir de loi de Norton (16), la loi de comportement d'Olevsky en fluage est définie comme ci-dessous (19) :

$$\sigma_{eq} = K \dot{\epsilon}_{eq}^m \quad (19)$$

Avec m, l'inverse de n et K une valeur fonction de la température comme A. L'équation (20) donne la relation entre K et A.

$$K = \frac{1}{A^{\frac{1}{n}}} = \left(\frac{T}{A_0}\right)^m e^{\left(\frac{mQ}{RT}\right)} \quad (20)$$

Dans ce modèle, comme appliqué aux contraintes dans la partie **1.4.2.a Prérequis en mécanique des milieux continus**, on définit le taux de déformation équivalent $\dot{\epsilon}_{eq}$

à l'aide des invariants (22 et 23) du tenseur taux de déformation $\underline{\dot{\epsilon}}$ pour un matériau poreux selon l'équation (21).

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\varphi \dot{\gamma} + \psi \dot{\epsilon}} \quad (21)$$

$$\dot{\epsilon} = tr \underline{\dot{\epsilon}} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z \quad (22)$$

$$J_2 = \sqrt{2(\dot{\epsilon}_{xy}^2 + \dot{\epsilon}_{xz}^2 + \dot{\epsilon}_{zy}^2) + \frac{2}{3}(\dot{\epsilon}_x^2 + \dot{\epsilon}_y^2 + \dot{\epsilon}_z^2) - \frac{2}{3}(\dot{\epsilon}_x \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_x \dot{\epsilon}_z + \dot{\epsilon}_z \dot{\epsilon}_y)} \quad (23)$$

Le tenseur des contraintes est détaillé par la loi de comportement locale (24) :

$$\underline{\sigma} = \frac{\sigma_{eq}}{\dot{\epsilon}_{eq}} (\varphi \underline{\dot{\epsilon}} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi\right) tr(\underline{\dot{\epsilon}}) \mathbf{i}) + P_l \mathbf{i} \quad (24)$$

φ et ψ sont des modules dépendant de la porosité et correspondant respectivement au cisaillement et à une sollicitation isostatique (25 et 26). P_l est la contrainte

engendrée par les forces de capillarités des granules en contact, ce terme permet de prendre en compte le frittage naturel qui pourrait intervenir simultanément avec le frittage sous charge (27). Cependant il peut être négligé pour les pressions importantes et les poudres de taille micronique.

$$\varphi = (1 - \theta)^2 \quad (25)$$

$$\psi = \frac{2(1-\theta)^3}{3\theta} \quad (26)$$

$$P_l = \frac{3\alpha(1-\theta)^2}{r_0} \quad (27)$$

Enfin, la conservation de la masse est définie par la porosité (28) :

$$\frac{\dot{\theta}}{1-\theta} = tr \underline{\dot{\varepsilon}} = \dot{\varepsilon}_x + \dot{\varepsilon}_y + \dot{\varepsilon}_z \quad (28)$$

Pour utiliser ce modèle, il faut définir certains paramètres d'entrée. La contrainte (σ), la température (T) et la déformation (ε) sont mesurées pendant les essais. Les paramètres matériaux A_0 , Q , n , φ et ψ sont déterminés par une série d'essais. Cette méthode de détermination est détaillée dans le **Chapitre II Technique expérimentale**.

I.5. Conclusion du chapitre I

Le frittage est une technique de mise en forme permettant d'obtenir un solide à partir de poudre de ce solide. C'est un phénomène thermiquement activé qui permet la formation de pont de matière entre les grains de poudre, puis l'élimination des porosités, consolidant ainsi le solide. Il est le principal moyen de mise en forme des céramiques ou d'autres matériaux réfractaires. Depuis l'essor de la métallurgie des poudres, le frittage s'applique plus largement aux métaux ouvrant un nouveau champ des possibles pour la métallurgie. Il existe de nombreux procédés de frittage, mais dans le cadre de cette thèse, les travaux sont uniquement concentrés sur le SPS.

Le SPS est un procédé de frittage sous charge dont la chaleur est générée par un courant électrique, généralement pulsé et de forte intensité, passant dans l'outillage entourant l'échantillon et/ou dans l'échantillon. Ce procédé présente plusieurs avantages. L'application d'une pression pendant le traitement thermique permet la diminution des températures de frittage ce qui le rend particulièrement intéressant pour la production de matériaux réfractaires. De plus, il permet l'obtention d'une microstructure très fine augmentant certaines propriétés des matériaux. Enfin, le SPS permet de fritter des matériaux plus rapidement que la plupart des autres technologies de frittage. Ce procédé est relativement ancien (premier brevet en 1913 (Weintraub & Rush, 1913)), cependant il est peu utilisé dans le monde industriel. L'une des raisons est liée à sa faible productivité (une pièce frittée à la fois). Pour y remédier, la communauté scientifique a développé des outillages permettant le frittage de plusieurs échantillons simultanément. Il est également possible de configurer le SPS pour réaliser des frittages Flash diminuant encore le plus le temps de production. Le frittage SPS est également limité par rapport au fait qu'il ne produit généralement que des cylindres. Il peut produire d'autres formes avec un outillage adapté, mais celles-ci doivent au moins avoir une épaisseur constante dans l'une de ses dimensions. Avec des outillages encore plus complexes, la communauté scientifique a réussi à fritter des pièces de formes complexes (avec variations d'épaisseur dans toutes ses dimensions), cependant des phénomènes de blocages des pistons engendraient des gradients de densité. Une autre approche sans utilisation d'outillage complexe consiste à utiliser deux lits de poudres et une interface déformable. L'un des deux lits de poudres nécessaires à cette technique doit être dans un matériau sacrificiel qui a

des propriétés de frittage aussi proches que possible du matériau de l'autre lit de poudre, dit « utile ». Cette technique a permis d'obtenir des pièces à formes complexes denses par SPS. Jusqu'à maintenant les essais réalisés avec cette technique utilisent la même poudre pour la partie sacrificielle et utile.

Le Ti-6Al-4V (Ti64) est un alliage de titane très bien connu de la communauté scientifique tant son utilisation est généralisée dans le monde industriel, il représente 60% de la production de titane mondial. Le titane métallique est très difficile à produire par les voies conventionnelles de la métallurgie et le Ti-6Al-4V, comme tout alliage de titane est très difficile à mettre en forme. Cependant le développement de la métallurgie des poudres a permis l'apparition de nouveaux procédés permettant la production de poudre titane métallique de façon beaucoup plus rapide et moins coûteuse. Les techniques de production « near net-shape » de pièces en alliage de titane basées sur la métallurgie des poudres permettent d'éviter les difficultés et les coûts engendrés par la mise en forme d'alliage de titane par les voies conventionnelles. Pour ces raisons, le Ti-6Al-4V est un matériau d'étude idéal pour la technique précédemment décrite. Cependant, cet alliage étant un matériau coûteux à très haute valeur ajoutée, il serait regrettable de devoir l'utiliser pour constituer le lit de poudre sacrificiel.

Le SPS étant une technique ne permettant pas la mesure directe de la température l'échantillon durant le frittage, l'utilisation de simulation par la MEF a été grandement utilisée pour déterminer les températures dans la colonne SPS. Aujourd'hui les différents modèles prenant en compte les résistances de contact très influentes sur la répartition du champ thermique permettent de prédire avec efficacité le comportement thermique de l'outillage SPS. De plus les différents modèles de frittage, notamment celui d'Olevsky, permettent (avec efficacité) de prédire le champ de contraintes, de déformation et de densification au sein de l'échantillon lors d'un essai SPS.

Ce travail de thèse consistera à décrire une technique de mise en forme de pièces à formes complexes par SPS avec l'utilisation d'une poudre sacrificielle différente du Ti-6Al-4V, à plus faible valeur ajoutée ; et présentera des moyens pour obtenir les caractéristiques nécessaires à la simulation MEF de cette technique afin de prédire d'éventuels défauts de forme ou densification.

Chapitre II. Technique expérimentale

II.1. Instrumentation

II.1.1. SPS et outillages

La machine SPS du CRISMAT, utilisée pour la majorité des essais, est le modèle HP D 25/2 de la société *Système GmbH – FCT*. Ses caractéristiques techniques sont résumées dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4: Caractéristiques du SPS HP D 25/2 du CRISMAT- CAEN

Dimension maximale de l'outil	Ø200 x190 mm	Vitesse d'échauffement	5 – 400°C/min
Dimension maximale du composant	80 mm	Pression nominale de travail	0 – 1050 mbar
Gaz de process	Air, Azote, Argon	Puissance connectée totale	100 kW
Force de pression	5-250 kN	Tension/organe de puissance	3 x 400V/ 50 Hz
Course du piston	0 – 100 mm	Tension automatisme	230 VAC / 24 VDC
Vitesse du piston	0 – 2 mm/s	Intensité nominale	144 A
Température de travail	T.A.- 2200°C	Vide dans la cuve à froid	5,0.10 ⁻² mbar
Température maximale	2400 °C	Température extérieure de fonctionnement	5 - 40 °C

La pression est exercée par un système pneumatique ce qui implique d'avoir une charge minimale de 5kN. Le SPS est équipé d'un système de refroidissement hydraulique dans ses entretoises. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre visant un point proche de l'échantillon à travers un trou dans le piston supérieur, mais aussi à l'aide d'un thermocouple de type K inséré au plus proche de l'échantillon à travers un trou dans le moule, voir Figure 39. La principale différence entre ces deux moyens de mesures est la plage de température mesurable : le pyromètre peut mesurer de 400 à 2400 °C et le thermocouple depuis la température ambiante jusqu'à 1050°C.

Dans la majorité des expérimentations, la régulation de la température est faite à partir du signal thermocouple ; lorsque la régulation est faite par la mesure pyrométrique, il en est fait mention dans le mémoire.

L'outillage pour la totalité des expérimentations est en graphite grade Mersen 2333. Une feuille de graphite, papyex, fournie par la société Mersen, est insérée entre le moule et l'ensemble piston-échantillon afin de protéger le moule en graphite de la réactivité chimique de l'échantillon et également de faciliter le démoulage. Un dépôt de nitrure de bore (BN) est appliqué par pulvérisation sur des feuilles de graphite (papyex), positionnées entre les pistons et l'échantillon (Figure 39). Ce BN étant un isolant électrique, toutes les expérimentations ont été menées en configuration isolante, indépendamment de la conductivité de l'échantillon. Ce choix a été fait afin d'être dans les mêmes conditions expérimentales lors du frittage de poudres à conductivités différentes.

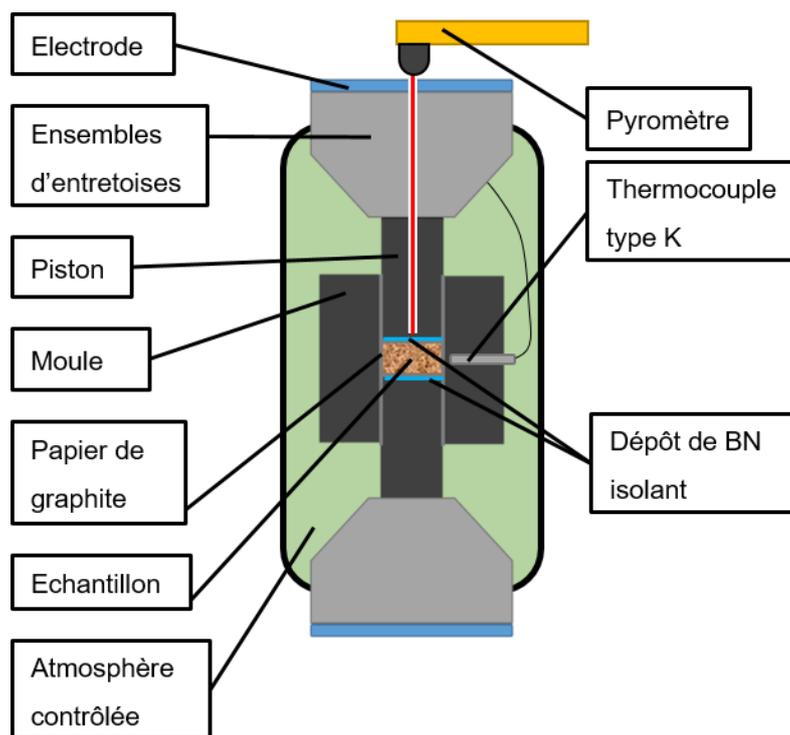


Figure 39: Schéma du montage des instruments de mesures de la température sur le SPS

II.1.2. Microscopie

II.1.2.a. Optique

Le microscope optique utilisé lors de ces travaux est un BX53M de la société *OLYMPUS*. Il permet une observation jusqu'à un grandissement de 500 fois. C'est un microscope connecté à un ordinateur qui possède de nombreuses possibilités de traitement de l'image. Une combinaison d'éclairages et orientations permet de gérer les reflets, la luminosité, la lumière polarisée, la détection de fluorescence ou la netteté sur différentes profondeurs, sur la même image.

Pour l'observation par microscopie, les échantillons ont été enrobés et polis jusqu'à l'utilisation de pâte chargée en particule diamantée de 1 μ m.

Pour révéler la microstructure, les échantillons en Ti-6Al-4V ont été attaqués chimiquement avec une solution de 30% HCL, 10% HNO₃, 10% HF, 50% H₂O.

II.1.2.b. Electronique

Le microscope électronique à balayage est un 7200F-JSM de la société *Jeol*. Il permet une observation à un grandissement jusqu'à x 1 000 000 avec une résolution de l'ordre du nanomètre, la résolution variant en fonction des conditions d'analyse. Il existe différents types d'imagerie électronique. L'imagerie par électrons secondaires permet une analyse topographique de la surface de l'échantillon. L'imagerie par électrons rétrodiffusés permet un contraste chimique de la surface de l'échantillon, les éléments plus légers apparaissent en plus sombres. L'imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X provient de l'analyse des rayons X émis par les éléments de l'échantillon lors de l'irradiation électronique. L'énergie de ces rayons X est caractéristique de la nature chimique de l'atome. Une analyse en énergie de ces rayons permet de cartographier la composition chimique à la surface des échantillons. Cependant, il convient de rester prudent sur ces résultats, selon les conditions d'analyse, il est possible que le détecteur ne puisse différencier deux éléments dont les énergies émises sont proches.

II.1.3. Granulométrie

II.1.3.a. Granulomètre laser

Le granulomètre laser Mastersizer 2000 de la société *Malvern Instruments* a été utilisé pour mesurer la taille des granules de poudres. Le principe consiste à faire interagir un faisceau de lumière monochromatique avec de la poudre dispersée dans un milieu liquide, à travers une cellule munie de deux vitres. Le faisceau de lumière est diffusé, mais également diffracté par les particules en suspension. Un capteur permet de mesurer l'intensité lumineuse après interaction avec le milieu granulaire. Les différents phénomènes de diffraction, réfraction, réflexion et absorption de la lumière donnent des indications sur le diamètre des granules de poudres. Cette technique requiert que les granules soient bien séparés les uns des autres, afin de caractériser le diamètre des particules et pas celui des agglomérats. Pour cela, le liquide utilisé est un solvant (souvent de l'eau) avec l'ajout d'un dispersant dont la nature dépend de la poudre étudiée. Il convient de rester critique sur ces résultats. Une granulométrie laser, assume des particules de poudre parfaitement sphérique : les valeurs ainsi mesurées correspondent à un diamètre moyen d'une sphère. Si les particules ne sont pas sphériques alors c'est le diamètre d'une sphère d'un volume équivalent qui est mesuré. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de faire des analyses d'imagerie pour connaître la forme des particules et ainsi mieux interpréter les résultats issus de la granulométrie laser.

II.1.3.b. Mesure par traitement d'image

Une autre approche consiste à traiter des images (MEB, microscopie optique) afin d'extraire, à l'aide d'un logiciel approprié, la distribution granulométrique de la poudre. De cette manière, il est possible de mesurer directement les diamètres des particules. Il est bien entendu nécessaire de faire des mesures sur un grand nombre de particules afin d'avoir une répartition statistique représentative de la granulométrie.

II.1.4. Diffraction aux Rayons X (DRX)

La diffractométrie au rayon est une méthode permettant de déterminer la structure cristalline d'un échantillon, mais aussi de réaliser une analyse de composition chimique, par comparaison du diagramme expérimental avec une base de données (COD2021 et PDF-2 2001). Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon. Celui-ci est diffracté selon la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec d la distance entre deux plans cristallographique, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde des rayons X.

Le diffractomètre utilisé est un Xpert Panalytical sans monochromateur et avec un filtre nickel de la société Malvern Panalytical équipé d'un détecteur Pixcel à compteurs de photons. Les rayonnements utilisés pour ces analyses sont des RX émis par une anticathode de cuivre avec une longueur d'onde $K\alpha$ de 1,5418 Å. Les enregistrements DRX ont été réalisés à température ambiante.

II.1.5. Scanner 3D

Un scanner 3D est une machine permettant de numériser la forme extérieure d'un objet en un fichier informatique. Pour cela, les scanners mesurent les coordonnées d'un nuage de points à la surface de l'objet par rapport à un référentiel puis un traitement numérique reconstitue les surfaces à partir du nuage de points. Il existe deux grandes familles de scanner 3D, les scanners qui utilisent un capteur en contact avec l'objet pour mesurer les coordonnées de chaque point et les scanners émettant un rayonnement sur l'objet, la réflexion de ce rayonnement permet la définition de ces nuages de points.

Le scanner utilisé lors de cette thèse est EinScan SP de la société Shining 3D. Le EinScan 3D est un scanner à lumière structurée, c'est-à-dire qu'il émet un motif lumineux sur l'objet et une caméra mesure la distorsion de ce motif en fonction de la forme de l'objet. Le principal intérêt de ce type de scanner est sa rapidité, là où certaine technologie (notamment laser) mesure point par point, les scanners à lumière structurée mesurent plusieurs points simultanément. Le EinScan 3D est équipé d'une plate-forme rotative permettant la rotation répétable des objets étudiés et la mesure

de leurs surfaces sur toutes leurs faces. Il a une précision de 30 μm et une résolution de 170 μm (écart minimal entre deux points mesurés). Cet écart entre les points est réduit par la multiplication des scans sur la même zone.

II.1.6. Stéréolithographie (SLA)

La stéréolithographie (StereoLithography Apparatus) est une technologie de fabrication additive, majoritairement utilisée pour la production de pièces céramiques de qualité « near net shape ». Le principe de cette fabrication additive est la photopolymérisation par couches successives d'une résine organique hautement chargée en poudre céramique. La pièce finalement produite est un assemblage de fines couches de polymère (50 μm) dans lesquelles sont piégés des grains de céramiques. Pour obtenir une pièce finale en céramique (par frittage conventionnel), il convient tout d'abord de déliantier la pièce, c'est-à-dire éliminer la partie polymère de la pièce, puis de fritter la céramique restante. Nous n'effectuerons pas cette étape de frittage dans ce travail de thèse, car les interfaces imprimées par SLA seront directement introduites dans le SPS ou un déliantage partiel transformera l'interface en composite carbone/alumine permettant de séparer les pièces métalliques.

Lors du procédé SLA, une lame emporte une certaine quantité prédéfinie de résine chargée pour la déposer en une couche de faible épaisseur sur un support, puis un faisceau laser guidé par un miroir se déplace sur celle-ci afin de polymériser les zones de la forme souhaitée. La plateforme descend légèrement et ainsi de suite les opérations précédentes sont répétées un certain nombre de fois jusqu'à la formation complète de la pièce (Figure 40). La résolution (c.à.d. la plus petite surface polymérisable) dépend donc du rayon d'action du laser. Ce rayon d'action dépend à la fois du diamètre du laser, mais également des propriétés optiques de la résine. La SLA utilisée pendant ces travaux est une C100 de la société 3D Ceram. Le diamètre du faisceau laser utilisé est d'environ 60 μm et sa longueur d'onde de 405nm. L'épaisseur de couche est comprise entre 10 μm et 125 μm , selon le réglage de l'utilisateur. Les dimensions du plateau d'impression sont 100 x 100 x 150 mm.

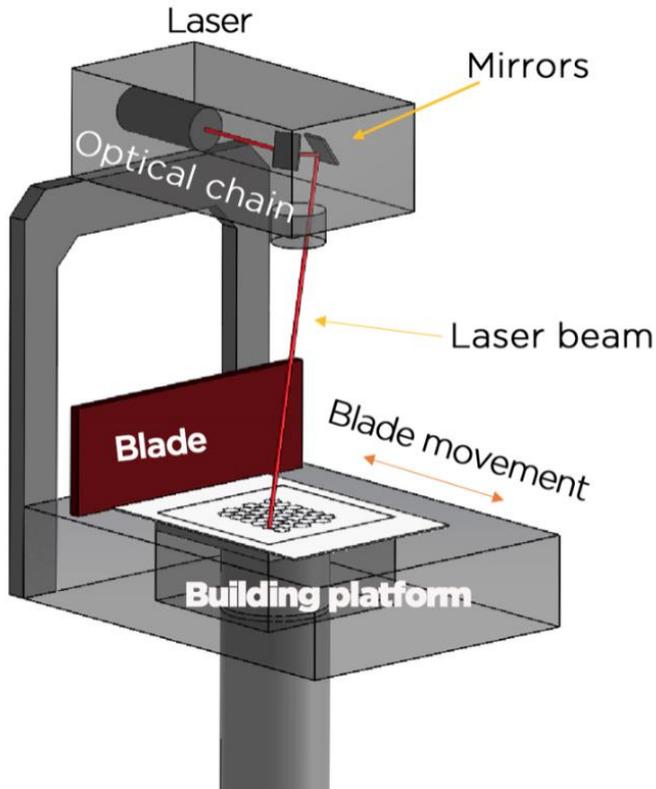


Figure 40: Schéma de fabrication additive par stéréolithographie. Image du site de 3DCeram-<https://3dceram.com/>

La C100 a été utilisée pour les impressions d'interface. L'épaisseur de couche utilisée est $50\mu\text{m}$ et les interfaces ont été imprimées en résine chargée en alumine, la 3D MIX AI-E02 de la société 3DCeram, la composition exacte de cette résine est confidentielle.

II.1.7. Mesure de densité relative par poussée d'Archimède

La « méthode Archimède » est une méthode de mesure de masse volumique et de densité relative d'un échantillon basée sur le principe physique de la poussée d'Archimède. Pour mesurer la masse volumique d'un échantillon, sa masse est mesurée dans l'air et dans un autre fluide. Etant donné que « Tout corps plongé dans un fluide au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre [...] égale et opposée au poids du volume de fluide déplacé. » - *Énoncé du théorème d'Archimède* – la masse de l'échantillon mesurée dans le fluide est plus faible que celle mesurée dans l'air (si le fluide en question est plus dense que l'air). Cette différence de masse correspond à la masse de fluide déplacée, il est possible de retrouver ρ , la masse volumique de l'échantillon grâce aux formules suivantes :

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_i} \times \rho_f \quad (29)$$

Avec ρ la masse volumique de l'échantillon, ρ_f la masse volumique du fluide, m_a la masse de l'échantillon dans l'air et m_i la masse de l'échantillon immergée dans le fluide. Il est ensuite possible de calculer la densité relative de l'échantillon par le rapport de sa masse volumique et de la masse volumique théorique du matériau qui le compose. On entend par masse volumique théorique, la masse volumique lorsque la densité relative = 1, elle peut être connue dans la littérature scientifique ou mesurée. Avec une troisième pesée, il est également possible de déterminer le pourcentage de porosité ouverte et fermée. Cette pesée doit être faite dans l'air mais avec un échantillon « humide », c'est-à-dire que les porosités ouvertes doivent être remplies de fluide. L'écart de masse entre la pesée sèche et humide indique la masse de fluide présent dans les porosités ouvertes. A partir de cette masse on retrouve le volume de pores ouverts puis le pourcentage de porosité ouverte.

II.2. Méthodologie

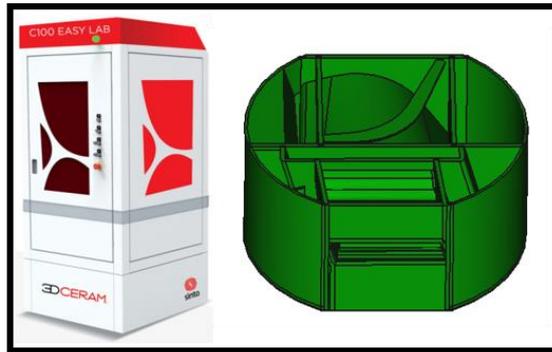
II.2.1. Introduction

Cette partie détaille la méthode pour produire des pièces de forme complexe par frittage SPS à l'aide d'un assemblage de deux lits de poudre et d'une interface déformable élaborée par impression 3D. On appellera cette méthode « DEFORMINT » (« deformable interface » method), voir descriptif dans l'introduction. Dans cette thèse, l'impression 3D par SLA sera ainsi combinée au frittage SPS afin d'élaborer des pièces de formes complexes 3D métalliques. Le principe est abordé ci-dessous.

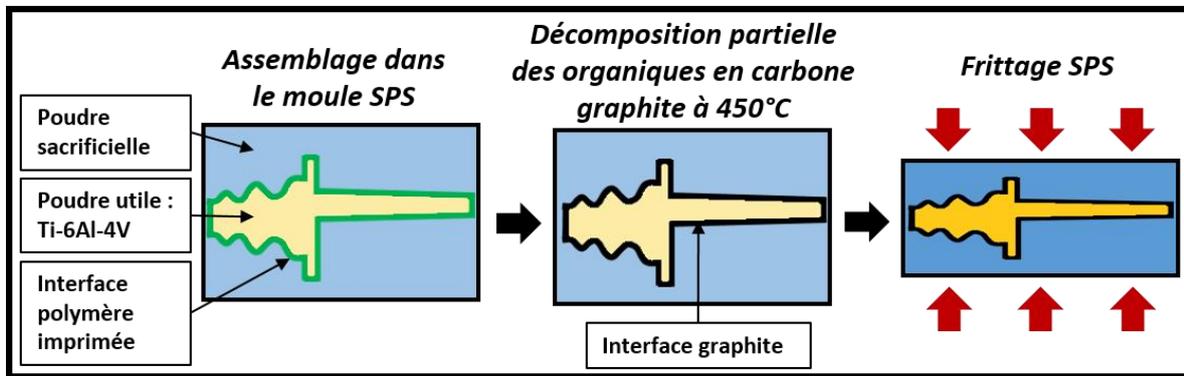
II.2.2. Principe du couplage SLA-SPS pour la fabrication de pièces métalliques de forme complexe par la méthode DEFORMINT

La Figure 41 représente schématiquement les étapes du couplage entre la SLA et le SPS pour la fabrication de formes complexes par SPS. Ce principe exploite le brevet WO2019/191299A1. La méthode consiste à fritter un assemblage de 3 parties. Cet assemblage forme un cylindre frittant uniformément dans le moule SPS. Il est composé d'une poudre dite « sacrificielle », d'une poudre dite « utile » et d'une interface déformable séparant la poudre sacrificielle (PS) de la poudre utile (PU). La PU constituera la pièce finale après frittage. Etant donné que l'interface sépare la PU de la PS, sa forme définit l'espace qu'occupe la PU dans l'assemblage. Par conséquent, la forme de la pièce finale est définie par la forme de l'interface. L'interface est également déformable, ce qui lui permet de suivre le retrait des PS et PU lors du frittage. La PS ne sert qu'à homogénéiser le champ de contrainte pendant le processus, et est jetée (ou recyclée) à la fin de celui-ci. Après le frittage de l'assemblage, la partie utile frittée (donc la pièce finale) est séparée de la partie sacrificielle grâce à l'interface. Dans cette thèse, l'une des principales formes choisies et réalisées est celle d'une aube de turbine fine.

1 - SLA: interface complexe imprimée en Al_2O_3



2 – Assemblage et frittage SPS



3 – Désassemblage

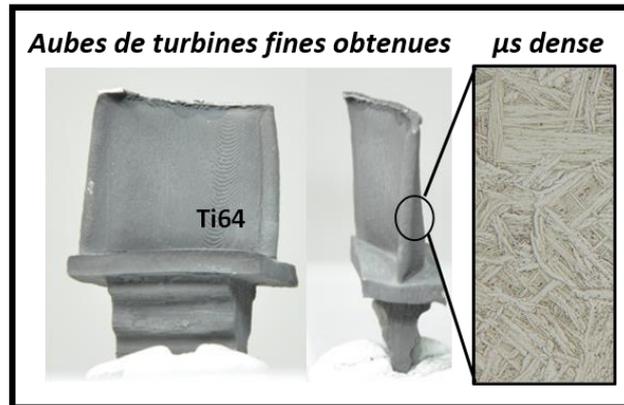


Figure 41 Descriptif de la méthode de fabrication de formes complexes par couplage SLA → Deformint SPS

II.2.1. Caractéristique de la poudre utile : Ti-6Al-4V

La seule poudre utile utilisée pour tous les travaux de cette thèse est une poudre grade 5 de Ti-6Al-4V fournie par AP&C. La Figure 42 regroupe les résultats de différentes analyses réalisées sur cette poudre. La taille des particules de la poudre a été mesurée avec le granulomètre laser Mastersizer 2000, le résultat de cette mesure est disponible en Figure 42.a. La taille médiane des particules est 35µm. Une image MEB des particules, Figure 42.b, montre que celles-ci sont sphériques. Les Figure 42.c et d sont des images de particules piégées dans de la résine, polies et attaquées chimiquement afin de révéler leur microstructure martensitique. Enfin la Figure 42.e est la courbe de densification du Ti-6Al-4V en fonction de la température. Cette expérimentation a été réalisée sous une contrainte constante de 50MPa et la température a été augmentée à une vitesse de 50°C/min. D'après cette courbe la densification du Ti-6Al-4V a lieu entre 600 et 950°C. La poudre atteint une densité relative maximale de 99% à 1080°C. Entre 950°C et 1080°C la densification se poursuit mais plus lentement. Cette courbe de densification est présentée dans cette partie pour illustrer le frittage du Ti-6Al-4V lors d'un essai SPS mais dans la suite de cette thèse on privilégiera des courbes en « 1-retrait » comme la Figure 42.f pour rendre compte du frittage des poudres. La densité relative de certaines PS est difficile à obtenir pour des raisons qui seront détaillées plus tard. Par conséquent, on comparera le retrait ou (1-retrait) et non la densité dans la suite de cette thèse même si les densités relatives finales des échantillons seront mesurées lorsque cela sera possible.

$$1 - \text{retrait} = \frac{h}{h_i} \times 100 \quad (30)$$

avec h , la hauteur du lit de poudre et h_i la hauteur initial du lit de poudre

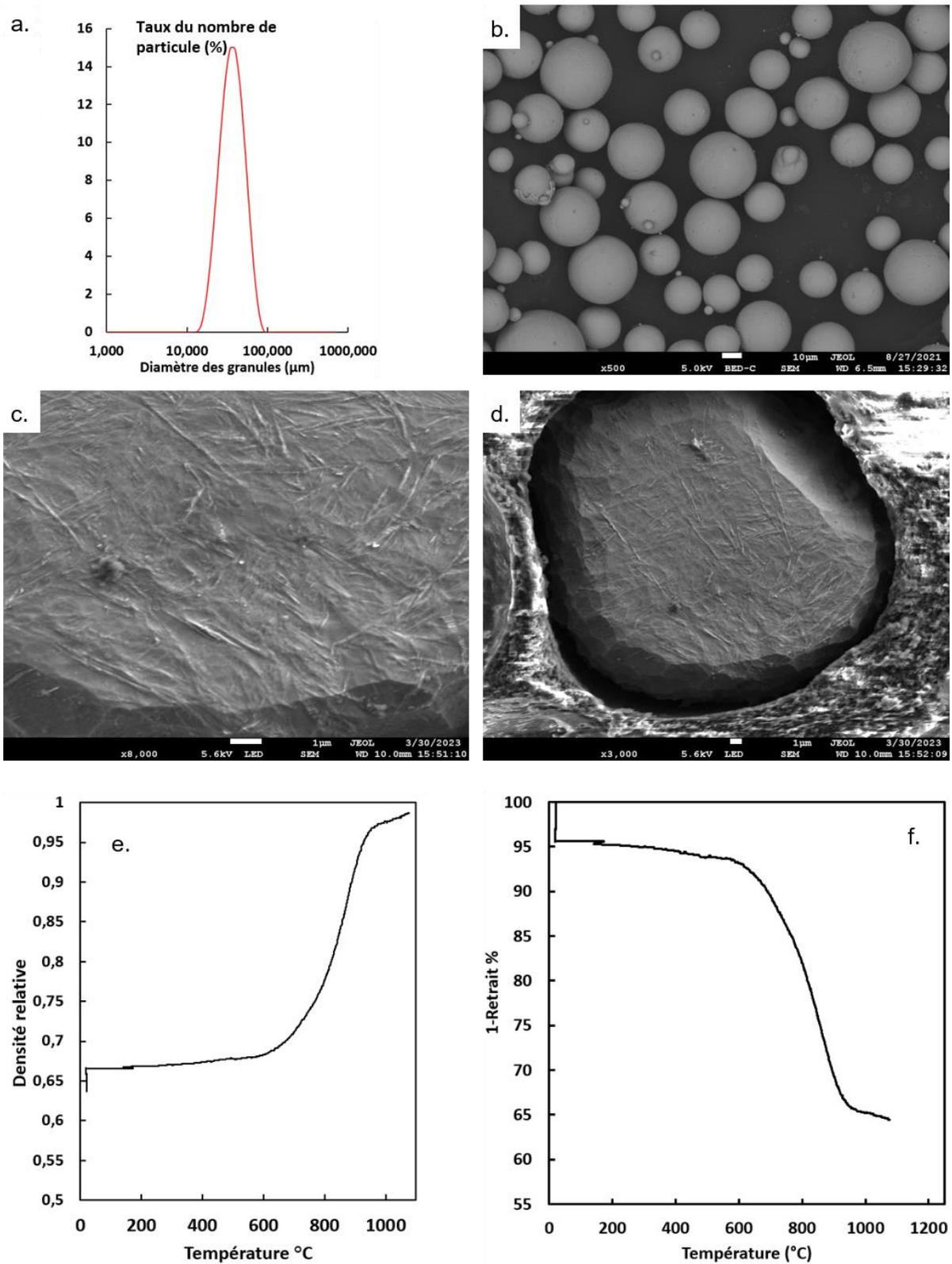


Figure 42: (a) Granulométrie de la poudre de Ti-6Al-4V (b) Image MEB de la poudre de Ti-6Al-4V (c) Image MEB d'une particule de la poudre Ti-6Al-4V piégée dans de la résine, polie et attaquée chimiquement x8000 (d) Image MEB d'une particule de la poudre Ti-6Al-4V piégée dans de la résine, polie et attaquée chimiquement x3000 (e) Courbe de densification de la poudre de Ti-6Al-4V lors d'un frittage SPS (f) Courbe de 1-retrait de la poudre de Ti-6Al-4V lors d'un frittage SPS

II.2.2. Choix de la méthode de production d'interface

Comme présenté plus tôt, l'interface doit répondre aux critères suivants :

- Sa forme est garante de la forme de la pièce finale. Par conséquent, elle doit pouvoir être mise en forme avec précision.
- Elle doit pouvoir se déformer afin de suivre le retrait de l'assemblage dans le SPS.
- Elle doit permettre la séparation entre la partie sacrificielle et la pièce finale à la fin du procédé.

Comme évoqué précédemment, la méthode choisie pour la production d'interface est la fabrication additive par stéréolithographie (SLA) parce que cette méthode répond à tous ces critères.

Premièrement, la SLA permet la production de pièces dans des formes complexes avec une grande précision. Cette précision dans la forme de l'interface se retrouvera dans la forme de la pièce finale. Cependant, la forme de l'interface ne doit pas être exactement la même que celle de la pièce finale. La PU (comme tout l'assemblage) subit un retrait dans l'axe de pression exercée par les pistons (axe z). Par conséquent, la forme de l'interface doit être la forme de la pièce finale étirée dans l'axe z. L'étirement étant défini par l'équation $h_{initiale} = \frac{RD_{finale}}{RD_{initiale}} h_{finale}$ avec h la hauteur de la forme et RD la densité relative de la PU. Par exemple, si le but est d'obtenir un cube de 6cm d'arête et que la PU subit un retrait de 50% lors de sa densification, il faut imprimer une interface avec la forme de parallélépipède de 6cm de côté dans l'axe x et y, mais de 12cm dans l'axe z.

Deuxièmement, la SLA produit des interfaces en une résine composée d'une poudre d'alumine et de monomères acrylates photosensibles (dont la composition est confidentielle). Pendant le frittage de l'assemblage aux alentours des 425°C, la résine subit une étape de déliantage. Les composés organiques de cette résine se décomposent pour donner du carbone graphite comme le montre l'essai d'ATG sur de l'interface sous atmosphère neutre en Figure 43. L'interface dégaze et se transforme alors en un 3^{ème} lit de poudre fait d'un mélange d'alumine et de graphite. Ce 3^{ème} lit de poudre n'étant pas rigide, il suit le retrait de frittage SPS de l'assemblage. A partir de 500°C l'interface devient donc déformable. En dessous de cette température,

l'interface conserve la rigidité des composés organiques polymérisés qui la constituent.

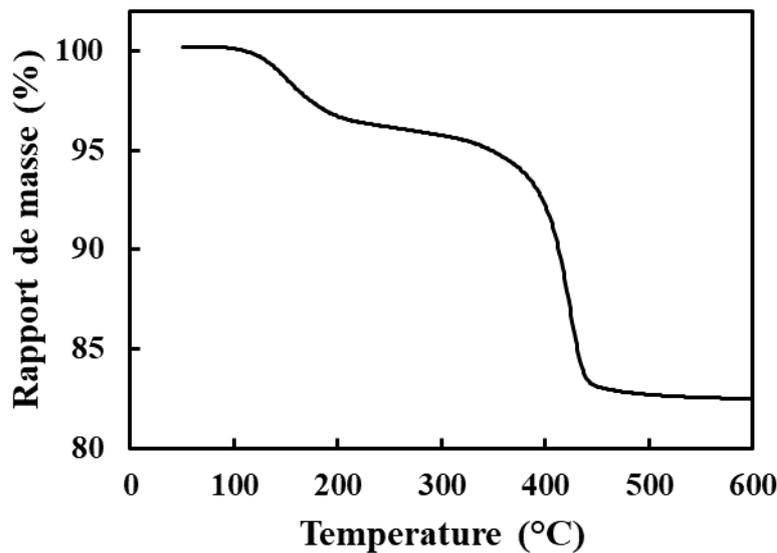


Figure 43: Analyse thermogravimétrique de perte de masse de la résine céramique en fonction de la température sous atmosphère inerte (azote) afin de se rapprocher des conditions de déliantage partiel du SPS.

Enfin, ce 3^{ème} lit de poudre issu du déliantage de l'interface ne fritte pas pendant le processus. A la fin du frittage de l'assemblage, il est toujours « pulvérulent » ce qui permet une séparation facile de la PU et de la PS.

II.2.3. Détermination de poudres sacrificielles adaptées

II.2.3.a. Les critères de sélection

Pour le bon fonctionnement de la méthode DEFORMINT, il est impératif que la PS et la PU aient les mêmes propriétés de frittage SPS. Il est possible d'utiliser la même poudre pour la PS et la PU assurant en champ de frittage homogène. Cependant la PU, constitutive de la future pièce produite, peut être en matériau à haute valeur ajoutée. Par conséquent, utiliser la même poudre que la PU pour la PS représenterait un coût important, avec des impacts économiques ou environnementaux conséquents. Dans ce travail de thèse, l'un des objectifs sera de déterminer une ou plusieurs compositions de PS à bas coûts et éco-responsables qui imitent parfaitement le comportement en frittage sous charge (SPS) de la PU, ici le Ti-6Al-4V.

L'une des étapes pour y parvenir consiste à établir une banque de données de frittage par SPS de différents matériaux à bas coûts qui pourraient constituer la poudre

sacrificielle. Cette poudre sacrificielle (PS) doit avoir les mêmes propriétés de frittage que la poudre utile (PU). Dans le cas de cette thèse, la PU est une poudre de Ti-6Al-4V. Sur la Figure 44 est présenté le frittage SPS en rampe de température d'une poudre sacrificielle avec les différents retraits et caractéristiques qui doivent se rapprocher le plus possible de la poudre utile.

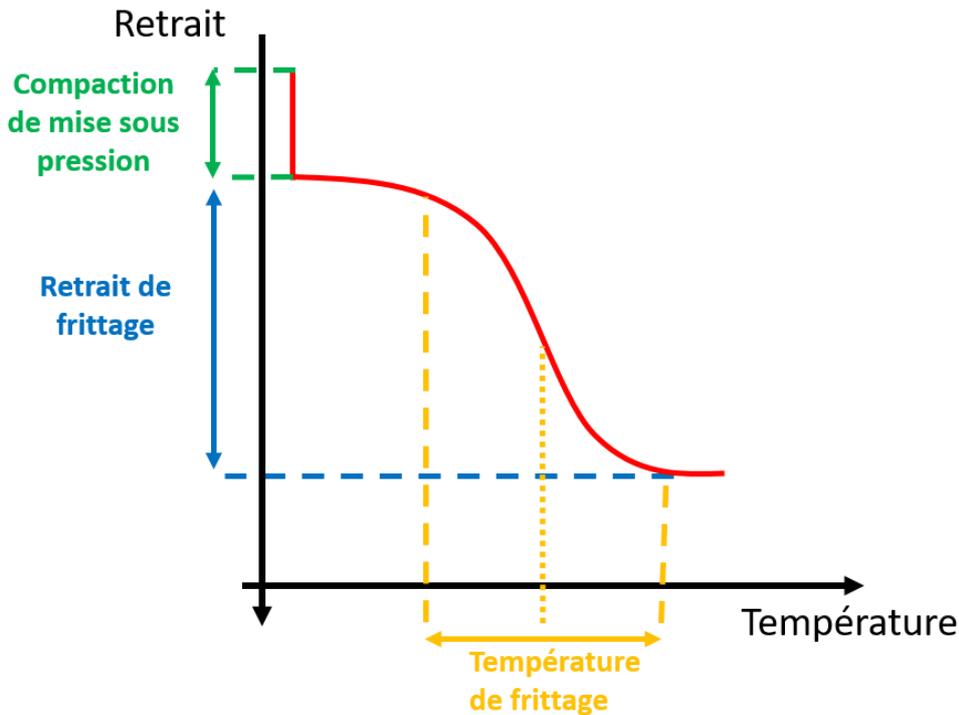


Figure 44: Courbe typique de retrait de poudre pendant le SPS et ses différentes caractéristiques étudiées.

Pour comprendre les problématiques de la méthode DEFORMINT, un exemple fictif est présenté dans la suite de cette partie :

Supposons que la forme que l'on souhaite produire soit un double cylindre (Figure 45.a.). La configuration DEFORMINT est composée d'un lit de PU prenant la forme allongée selon l'axe z du double cylindre, d'un lit de PS prenant la contre forme du double cylindre et d'une interface déformable assurant la séparation entre les deux lits de poudre. Le tout forme un cylindre dans l'outillage SPS, (Figure 45.b.) Si l'on décompose l'assemblage, deux parties avec deux différentes hauteurs de poudres peuvent être distinguées pour la partie sacrificielle et utile, voir Figure 45.c. Ces parties étant composées de poudre, plus leur hauteur est élevée, plus le volume de vide qu'elles contiennent est élevé (à morphologie et taille de particules identique). Pendant

le frittage, le déplacement du piston réduit ce volume de vide jusqu'à 0% lorsque le frittage est terminé. Cette simple observation signifie que plus la hauteur d'une partie est élevée, plus la course parcourue par le piston est importante pour densifier cette partie. Par exemple, le piston devra parcourir une course plus grande pour densifier la partie U1 que pour la partie U2. Une fois que la partie U2 est dense, il n'y a plus de volume de vide à éliminer dans U2 donc le déplacement du piston est bloqué (hors forgeage, fluage). Ce phénomène n'est pas un problème si la partie sacrificielle se densifie en même temps, donc à la même température que la partie utile et que les densités initiales des PU et PS sont proches. Comme la PS est la contre-forme de la PU, alors $h_{U1} + h_{S1} = h_{U2} + h_{S2} = h_{totale}$, et les quantités de vide sont harmonisées sur tout l'assemblage donc le piston terminera sa course une fois que toutes les parties de la PU soit densifiées.

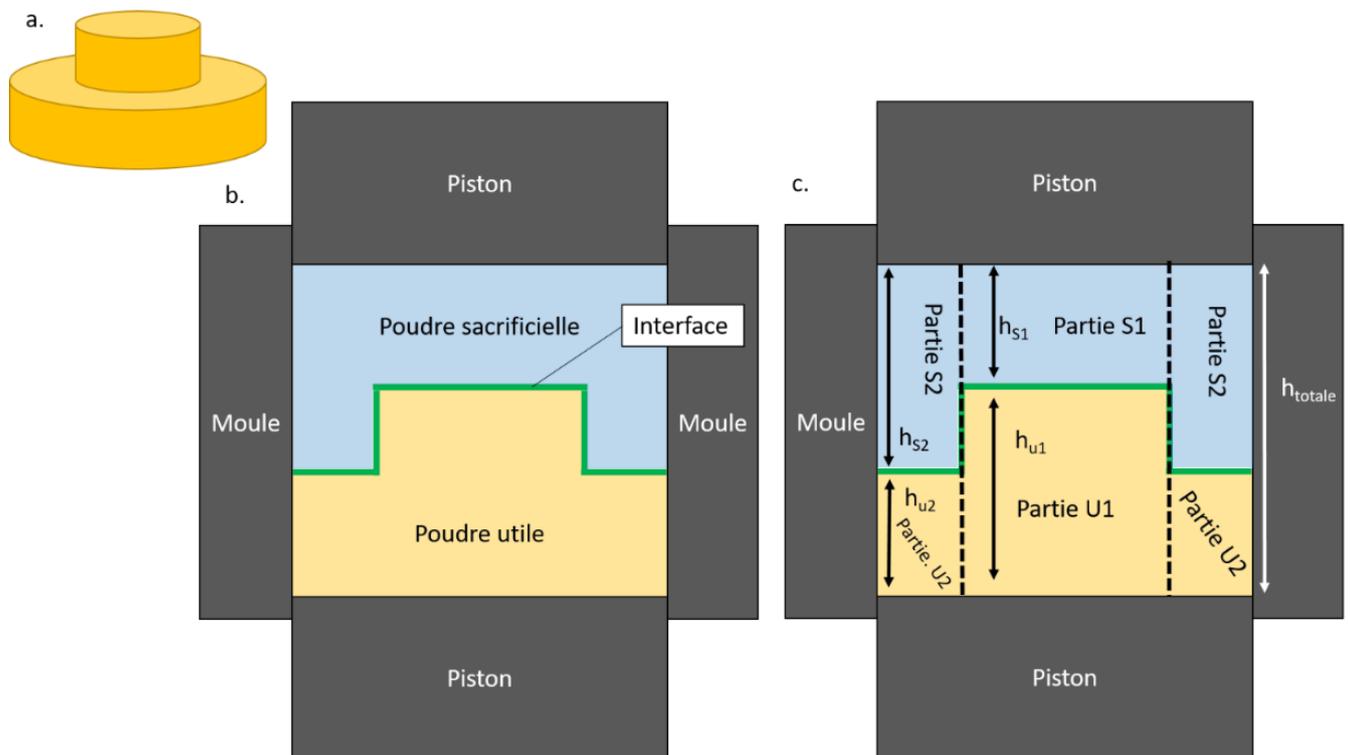


Figure 45: Exemple fictif de CSS-PSIMPA: a. pièce fictive souhaitée b. Vue de coupe de l'assemblage PSIMPA avant frittage c. Découpage de l'assemblage PSIMPA avant frittage

Si la PS fritte à plus basse température que la PU, alors le frittage de l'assemblage sera déséquilibré. Une fois la température de frittage de la PS atteinte, le volume des parties S1 et S2 diminuera, mais les parties U1 et U2 ne se densifieront pas, leur température de frittage n'étant pas encore atteinte. Lorsque la partie S1 sera dense, la partie S2 sera encore poreuse parce que la course du piston n'aura pas encore été

suffisante pour la densifier totalement. Les parties S1 et U1 forment alors un ensemble pseudo-rigide dont le volume ne peut plus diminuer (sauf à fluer). À ce stade, le volume de la partie S2 est encore réductible étant donné que sa température de frittage est atteinte et qu'elle n'est pas encore complètement dense (Figure 46.a.)

Cette situation va modifier l'équilibre des forces de pression dans l'assemblage, voir Figure 46.b. La force de compression exercée par les pistons est normalement harmonisée par la transmission de cette force de la poudre au moule et par la force de réponse du moule. Dans cet exemple, sous l'effet de ces forces, la partie S2 (n'étant pas rigide) ne va pas transférer ces forces au moule, mais réduire son volume diamétralement. Cette réduction de volume diamétral (non homogène) va déformer l'interface, voir Figure 46.c. Comme la forme de l'interface est garante de la forme de la pièce, cette déformation se retrouvera sur la pièce finale.

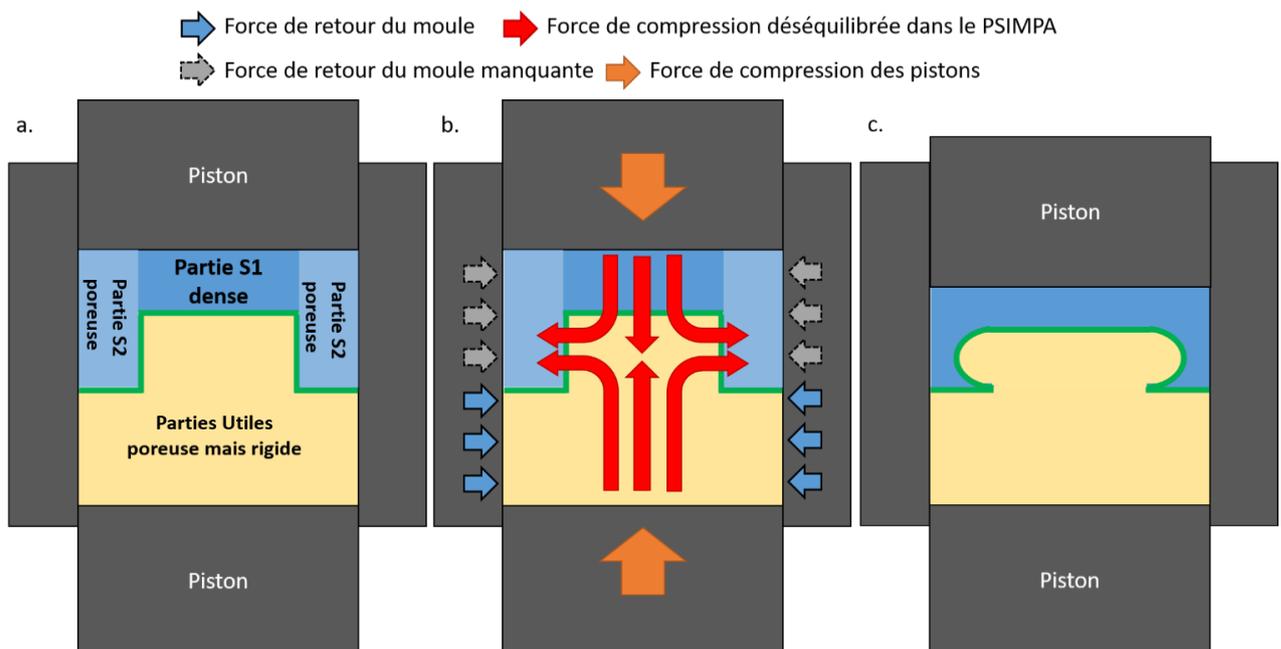


Figure 46: Exemple fictif de la méthode DEFORMINT si la poudre sacrificielle fritte à plus basse température que la poudre utile : a. Situation de blocage de la course du piston. b. Déséquilibre des forces dans la situation de blocage du piston c. Déformation de l'interface dû au déséquilibre des forces.

En définitive, si, lors du frittage, une partie de l'assemblage se densifie alors que les autres parties ne se densifient pas, alors l'interface ne reçoit pas de soutien mécanique diamétral et se fait écraser par la force de compression des pistons. Il est nécessaire pour le bon fonctionnement de la méthode DEFORMINT que toutes les parties de l'assemblage se déforment en même temps et dans l'axe z uniquement.

Si la poudre sacrificielle fritte à une température plus haute que la poudre utile il se passe la même chose que dans l'exemple précédent en considérant la partie utile en bleu et la partie sacrificielle en jaune. Pour cette raison, la PS doit fritter dans la même gamme de température que la PU.

Il est également nécessaire que le retrait de la PS soit égal ou supérieur au retrait de la PU. Si le retrait de la PS est plus faible que celui de la PU, et même si les deux poudres frittent à la même température, alors la course du piston sera bloquée lorsque la PS sera entièrement dense, mais la course n'aura pas été suffisante pour la densification totale de la PU. Si la PS n'est pas dense à la fin du cycle, cela n'a pas d'importance, car ce qui importe c'est qu'elle accompagne le retrait de la PU le plus fidèlement possible.

Enfin, il existe un dernier phénomène à prendre en compte. La compaction à froid correspondant au tassement de la poudre lors de la mise sous pression de l'assemblage au début du cycle SPS. Ce retrait n'est pas thermiquement activé, mais est généralement modélisé par des comportements plastiques poreux (Camclay, Cap, *etc.*) (Brewin et al., 2008)). Il est uniquement dû à un réarrangement de la position des grains, et à d'éventuelles déformations de ceux-ci. Si cette compaction à froid n'est pas similaire pour les deux poudres, le même phénomène de déséquilibre expliqué plus tôt apparaîtra, ce qui mènera à des déformations.

En résumé, la poudre sacrificielle doit répondre à plusieurs critères pour imiter la poudre utile :

1. Sa température de frittage SPS doit être dans la même gamme que celle de la poudre utile.
2. Le retrait total de la poudre sacrificielle doit être supérieur ou égal au retrait total de la poudre utile pour permettre la densification complète de cette dernière.
3. La compaction à la mise en pression de la poudre sacrificielle doit être proche de celle de la poudre utile.
4. Le comportement (formes, mécanismes) au frittage de la poudre sacrificielle doit être proche, sur toute la gamme de température, de celui de la poudre utile. Certaines poudres ont par exemple été rejetées à cause de l'apparition d'une phase liquide dégradant l'outillage SPS dans la gamme de température ciblée.

5. Enfin, elle doit être plus accessible tant économiquement que logistiquement que la poudre utile.

II.2.3.b. Banque de données matériaux

Afin de trouver une poudre répondant à ces critères, de nombreux essais de frittage par SPS ont été réalisés sur des poudres accessibles dans le commerce. Pour la plupart de ces poudres, aucunes données sur leurs puretés, compositions et granulométries n'ont été fournies. Ces poudres à bas coûts sont utilisées, par exemple, comme colorant de peinture, terre de poterie ou pour d'autres usages divers. Elles sont facilement accessibles sur le marché à un prix très faible (1-20€/kg). La liste ci-dessous recouvre l'ensemble des poudres testées.

- Cendre d'os
- Argile hydro
- Argile 1
- Argile 2
- Poudre d'ardoise
- Talc
- Feldspath Sodique
- Feldspath Potassique
- Kaolin
- Blanc de zinc nanométrique
- Blanc de zinc micrométrique
- Oxyde de fer brun
- Calcium phosphate
- Hydroxyapatite
- Hématite de bourgogne
- Oxyde de fer jaune
- Oxyde de fer noir
- Terre de Sienne
- Nickel
- 316L
- Blanc de titane
- Nickel-Chrome
- Silice 1
- Silice 2
- Fer
- Inconel 600
- AISI 1.2709
- Bille de verre 400µm
- Bille de verre 80µm
- Farine de verre 15µm
- Magnétite

Les courbes de frittage SPS de l'ensemble de ces matériaux et des mélanges ci-après ne sont pas reportées ou alors citées sous un nom de code (poudre A, B C, etc.) pour des raisons de confidentialité en raison de la soumission en cours de 2 brevets sur les compositions sacrificielles au moment de la rédaction de ce manuscrit.

II.2.3.c. Mélange de poudre

Trouver une PS qui correspondrait directement à la PU étudiée est peu probable. Cependant, il est possible de mélanger plusieurs poudres pour ajuster leurs propriétés afin de constituer une PS optimisée. Il y a plusieurs propriétés que le mélange de poudres peut modifier : il est possible de décaler des températures de frittage, de modifier la compaction à froid et le retrait à chaud. Sur la Figure 47, les courbes de

densification de deux poudres de nature différentes, A et B ont été représentées ainsi que des mélanges de ces deux poudres à différentes concentrations. La poudre A densifie à une température plus élevée que la poudre B. Par conséquent plus, la concentration en poudre B augmente plus la température de frittage du mélange diminue.

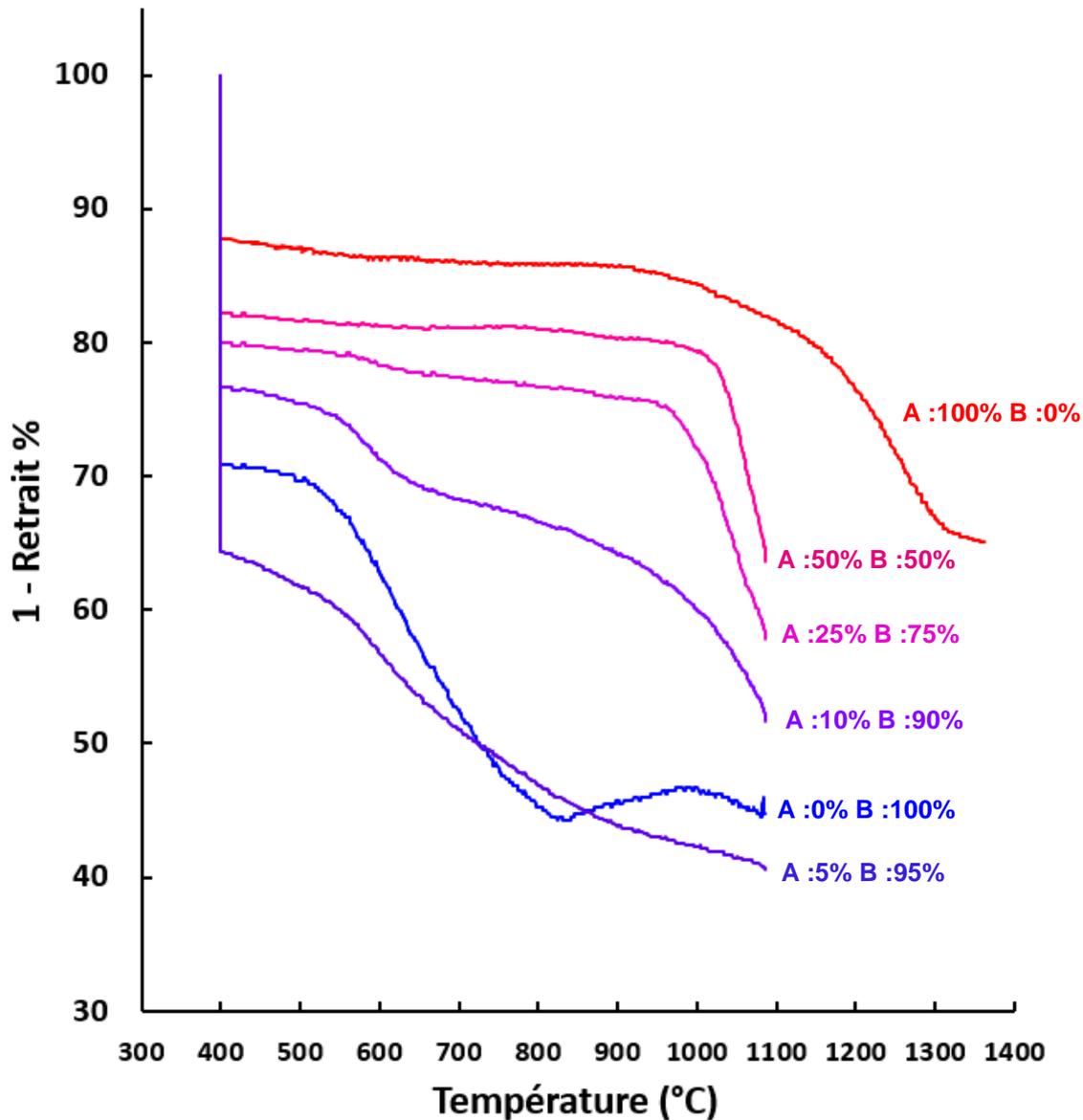


Figure 47: Courbes de densification SPS deux poudres et de mélanges de ces deux poudres à différentes concentrations.

La poudre A possède une compaction à froid plus faible que la poudre B. Dans un premier temps l'augmentation de la concentration en poudre B augmente la compaction à froid du mélange. Cependant certaines concentrations augmentent la

compaction à froid jusqu'à dépasser celle de la poudre B, comme 5% de poudre A et 95% de poudre B.

Quant au retrait à chaud, il n'est pas possible de suivre son évolution en fonction de la température sur ces essais. Les essais de SPS ont été arrêtés à une température plus faible que la température de fin de frittage de la plupart des mélanges. En effet, dans le cadre de cette thèse, le comportement de poudres au-dessus de 1080°C n'est pas intéressant étant donné que la poudre Ti-6Al-4V a terminé sa densification autour de 1080°C.

La modification de la température de frittage d'un mélange de poudres par rapport à ses poudres constituantes vient principalement du fait de la réduction de la proximité entre les granules de même nature diminuant ainsi les mécanismes de diffusion et ralentissant le frittage. Dans cet exemple, les grains de poudre A positionnés entre les grains de poudre B vont augmenter la distance entre les grains de poudre B, gênant les mécanismes de diffusion nécessaire au frittage de la poudre B. Même une faible concentration de poudre A retarde conséquemment le frittage du mélange. 25% de poudre A décale le début du frittage à 950°C alors que la poudre B termine sa densification vers 825°C. Ce raisonnement n'a de sens que si les deux poudres n'ont pas d'affinité chimique. Il est possible de voir deux poudres fritter simultanément par diffusion entre des granules de différentes natures en formant un autre composé. Ce phénomène sera observé plus tard dans ce manuscrit (réactivités entre les poudres du mélange).

La compaction à froid n'est pas thermiquement activée, elle dépend principalement de la réorganisation des positions des particules entre eux sous l'effet de la pression (réarrangement granulaire). La taille et la forme des grains sont des caractéristiques prédominantes dans la compaction. Pour obtenir un mélange avec la plus faible compaction possible, mélanger une poudre à la granulométrie fine et une poudre plus grossière est intéressant. Une poudre est compacte quand cet agencement permet une bonne transmission des forces mécanique, les grains s'imbriquent suffisamment bien entre eux pour former un corps pseudo-rigide. Sans contrainte mécanique, les grains subissent comme seule force la force gravitationnelle qui, selon la nature de poudre, sera suffisamment faible pour les maintenir dans un état d'équilibre peu compact. Cet agencement d'équilibre n'est pas suffisant pour résister à la pression du SPS qui forcera sa réorganisation. Cette réorganisation impliquera un déplacement

des grains et de manière générale une réduction de volume du corps, la compaction. En mélangeant deux poudres à granulométrie différentes, l'état d'équilibre est modifié. Les grains les plus petits viendront se loger dans les espaces vides laissés entre les plus gros grains bloquant ainsi d'éventuels déplacements de ces derniers, sous l'effet de la pression.

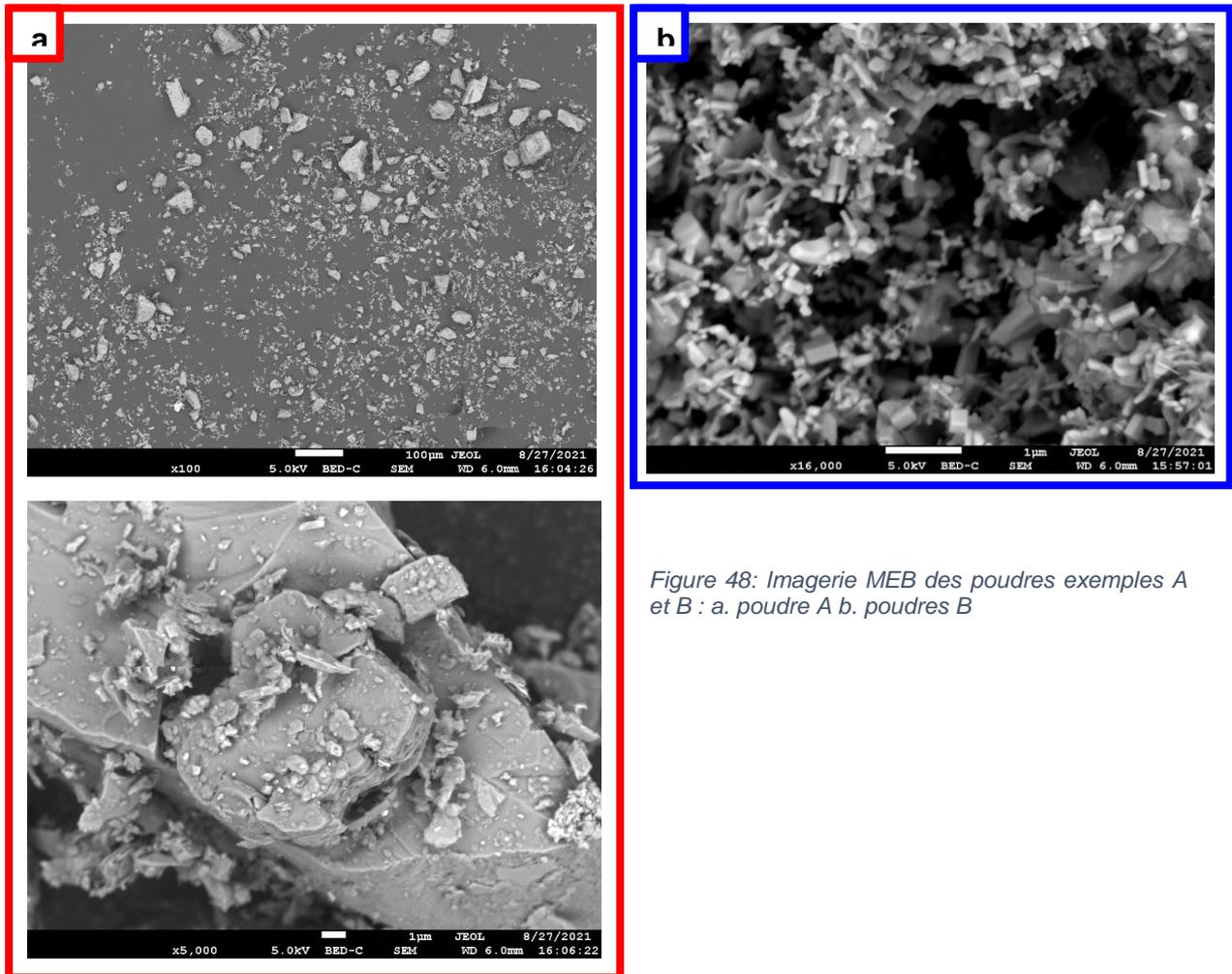


Figure 48: Imagerie MEB des poudres exemples A et B : a. poudre A b. poudres B

Si l'on considère deux poudres sphériques chacune monodisperses mais de taille de particules différentes, le maximum de compacité du mélange est atteint aux concentrations de 70% de grosses particules et 30% de fines particules (German, 1984). Cette compacité maximale dépend notamment du ratio entre leurs tailles (grosses/petites). Plus ce ratio est élevé, plus la compacité maximale est élevée cependant elle se stabilise au-delà d'un ratio de 7. Cette compacité maximale dépend également de l'homogénéité du mélange. (German, 1984).

Dans l'exemple ci-dessus, les poudres utilisées ne sont pas sphériques et possèdent une distribution granulométrique large (Figure 48), c'est pour cette raison que les principes évoqués ne se sont pas parfaitement respectés.

Comme illustré sur la Figure 48, les poudres étudiées pendant ce travail de thèse ont des formes et des distributions granulométriques très variées. Pour la poudre A, la taille des particules est très hétérogène, certaines ont une taille supérieure à 50 μ m alors que d'autres ont une taille inférieure à 1 μ m. Leur forme est diverse avec des aspérités très prononcées. La poudre B présente une large gamme de formes de particules, certains aux arrêtes prononcées et d'autres, avec des formes plus ramifiées. Leur taille est également hétérogène même si la plupart sont plus petits que le micron. Cette réalité expérimentale est assez éloignée des hypothèses des principes d'optimisation des compacités évoqués précédemment. Par conséquent, la concentration optimale pour un mélange de poudre ne pourra être établie que de manière expérimentale.

En diminuant la compaction à froid par l'ajout d'une poudre à granulométrie plus faible, la densité relative initiale du mélange augmente. Par conséquent, le retrait de frittage diminue (la densité relative de l'échantillon ne pouvant dépasser 1). Or, il est impératif que la PS ait un retrait total supérieur ou égal à la PU pour que celle-ci puisse densifier entièrement. Trouver un équilibre entre toutes ces caractéristiques est donc nécessaire.

Il est également possible de mélanger deux poudres pour diminuer un comportement gênant lors du SPS sans pour autant altérer ses propriétés de densification. Par exemple, diminuer la quantité de phase liquide produite pendant la densification en diminuant la concentration de poudre à l'origine de celle-ci. Un exemple de ce cas sera détaillé plus tard dans ce manuscrit.

C'est en jouant avec tous ces paramètres que l'on peut optimiser une PS pour que son frittage coïncide le plus possible avec le frittage de la PU. Dans le cadre de ces travaux de thèse, plus d'une centaine de poudres et mélanges de poudres ont été testés avant d'identifier un mélange de poudre compatible en tant que PS pour le Ti-6Al-4V.

Pour tester l'efficacité d'une PS ainsi obtenue, il est nécessaire de réaliser des formes complexes.

II.2.4. Tests de frittages formes complexes

II.2.4.a. Les formes frittées

La première forme produite est une forme très simple, il s'agit d'un cône (Figure 49.a). La production de celle-ci permet de vérifier l'efficacité de la poudre sacrificielle en révélant d'éventuelles déformations de la pièce ou la présence de porosité en son sein. Le contrôle de la forme des cônes est assuré à l'aide de scan 3D et par comparaison avec un témoin réalisé de la même manière, mais dont la PS est la même poudre que la PU, c'est-à-dire le matériau Ti-6Al-4V.

Après identification d'une poudre sacrificielle, induisant une déformation du cône acceptable par rapport à la gamme d'erreurs du témoin, la production d'une pièce à forme plus complexe, et plus proche des exigences des besoins industriels est produite. Dans le cas de cette thèse, le choix s'est porté sur la production d'aubes de turbine d'hélicoptère (Figure 49.b.) De la même manière que pour le cône, l'évaluation de la qualité de la forme de l'aube se fait par comparaison avec une aube dite « témoin », donc produite de la même manière, mais dont la PS est également du Ti-6Al-4V.

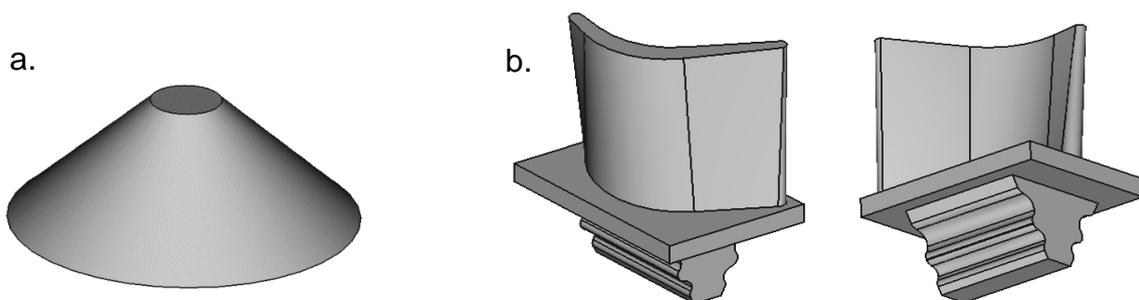


Figure 49: Formes complexes souhaitées et dessinées par CAO : a. Cône b. Aube

La densité des pièces produites est également contrôlée par la méthode d'Archimède.

La forme de la pièce finale n'est pas seulement influencée par le comportement en frittage de la PS. Les cycles de frittage et l'impression de l'interface ont également leur influence.

II.2.4.b. Influence du cycle thermomécanique du SPS sur les formes

Le cycle thermomécanique influence directement le frittage de l'assemblage de poudres de différentes manières. La température atteinte durant le cycle peut faire apparaître des comportements thermoactifs comme des réactions chimiques et du dégazage, ce phénomène sera détaillé plus tard dans le manuscrit.

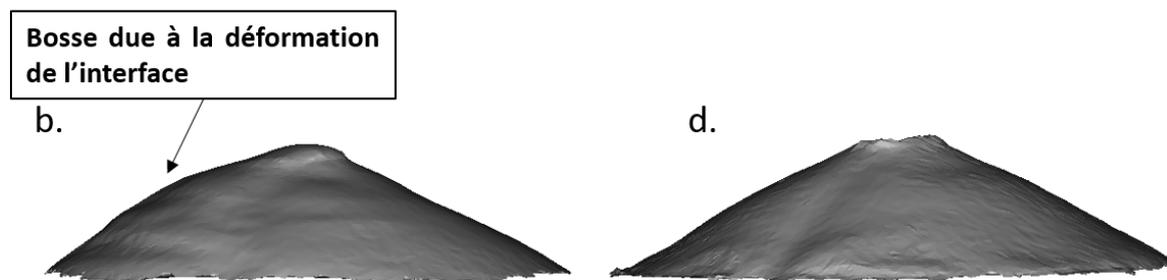
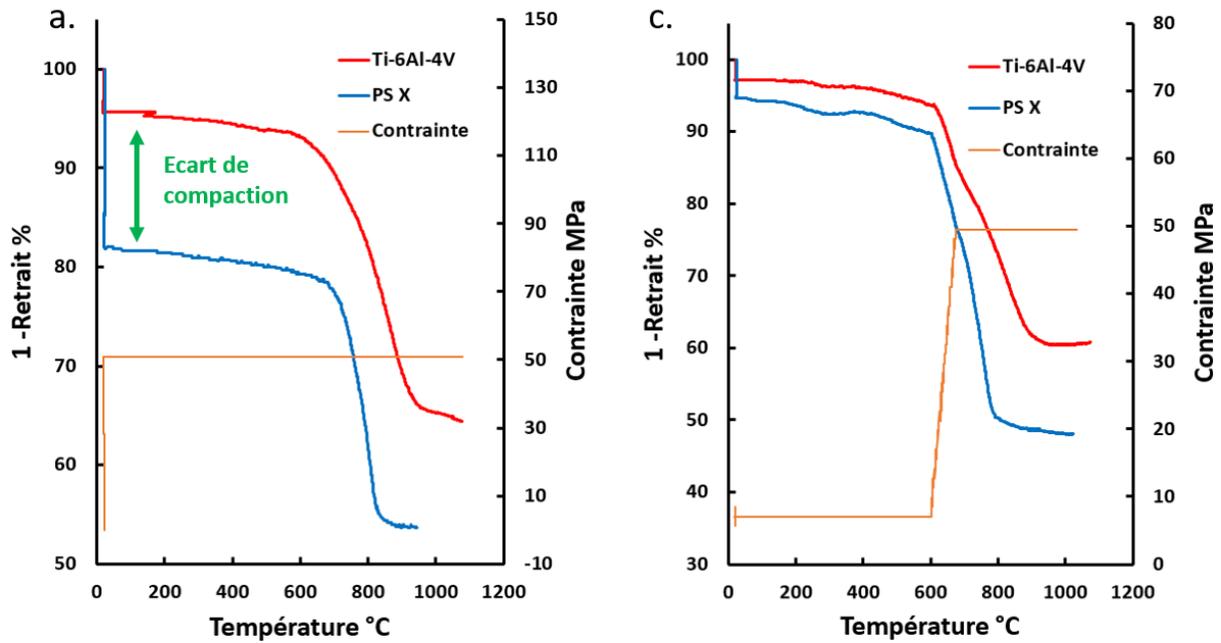


Figure 50: a. Retrait de la PS X et de la PU Ti-6Al-4V en fonction du cycle thermomécanique n°1 b. Scan 3D du cône en Ti-6Al-4V produit avec le cycle présenté thermomécanique n°1 c. Retrait de la PS X et de la PU Ti-6Al-4V en fonction du cycle thermomécanique n°2

L'application de la pression est à l'origine de la compaction de la poudre. Comme détaillé précédemment, si la compaction de la PS est trop différente de la PU alors des déformations de l'interface, et donc de la pièce finale, peuvent apparaître. Sur la Figure 50.a. le retrait d'une PS appelée X et de la PU de Ti-6Al-4V sont représentés en fonction du cycle thermomécanique du SPS. Une contrainte de 50 MPa y est exercée

dès le début du cycle. La PS X se compacte beaucoup plus que la PU. Lors des essais, cet écart va générer des déformations de l'interface et de la pièce finale. La Figure 50.b. est un scan 3D d'un cône en Ti-6Al-4V produit avec un cycle thermomécanique similaire à la Figure 50.a. et avec la PS X. L'écart de compaction à froid a provoqué une importante déformation sur l'un des côtés du cône.

Sur la Figure 50.c., les retraits des mêmes poudres sont représentés, mais le cycle thermomécanique a été modifié. La pression initiale n'est pas de 50 MPa, mais de 7MPa (la valeur minimale autorisée par la machine) puis la contrainte de 50MPa est appliquée après avoir atteint le 600°C. Cette modification du cycle thermique permet de diminuer l'écart de compaction initial et de reporter la compaction vers les températures de frittage de la PS et la PU. L'écart de compaction mécanique entre la PU et la PS est alors compensé par le retrait à chaud de la PU. Comme le montre le scan 3D du cône en Ti-6Al-4V réalisé avec le même cycle thermomécanique et avec la PS X, Figure 50.d., ce déplacement de la mise sous pression dans le cycle a permis de réduire les déformations dues à l'écart de compaction à froid entre la PS et la PU.

En conclusion, il est possible de compenser certaines propriétés de frittage de la PS par une modification du cycle thermomécanique du SPS. Par conséquent, après avoir déterminé une PS acceptable, une optimisation du cycle thermomécanique afin de limiter les déformations de la pièce finale peut être nécessaire.

II.2.5. Production et ingénierie de l'interface complexe

Avant de produire des pièces de formes complexes, il est nécessaire de produire une interface complexe par SLA. Les limites de la fabrication additive jouent un rôle sur les formes d'interface que l'on peut produire ou non et également sur les déformations de la pièce finale obtenue par la méthode DEFORMINT. Certaines limitations de forme existent avec la stéréolithographie. Par exemple, elle ne peut pas former une structure avec une partie fermée et creuse, sans que son intérieur ne soit rempli de résine non polymérisée. La Figure 51 illustre cette limitation. Par conséquent il est très important de prévoir des ouvertures dans le design pour l'élimination de la résine.

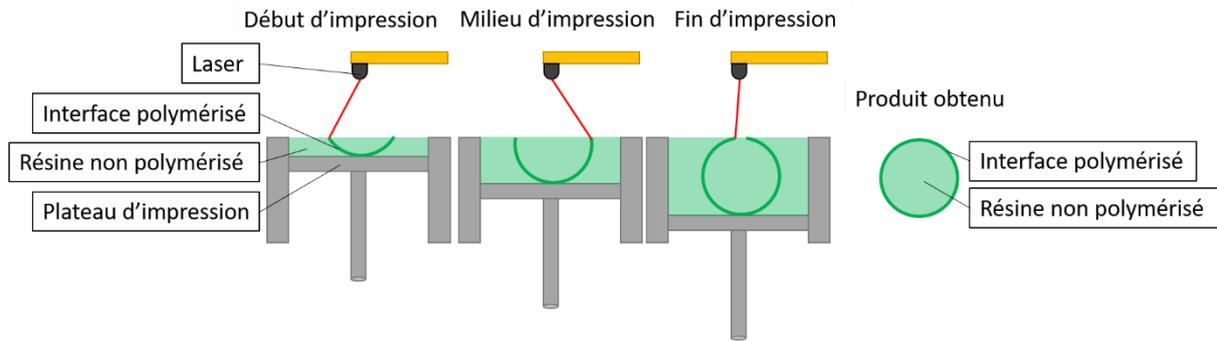


Figure 51 : Représentation schématique de l'impression d'une sphère fermée et creuse par stéréolithographie.

Il existe également plusieurs façons d'imprimer la même forme. Selon la configuration, des défauts d'impression peuvent apparaître, ou non. Dans ces travaux de thèse, la fabrication additive d'interface pour la production de cône a été paradoxalement la plus difficile et a nécessité plusieurs stratégies différentes, avant de pouvoir obtenir une production acceptable.

Le premier modèle d'interface conique était pointu et entouré d'une collerette, Figure 52.a. La collerette avait pour but de retenir la PS et d'ainsi pouvoir préparer rapidement plusieurs assemblages SPS. Deux principaux problèmes sont apparus avec cette géométrie. Le premier intervient pendant le SPS. La pointe du cône agit comme un concentrateur de contraintes, ce qui provoque des déformations de l'interface et de la pièce finale, Figure 52.b. Le second problème intervient à l'impression de l'interface. À partir d'un certain stade d'impression, des bulles d'air apparaissent dans le bassin de résine au cours de l'étalement. Ce défaut se traduit par des manques de matière dans l'interface produite, Figure 52.c. À cause de ce phénomène, 66 % de la production d'interface était inutilisable. Sur le deuxième modèle d'interface, la collerette, supposée être à l'origine de la formation de bulles a été retirée, puis le sommet du cône a été coupé pour supprimer le concentrateur de contrainte que formait la pointe, Figure 52.d. Cette nouvelle géométrie ne provoquait plus de déformation sur la pièce finale, mais la formation de bulle pendant l'impression était toujours présente. Il s'est avéré que l'origine de la formation de ces bulles était l'angle du cône et la forme progressivement fermée du cône. Au fur et à mesure de l'impression, le cône se fermant peu à peu, il enferme des bulles d'air dans son espace intérieur. Pour régler ce défaut d'impression, la troisième géométrie d'interface produite était un cône imprimé à l'envers pour que le cône s'ouvre au fur et à mesure de l'impression au lieu de se fermer. Il était équipé un large support horizontal sur son sommet pour le

maintenir sur le plateau d'impression, Figure 52.e. Cependant, lors de l'impression, les contraintes exercées (Pateloup et al., 2021) par la lame lors des étalements successifs de résine brisaient les interfaces au niveau du support détruisant la production. Le quatrième modèle de cône est donc équipé de supports verticaux pour résister à cette contrainte lors de son impression, Figure 52.f. Ce design permet une impression répétable d'interface sans formation de bulles, cependant, lors du frittage SPS, les supports s'enfoncent légèrement dans la PU format deux rainures diamétralement opposées dans la forme finale, Figure 52.g. Ce défaut est très localisé à proximité des supports et ne perturbe pas le comportement en frittage du reste du cône. En outre, comme nous le verrons en fin de thèse, il peut être parfaitement anticipé par simulation.

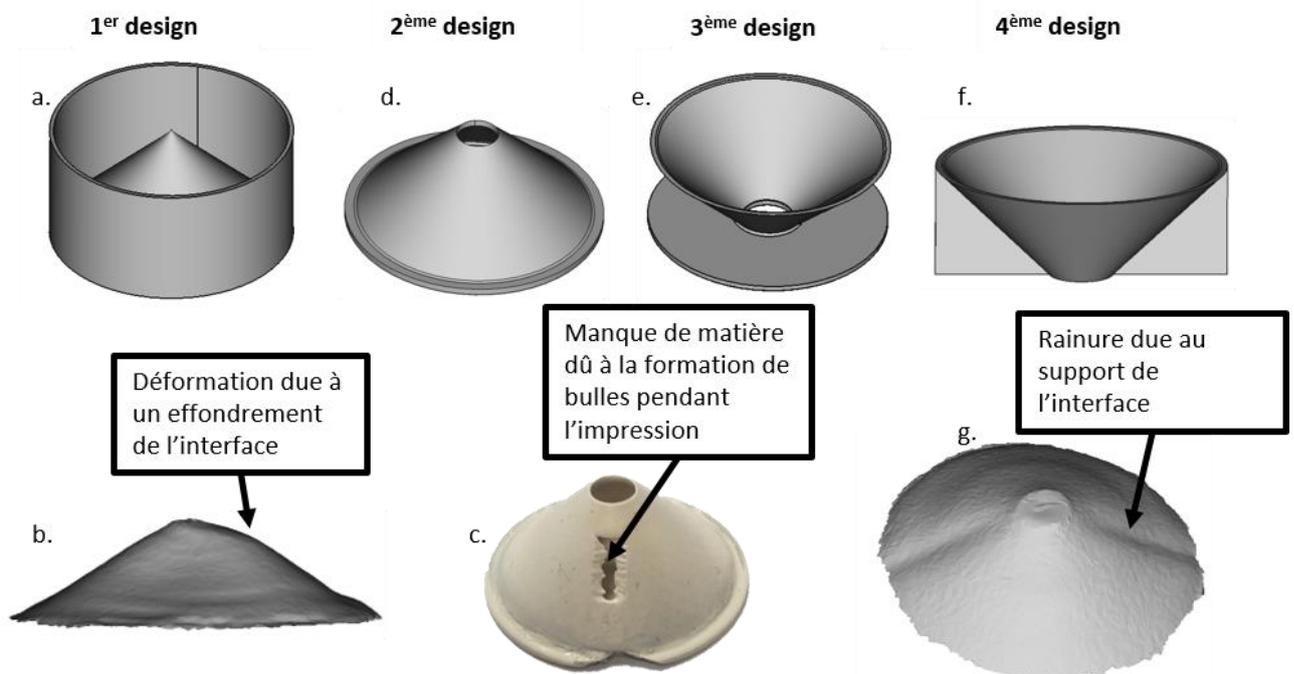


Figure 52: a. Dessin CAO du 1^{er} design d'interface b. Cône produit par CSS-PSIMPA avec le premier design d'interface et du Ti-6Al-4V en PS et PU. c. Interface de deuxième design en résine produite stéréolithographie, la formation de bulles dans le bain de résine pendant l'impression génère des manques de matière dans l'interface. d. Dessin CAO du 2^{ème} design d'interface e. Dessin CAO du 3^{ème} design d'interface f. Dessin CAO du 4^{ème} design d'interface g. Cône produit par CSS-PSIMPA avec le quatrième design d'interface et du Ti-6Al-4V en PS et PU.

C'est ce 4^{ème} et dernier design qui a été retenu pour le cône. C'est le design qui génère le moins de rebuts à l'issue de la phase d'impression. De plus, ces rainures servent de « défaut-témoin » pour les comparaisons de PS et de simulation.

Cet exemple illustre les limites que peut imposer la stéréolithographie sur la forme d'interface et par conséquent sur la forme de la pièce finale. Ainsi, définir la façon

d'imprimer l'interface pour une forme choisie est également très important pour l'étape de conception.

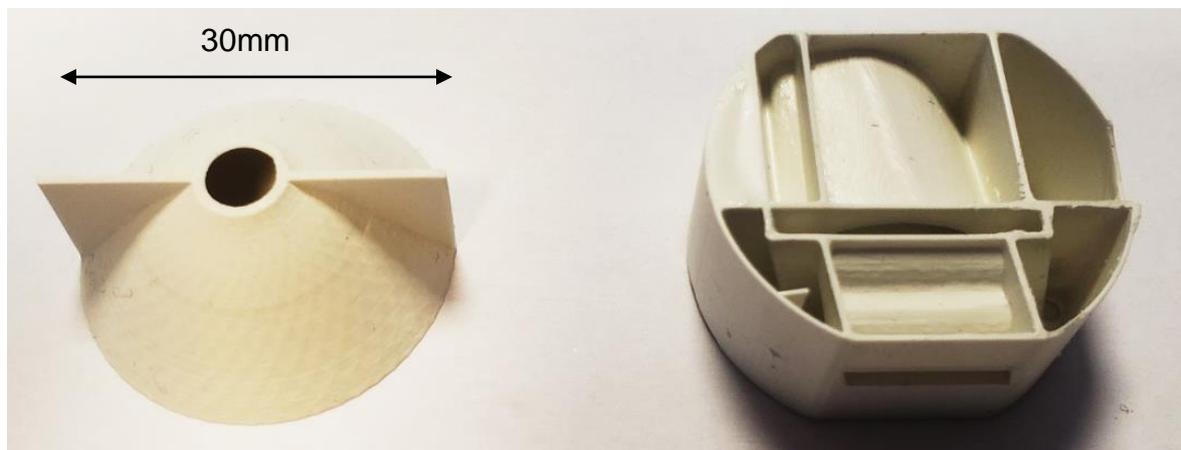


Figure 53: Interface de cône et d'aube imprimée par stréolithographie

Un seul design d'interface pour la méthode DEFORMINT d'aube a été défini, celui-ci permet une production répétable, mais influence également la forme finale de l'aube produite. La Figure 53 est une photographie d'interface pour la production d'aube et de cône. Un autre paramètre important est la difficulté de l'étape d'éjection de la pièce post-SPS. Le design de l'aube a fait l'objet de nombreuses études antérieures (Charles Manière, Nigito, et al., 2017). Ce modèle montre clairement qu'il est préférable d'ajouter un maximum d'interfaces de séparations dans les parties sacrificielles afin de faciliter le désassemblage de ces dernières à l'image d'un puzzle 3D.

II.2.6. Contrôle microstructural

Pendant le frittage SPS, l'interface se décompose et dégaze. Elle se transforme en un mélange de graphite et d'alumine. Ces produits de pyrolyse peuvent polluer la PU et donc altérer sa microstructure et ses propriétés d'autant plus que le titane a tendance à capter beaucoup d'impuretés (Chong et al., 2020; Nayak et al., 2018; Sahoo et al., 2022). De plus, si le champ de contrainte n'est pas homogène, des gradients de porosité peuvent apparaître. Ces gradients ne sont pas détectables par la méthode d'Archimède qui mesure la densité moyenne de toute la pièce. Pour détecter ces éventuels défauts, il est nécessaire de faire un contrôle interne de la pièce.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les pièces sont découpées en leur centre, poli et attaqué chimiquement pour révéler leur microstructure. Ils sont observés au

microscope optique et électronique pour réaliser des analyses chimiques. La dureté est également mesurée pour relier la microstructure aux propriétés mécaniques.

II.2.7. Détermination des paramètres matériaux de frittage

II.2.7.a. Équation analytique du frittage SPS

Le modèle de frittage dans les milieux continus (Olevsky, 1998) est détaillé dans le 1^{er} chapitre. L'ensemble d'équations décrites peut simuler le frittage sous charge de formes complexes dans un code d'éléments finis. Dans le cas SPS, si le frottement ou les gradients thermiques sont négligés, ces équations complexes peuvent se résumer en une équation analytique simple, particulièrement intéressante pour déterminer les paramètres de frittage. En négligeant les forces de capillarités du fait des tailles importantes des particules, l'équation analytique du frittage SPS pour le modèle d'Olevsky est la suivante (31) (Charles Manière et al., 2021) :

$$|\dot{\epsilon}_z| = \left| \frac{\dot{\theta}}{(1-\theta)} \right| = A_0 \frac{\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)}{T} \left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{\frac{-n-1}{2}} (1-\theta)^{\frac{1-n}{2}} |\sigma_z|^n \quad (31)$$

Avec A_0 , Q , n , φ et ψ des paramètres inconnus dépendants du matériau et de la méthode de frittage à déterminer.

II.2.7.b. Détermination de l'exposant « n » de sensibilité à la contrainte

Pour deux essais de frittage en isotherme, à porosité égale et avec une contrainte appliquée différente (σ_z), on obtient l'équation suivante à partir de l'équation analytique du SPS:

$$\left| \frac{\dot{\theta}_1}{\dot{\theta}_2} \right| = \left| \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right|^n \quad (32)$$

Puis

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\theta}_1}{\dot{\theta}_2}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)} \quad (33).$$

Si un profil à palier de pression brusque est imposé pendant le frittage (Figure 54), la valeur de l'exposant de contrainte n peut être déterminée par la mesure de $\dot{\theta}_i$ pour différentes valeurs de σ_i avant et après le "saut" de pression (Li et al., 2012). Cette méthode est utilisée pour déterminer l'exposant de contrainte "n".

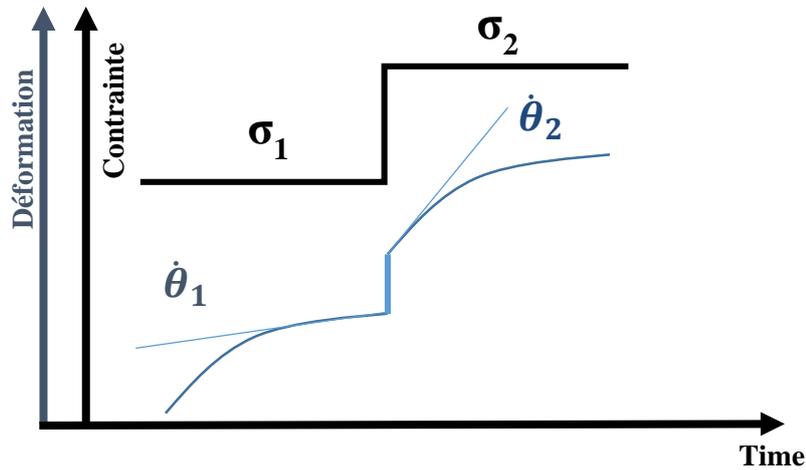


Figure 54: Description de l'essai d'identification de l'exposant de sensibilité contrainte par frittage SPS en utilisant l'approche du profil à palier de pression brusque.

II.2.7.c. Identification de Q et A_0 et étalonnage de ψ et φ par régression linéaire

Pour déterminer les paramètres A_0 , Q , φ et ψ , la méthode s'appuie sur une régression linéaire de l'expression (29) à partir d'essais en rampe de température. Les paramètres comme la température ou la vitesse de réduction de la porosité sont extraits de données expérimentales de frittage de la poudre étudiée. Pour identifier les paramètres A_0 , Q , φ et ψ de manière précise, plusieurs essais de frittages sont réalisés à différentes vitesses de chauffage.

À partir de l'expression analytique du frittage par SPS (29), en isolant les termes dépendant à la température et en en prenant le logarithme, on obtient l'équation de régression linéaire suivante (Diatta et al., 2023 ; Charles Manière et al., 2018).

$$Y = \ln \left(\frac{T|\dot{\theta}|}{\left(\psi + \frac{2}{3}\varphi\right)^{\frac{-n-1}{2}} (1-\theta)^{\frac{3-n}{2}} |\sigma_z|^n} \right) = \ln(A_0) - \frac{Q}{RT} \quad (34)$$

En s'appuyant sur les hypothèses théoriques des modules de cisaillement (φ) et hydrostatiques (ψ) dans la partie gauche de l'équation (32), cette régression permet de déterminer l'énergie d'activation du frittage (Q) par la pente de la courbe et le terme (A_0) par l'exposant de l'origine de la courbe. Dans un premier temps, l'équation de régression ci-dessus utilise les modules théoriques de Skorohod (Skorohod, 1972) ci-dessous.

$$\psi = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{(1-\theta)^3}{\theta} \quad (35)$$

$$\varphi = (1 - \theta)^2 \quad (36)$$

La régression linéaire commence par le calcul, pour chaque vitesse de chauffage, du terme Y en fonction de 1/RT. Les pentes donnent Q et les origines devraient converger vers une même valeur de $\ln(A_0)$. Les modules de Skorohod étant des approximations théoriques, la régression des différentes vitesses de chauffage (qui devraient être uniques) peut être dispersée. À ce stade, les modules peuvent être modifiés à l'aide de l'expression suivante des modules modifiés de Skorohod (Charles Manière et al., 2022, 2023) :

$$\varphi = \left(1 - \frac{\theta}{\theta_{ci}}\right)^2 \quad (37)$$

$$\psi = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{(\theta_{ci}-\theta)^\gamma}{(\theta-\theta_{cf})^\zeta} \quad (38)$$

Avec θ_{ci} , la porosité critique initiale qui est généralement proche et légèrement supérieure à la porosité initiale, elle est déterminée empiriquement, θ_{cf} est la porosité critique finale, elle représente le niveau de macroporosité qui reste éventuellement après le frittage et qui ne peut pas être éliminée, γ , ζ sont des exposants ajustables supplémentaires (≥ 1). Ces derniers paramètres ajustables peuvent être modifiés à partir de la base de des relations définies par Skorohod pour obtenir une convergence de toutes les courbes de régression en une seule. Ces modules peuvent également être ajustés afin d'améliorer la correspondance entre les courbes de frittage SPS simulées et expérimentales.

II.2.8. Synthèse de la méthode

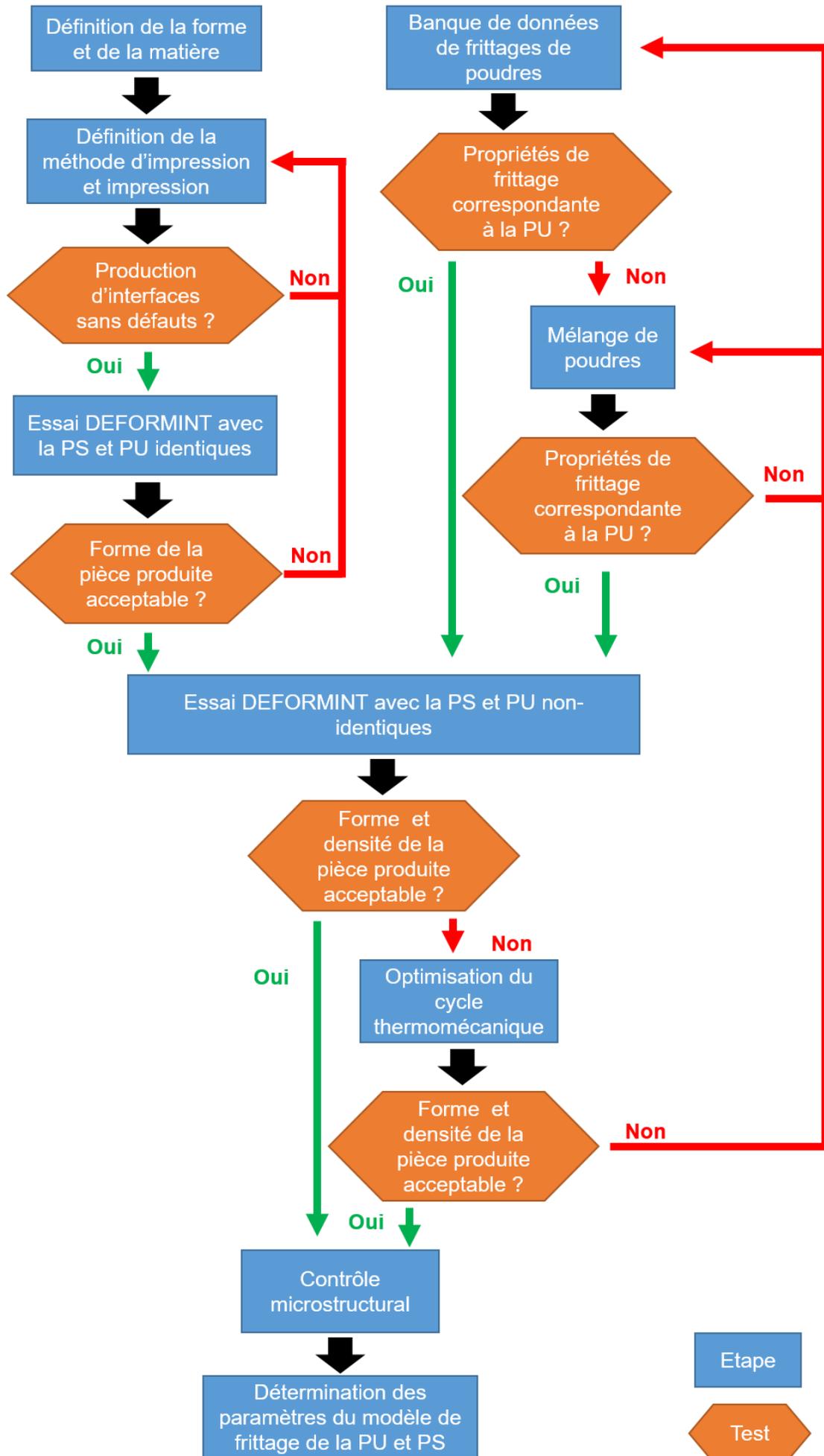
Cette partie synthétise la méthode de développement de la méthode DEFORMINT par couplage SLA-SPS établie. Elle est accompagnée d'un organigramme pour plus de clarté.

La première étape est de définir la forme de la pièce que l'on souhaite produire et le matériau (poudre PU) dans lequel elle sera produite. Il faut ensuite imprimer une interface dont la forme est allongée selon l'axe z de la pièce finale. Pour cela, il faut déterminer une méthode d'impression. Une fois que la méthode d'impression permet une production d'interfaces acceptables, des essais SPS de formes complexes avec comme PS la même poudre que la PU sont menés. Ces essais permettent de vérifier comment la méthode d'impression de l'interface influence la forme finale produite. Une attention particulière doit être portée sur l'effet de l'interface sur les défauts de la pièce frittée. En parallèle, une banque de données de frittages de différentes poudres à bas coûts doit être réalisée. Des mélanges peuvent être faits à partir de ces poudres, afin de créer une PS dont le comportement au frittage SPS soit le même que celui de la PU. Les critères importants sont :

- La température de frittage
- La compaction à froid (mise sous pression)
- Le retrait total
- Le comportement à chaud
- L'accessibilité de la poudre (« low-cost »)

Une fois une PS potentiellement acceptable identifiée, des essais DEFORMINT avec la PS et la PU peuvent être réalisés. Si la forme et la densité des pièces produites correspondent aux exigences, alors une analyse microstructurale est nécessaire pour vérifier d'éventuelles pollutions ou hétérogénéités de densification.

En parallèle des essais de frittages à différentes vitesses de chauffage et à profil de palier de pression permettent de déterminer les paramètres de simulation du procédé DEFORMINT.



Chapitre III. Simulation du frittage SPS du Ti-6Al-4V et expérimentations témoins

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination des paramètres du modèle de chauffage et de frittage du Ti-6Al-4V qui sont nécessaires pour la simulation de formes complexes obtenues par SPS *via* le procédé DEFORMINT. Ces simulations seront utilisées pour prédire des déformations ou des défauts de densification que pourrait présenter la pièce produite. Elles calculeront également le champ de densification/contraintes au cours du frittage qui n'est pas possible d'obtenir expérimentalement. Ces paramètres sont déterminés par des essais détaillés dans la partie **II.2.7 Détermination des paramètres matériaux de frittage**. La température de l'échantillon est une donnée importante pour le traitement de ces essais. Cependant comme évoqué dans la partie **I.2.3 Contrôle thermique**, la mesure directe de la température de l'échantillon n'est pas possible sans entraver le frittage des pièces. L'échantillon est inaccessible pendant les essais et la mesure se fait dans l'outillage ce qui engendre une différence entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. Un autre type de simulation de l'effet Joule avec résistance de contact permet de répondre à cette problématique.

En utilisant un modèle de comportement électrothermique de l'outillage SPS, il est possible de calculer le champ thermique dans tout l'outillage et donc la température de l'échantillon. Pour cette simulation on utilisera comme données d'entrée : les paramètres matériaux (conductivité thermique, électrique, etc.), les paramètres expérimentaux (géométrie de l'outillage, pression exercée, etc.) et la température mesurée dans le moule qui jouera le rôle de référence expérimentale. Comme expliqué dans la partie **I.4.1 Le modèle thermoélectrique du SPS**, la difficulté de cette simulation est le traitement des résistances de contact thermiques et électriques (TCR et ECR). Les travaux de Manière et al. (Charles Manière, Durand, et al., 2017b) proposent une modélisation de ces résistances de contact en plus du comportement électrothermique général de l'outillage. Ce modèle sera utilisé pour simuler le champ thermique de nos essais SPS. Cependant, ce modèle semble dépendant des conditions expérimentales dans lesquelles il a été identifié, et par conséquent, n'est pas directement applicable sur d'autres expérimentations. Il est donc nécessaire de préalablement l'étalonner.

Une fois ce modèle étalonné et la température de l'échantillon accessible par simulation, des essais SPS de détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V sont réalisés. Dans un premier temps, des essais isothermes à palier de pression permettent de déterminer la valeur de l'exposant de la sensibilité à la contrainte « n » à différentes températures. Ce paramètre évoluant avec la température pour le Ti-6Al-4V, un modèle de cette évolution est établi à partir des valeurs expérimentales. Ensuite des essais SPS à différentes vitesses de chauffe sont effectués pour déterminer l'énergie d'activation Q et la constante (A_0) des paramètres de fluage. Ce sont ces essais (où la température de l'échantillon est un facteur important) qui vont être corrigés avec la simulation électrothermique. Une fois ces paramètres obtenus, le modèle de frittage du Ti-6Al-4V est déjà complet. Cependant, une optimisation basée sur la concordance des résultats expérimentaux et de résultats simulés, permet l'étalonnage de derniers paramètres décrivant le comportement du squelette poreux, à savoir les modules hydrostatiques et de cisaillements (ψ , ϕ), qui peuvent être estimés théoriquement par les fonctions de Skorohod (Skorohod, 1972), mais dont un ajustement est souvent requis pour mieux correspondre aux courbes expérimentales.

Dans la dernière partie de ce chapitre, ce modèle est appliqué à des simulations d'essais SPS de formes complexes que nous appellerons « essais DEFORMINT » pour la production de cône et d'aube de turbine en Ti-6Al-4V. Le cône est une forme épaisse permettant de tester facilement les différences comportementales entre la poudre, les parties sacrificielles et l'interface elle-même. La forme d'aube de turbine sélectionnée est volontairement très complexe et fine afin de tester le procédé et le modèle sur des structures fines et fragiles. Ces essais sont aussi réalisés expérimentalement dans le but de comparer les résultats simulés avec la réalité de l'expérimentation. La forme et la microstructure des pièces produites sont également analysées afin de démontrer la faisabilité du couplage SLA-SPS pour la méthode DEFORMINT. Ce chapitre sera divisé en 3 parties :

- Étalonnage du modèle thermomécanique
- Essais de détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V (avec la température corrigée par la précédente simulation) et simulation de frittage SPS *via* la méthode DEFORMINT
- Essais expérimentaux de frittage DEFORMINT et comparaison des résultats simulés et expérimentaux

III.2. Étalonage du modèle électrothermique

III.2.1. Introduction

La principale différence entre les conditions expérimentales dans lesquelles le modèle électrothermique de Manière et al (Charles Manière, Durand, et al., 2017b) a été défini et les nôtres sont le traitement de la feuille de graphite. Dans les essais de Manière et al. (Charles Manière, Durand, et al., 2017b), la feuille de graphite, placée entre les pistons et le moule, a été laminée, alors que dans nos expérimentations elle ne l'a pas été. Le laminage ou non de cette feuille de graphite est une habitude propre aux utilisateurs de SPS. Il permet un affinement de la feuille de graphite facilitant l'insertion entre le moule et les pistons lors du montage de l'outillage SPS. Cette étape de laminage n'est pas nécessaire pour un assemblage correct, donc tous les utilisateurs de SPS ne la pratiquent pas. Cette différence peut paraître anodine, mais elle a en réalité une influence non négligeable sur l'homogénéité thermique de l'outillage SPS. Comme expliqué plus tôt, les ECR et TCR à l'interface piston/matrice sont particulièrement importantes. Dans cette interface particulière, la pression de contact est très faible. Elle résulte de la différence de dilatation thermique entre la matrice et le piston. Le comportement de la feuille de graphite présente à cette interface a une grande influence sur ces ECR et TCR. Une feuille de graphite laminée augmente l'hétérogénéité thermique entre le piston et le moule, tandis qu'une feuille de graphite non laminée réduit ces différences de température. La Figure 55 montre les différences de température entre le piston et le moule en fonction de la température du moule dans deux configurations expérimentales SPS conductrices, l'une avec une feuille de graphite non laminée et l'autre avec une feuille de graphite laminée. La différence de température dans l'outil SPS à 925°C (température du moule) est de 250°C avec une feuille de graphite laminé, tandis qu'elle n'est que de 100°C avec une feuille de graphite non laminée. Ces expériences montrent également que dans le cas d'une feuille de graphite laminée, les pistons et l'échantillon subissent des fluctuations thermiques dues à la régulation PID. Ces fluctuations ne sont pas observées avec l'utilisation d'une feuille de graphite non laminée.

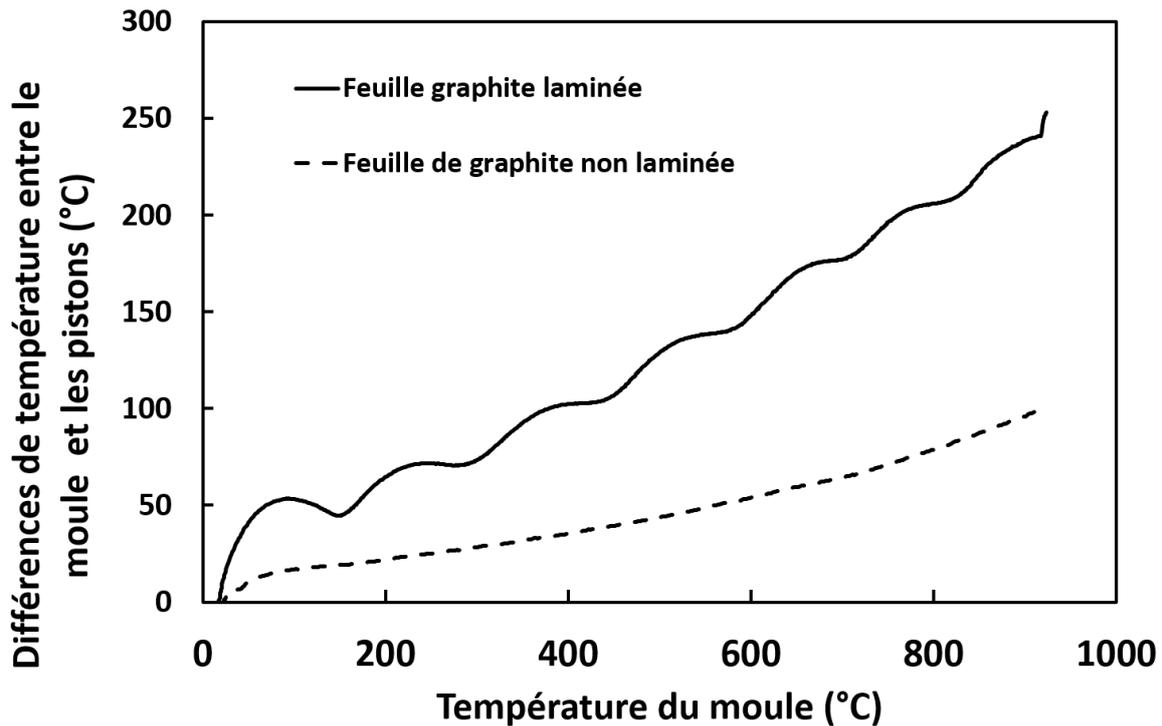


Figure 55: Effet de laminage ou non de la feuille de graphite sur l'homogénéité thermique de l'outillage SPS

Dans la littérature, les ECR et TCR sont déterminées par l'étude de différentes configurations des moules et des pistons afin de distinguer les résistances de contact horizontales et verticales (Vanmeensel, Laptev, Hennicke, Vleugels, & Vanderbiest, 2005; Wei et al., 2015b). Ces dernières ont généralement un impact très important sur le champ thermique, car elles ne subissent pas directement la pression appliquée par le SPS. Une autre méthode consiste à identifier le champ thermique expérimental grâce à un grand nombre de thermocouples et à remonter aux résistances de contacts grâce à une approche inverse utilisant l'outil de simulation (Matsugi, Kuramoto, Hatayama, et al., 2003). C'est cette dernière qui est souvent employée, mais des valeurs constantes sont souvent employées (Giuntini et al., 2013). Les résistances des contacts évoluent avec la pression et la température. Si la pression est souvent constante et proche de 50MPa, la dépendance thermique doit être prise en compte. Ce travail a été fait par Manière *et al* (Charles Manière, Durand, et al., 2017b) et Van der Laan *et al* (Van der Laan et al., 2021b) et un ensemble fiable de ECR et TCR ont été déterminées pour différents diamètres de 10 à 30mm. Cependant, ces conditions impliquaient une forte lamination de la feuille de graphite et des ECR et TCR très importantes. Dans ce travail, les ECR et TCR ont été corrigés afin de

reproduire le cas où la feuille de graphite n'est pas laminée pour le contact piston/moule.

Pour étalonner le modèle d'ECR et TCR, des expérimentations SPS avec une feuille de papier non laminée sont réalisées. Lors de ces expérimentations, l'outillage est équipé de plusieurs thermocouples pour mesurer la température en différents points lors du cycle de chauffage. Ensuite, le champ thermique de ces essais est simulé avec le modèle de Manière et al (Charles Manière, Durand, et al., 2017b). Cette première simulation considère une feuille de graphite laminée et par conséquent ses résultats sont éloignés des résultats expérimentaux. Enfin, des facteurs correctifs sont appliqués au modèle de TCR et d'ECR de l'interface piston/moule jusqu'à ce que les résultats simulés correspondent aux résultats expérimentaux.

III.2.2. Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées avec la machine SPS Dr. Sinter 2080 (Japon) de la Plateforme Nationale CNRS de Frittage Flash (PNF2) située à l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier. Le graphite de qualité 2333 fournie par MERSEN a été utilisé pour les matrices, les entretoises, les poinçons et les échantillons. Dans toutes les expériences, une feuille de graphite non laminée d'une épaisseur de 200 μm (PERMA FOIL®Toyo Tanso) a été appliquée pour recouvrir la paroi interne de la matrice ainsi que les interfaces piston/échantillon et entretoise/électrode. Les expériences ont été réalisées avec une pastille de graphite et dans la configuration présentée à la Figure 56. Dans une expérience, les feuilles de graphite entre l'échantillon et le poinçon n'étaient pas recouvertes de BN, permettant la conduction de courant à travers l'échantillon. Dans une autre expérience, les feuilles de graphite étaient recouvertes de BN (nitrure de bore), ce qui empêche le courant de circuler à travers l'échantillon. Ces configurations sont ensuite appelées "conductrice" et "isolée". La température de contrôle régissant le flux de courant à travers la colonne a été mesurée au point rouge indiqué sur la Figure 56 (T_{control}), à 3 mm de la surface de la matrice. D'autres températures ont été mesurées (à l'aide d'un contrôleur Graphtec) aux points T1, T2 et T3 afin de cartographier le champ thermique pendant l'expérience. La matrice a été chauffée de 35°C à 1100°C en 700s sous une pression uniaxiale de 50 MPa. Après avoir atteint la

température de 1100°C, le courant est coupé pour le refroidissement et la pression est relâchée.

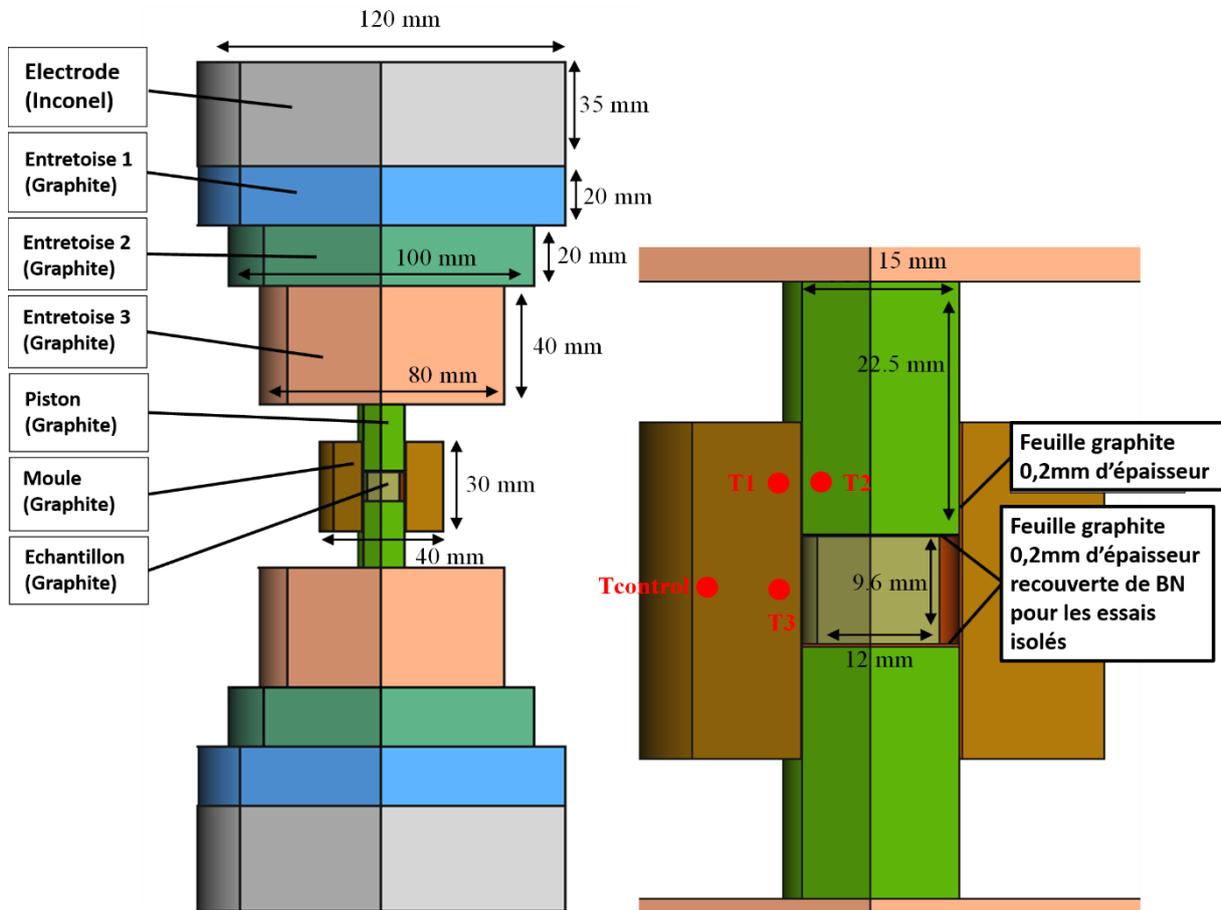


Figure 56 : Dimension de la colonne SPS et conditions expérimentales

Le logiciel de simulation utilisée est le même que celui utilisé par Manière et al (Charles Manière, Durand, et al., 2017b) lors de la détermination du modèle électrothermique, Comsol Multiphysics®.

III.2.3. Paramètres de simulation

Le modèle thermique utilisée est le même que celui présenté dans la partie I.4.1 **Le modèle thermoélectrique du SPS**, avec les équations (1), (2), (3) et (4).

Les conditions de contact électrique et thermique aux interfaces internes obéissent aux équations (39) et (40) :

$$J_c = \frac{1}{ECR} (U_1 - U_2) \tag{39}$$

$$\dot{q}_c = \frac{1}{TCR} (T_1 - T_2) \quad (40)$$

Avec J_c la densité de courant de contact ($A.m^{-2}$), U_1 et U_2 la tension des deux côtés des interfaces (V), \dot{q}_c le flux de chaleur de contact ($W.m^{-2}$), T_1 et T_2 la température des deux côtés des interfaces (K).

Le TCR et l'ECR, électrode/entretoise1, entretoise1/entretoise2 et entretoise2/entretoise3 sont modélisés par un comportement dépendant de la pression. Comme ces contacts sont loin de la zone de chauffage, la température a un effet négligeable sur eux (Charles Manière, Durand, et al., 2017b), les résistances de contact graphite/graphite obéissent à :

$$TCR_{\left(\frac{m^2K}{W}\right)} = -2.09.10^{-6} \times P_{(MPa)} + 4.81.10^{-5} \quad (41)$$

$$ECR_{(\Omega m^2)} = -2.09.10^{-10} \times P_{(MPa)} + 4.81.10^{-9} \quad (42)$$

Pour les résistances des contacts électrode/graphite, les équations suivantes sont considérées :

$$TCR_{\left(\frac{m^2K}{W}\right)} = -3.70.10^{-5} \times P_{(MPa)} + 1.45.10^{-3} \quad (43)$$

$$ECR_{(\Omega m^2)} = -3.70.10^{-9} \times P_{(MPa)} + 1.45.10^{-7} \quad (44)$$

Les interfaces entre l'entretoise 3, les pistons, le moule et l'échantillon subissent d'importantes variations de température. Les ECR et TCR correspondantes sont donc dépendantes de la température et elles obéissent aux équations (45) et (46) sous 50 MPa (pour l'interface entretoise 3/pistons) :

$$TCR_{\left(\frac{m^2K}{W}\right)} = 5.10^{-6} + 3.10^{-5} \frac{2000-T(K)}{T(K)-80} \quad (45)$$

$$ECR_{(\Omega m^2)} = 5.10^{-9} \frac{2000-T(K)}{T(K)-80} \quad (46)$$

Pour l'expérience isolée, l'interface entre l'échantillon et les pistons est considérée comme totalement isolée électriquement.

L'interface entre la matrice et les pistons est plus complexe. Dans ce contact vertical graphite/feuille de graphite/graphite, la chaleur générée a tendance à s'accumuler dans la feuille de graphite en raison du TCR des deux côtés de la feuille. De plus, il

faut tenir compte de l'anisotropie thermique importante de la feuille. Dans le travail de Manière et al. (Charles Manière, Durand, et al., 2017b), ce contact est modélisé de la manière suivante.

L'ECR poinçon/matrice est modélisé par une épaisseur électriquement résistive de 0,2 mm (épaisseur de la feuille de graphite) avec une conductivité anisotrope (ρ_e) le long de l'axe diamétral (x) et longitudinal (y). La conductivité de la feuille obéit aux équations suivantes :

$$\rho_{ey}(\Omega m) = \rho_{e\text{graphite}}(\Omega m) \quad (47)$$

$$\rho_{ex}(\Omega m) = (-9.5 \cdot 10^{-7} \times T_{(K)} + 1.7 \cdot 10^{-3}) \times F_e \quad (48)$$

$$F_e(\text{aucune unité}) = 4.5 \cdot 10^{-2} \times D_{(mm)} - 3.67 \cdot 10^{-1} \quad (6)$$

Avec F_e , un facteur d'échelle dépendant du diamètre de poinçons D (mm).

D'un autre côté, la TCR de la matrice/matrice est modélisée par une épaisseur thermiquement résistive de 0,2 mm avec une conductivité thermique anisotrope (κ). Cette épaisseur est entourée de deux TCR (ρ_T) aux contacts matrice/feuille et feuille/matrice. Ainsi, la chaleur piégée dans la feuille peut être simulée. Les résistances thermiques sont les suivantes :

$$TCR_{\text{piston/moule}} \left(\frac{m^2 K}{W} \right) = 2 \times \left(\frac{t_{gf(m)}}{2} \times \rho_T \right) + \frac{t_{gf(m)}}{\kappa_x} \quad (49)$$

$$\rho_T \left(\frac{mK}{W} \right) = (80 + 50 \frac{2000 - T_{(K)}}{T_{(K)} - 80}) \times F_T \quad (50)$$

$$\kappa_x \left(\frac{W}{mK} \right) = \kappa_{\text{graphite}} \left(\frac{W}{mK} \right) \quad (51)$$

$$\kappa_y \left(\frac{W}{mK} \right) = 1230 - 6.99 \cdot 10^{-2} \times T_{(K)} + 1.55 \cdot 10^{-5} \times T_{(K)}^2 \quad (52)$$

$$F_T(\text{aucune unité}) = 3.11 \cdot 10^{-2} \times e^{(1.15 \cdot 10^{-1} \times D_{(mm)})} \quad (8)$$

Avec F_T , un facteur d'échelle dépendant du diamètre (D) des matrices et de t_{gf} , l'épaisseur des feuilles de graphite.

Les propriétés matériaux de la colonne SPS sont listées ci-dessous :

- **Inconel :**

- Capacité thermique C_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) : $2.50 \cdot 10^{-1} \cdot T_{(K)} + 344$

- Conductivité thermique κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$): $1.57.10^{-2}.T_{(K)} + 10,1$
- Résistivité électrique ρ_e ($\Omega.\text{m}$): $1.6.10^{-10}.T_{(K)} + 9,82.10^{-7}$
- Masse volumique ρ (kg.m^{-3}) : **8430**
 - **Graphite mersen® 2333:**
- Capacité thermique C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$$-9.60.10^{-4}.T_{(k)}^2 + 2.72.T_{(K)} + 34.27$$
- Conductivité thermique κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$):

$$1.55.10^{-5}.T_{(k)}^2 + 6.99.10^{-2}.T_{(K)} + 123$$
- Résistivité électrique ρ_e ($\Omega.\text{m}$):

$$-2.44.10^{-15}.T_{(k)}^3 + 1.26.10^{-11}.T_{(k)}^2 - 1.87.10^{-8}.T_{(K)} + 1.70.10^{-5}$$
- Masse volumique ρ (kg.m^{-3}) :

$$-1.4.10^{-2}.T_{(K)} + 1904$$
 - **Feuille de graphite (non laminée) :**
- Capacité thermique C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : *Idem* graphite
- Conductivité thermique κ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$$K_x = \textit{Idem} \text{ graphite}$$

$$K_y = 1230 - 6.99.10^{-2} \times T + 1.55.10^{-5} \times T^2$$

(valeur équivalente étalonnée n'incluant pas les TCR)
- Résistivité électrique ρ_e ($\Omega.\text{m}$):

$$\rho_x = \textit{Idem} \text{ graphite}$$

$$\rho_y = (-9.5.10^{-7} \times T_{(K)} + 1.7.10^{-3}) \times F_e$$

(valeur équivalente étalonnée incluant les ECR)
- Masse volumique ρ (kg.m^{-3}) : *Idem* graphite

III.2.4. Effet du laminage du papier graphite sur la distribution thermique

Le modèle de résistance de contact de Manière et al. (Charles Manière, Durand, et al., 2017b), basé sur une feuille graphite laminée, est appliqué à la Figure 57 pour les expériences "conductrice" et "isolée" avec une feuille graphite non laminé. La simulation résultante montre un écart entre les températures simulées et expérimentales. Les valeurs simulées de T1, T2 et T3 sont plus chaudes que les valeurs expérimentales mesurées. Les températures simulées et expérimentales de T_{control} correspondent, car cette température est réglée numériquement par PID.

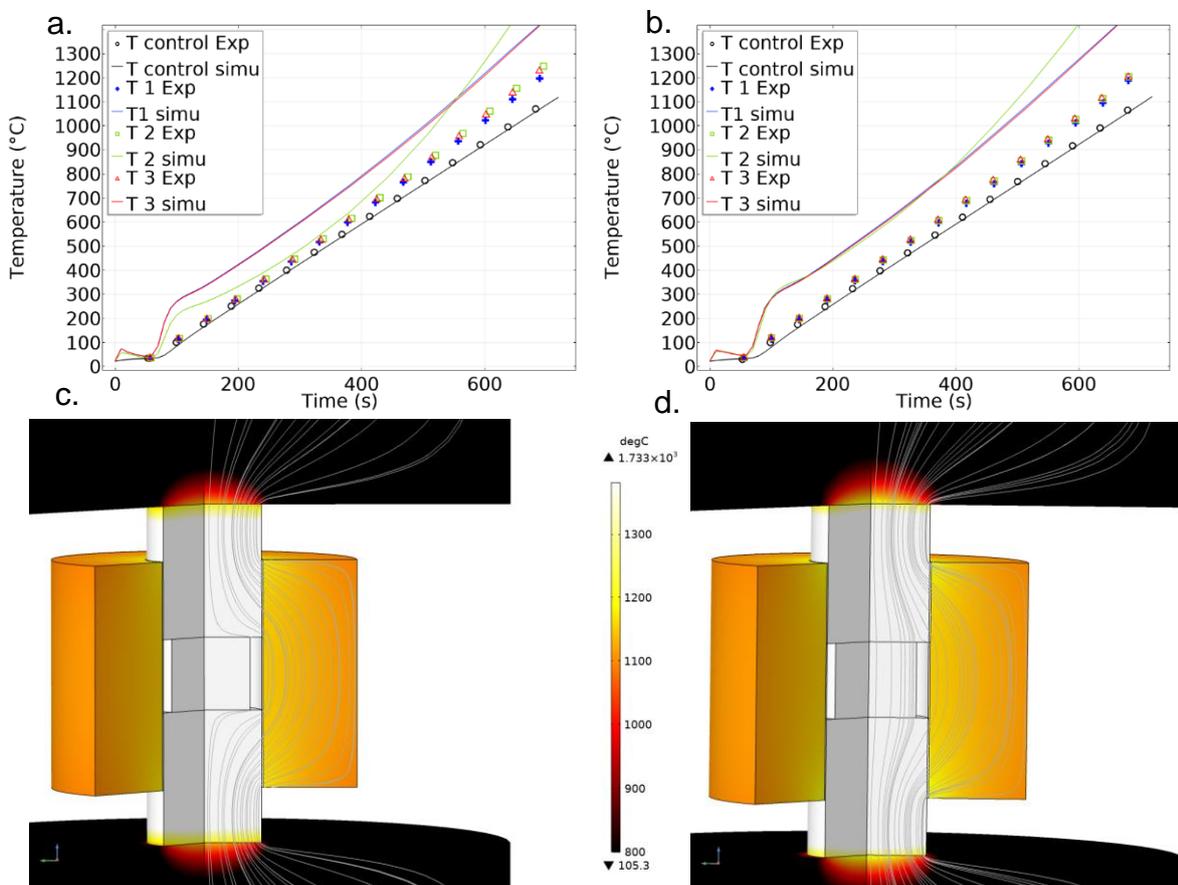


Figure 57 : Comparaison simulation/expérience : résultats de simulation réalisée avec un modèle développé en considérant un papier graphite laminé et des expériences réalisées avec un papier graphite non laminé : (a) Températures expérimentales et simulées de l'expérience isolée (b) Températures expérimentales et simulées de l'expérience conductrice (c) Répartition de température simulée de l'expérience isolée (d) Répartition de température simulée de l'expérience conductrice. "T exp" fait référence aux températures expérimentales et "T simu" fait référence aux températures simulées.

Cette différence de température est due au laminage de la feuille de graphite. Étant donné que la feuille de graphite laminée est plus fine, les surfaces de contact effectives entre les poinçons, le papier graphite et la matrice sont plus faibles que celles du papier graphite non laminé. Ce contact plus faible entraîne une moindre conduction électrique

et thermique et la matrice refroidie par rayonnement. Ce phénomène résulte en une haute ECR et TCR. Comme le montre la Figure 57, cet effet augmente les différences de température. Le laminage du papier graphite peut entraîner une différence de température de 400K entre la température expérimentale (papier graphite non laminé) et la température simulée (papier graphite laminé). Ce phénomène cause une grande hétérogénéité de la température des outils si un papier graphite laminé est utilisé lors du SPS.

III.2.5. **Étalonnage**

Afin d'obtenir une simulation plus proche de la réalité lors de l'utilisation d'une feuille de graphite non laminée, un facteur de correction est appliqué à la résistivité thermique et électrique de la feuille de graphite. F_{ce} et F_{cT} font respectivement référence au facteur correctif électrique et thermique. Ces facteurs correctifs permettent de passer des résistances de contact laminées ($F_{ce} = 1$; $F_{cT} = 1$) au cas de feuille non laminée. Ils prennent en compte le phénomène de la surface de contact effective inférieure précédemment détaillé, mais aussi la possible modification des propriétés thermo-électriques de la feuille de graphite après le laminage. Ces facteurs sont appliqués à la conductivité thermique et électrique de l'interface concernée.

$$\rho_{ex} (\Omega m^2) = (-9.5 \cdot 10^{-7} \times T_{(K)} + 1.7 \cdot 10^{-3}) \times F_e \times F_{ce} \quad (53)$$

$$\rho_T \left(\frac{mK}{W} \right) = \left(80 + 50 \cdot \frac{2000 - T_{(K)}}{T_{(K)} - 80} \right) \times F_T \times F_{cT} \quad (54)$$

Plusieurs simulations ont permis d'étalonner les valeurs de ces facteurs correctifs. Ils ont été modifiés jusqu'à ce que les températures simulées correspondent aux températures expérimentales mesurées sur l'outillage SPS pour les expériences isolées et conductrices. Pour les deux expériences (isolée et conductrice), le coefficient de correction de la feuille non laminée est $F_{cT} = 0,1$ et $F_{ce} = 0,5$.

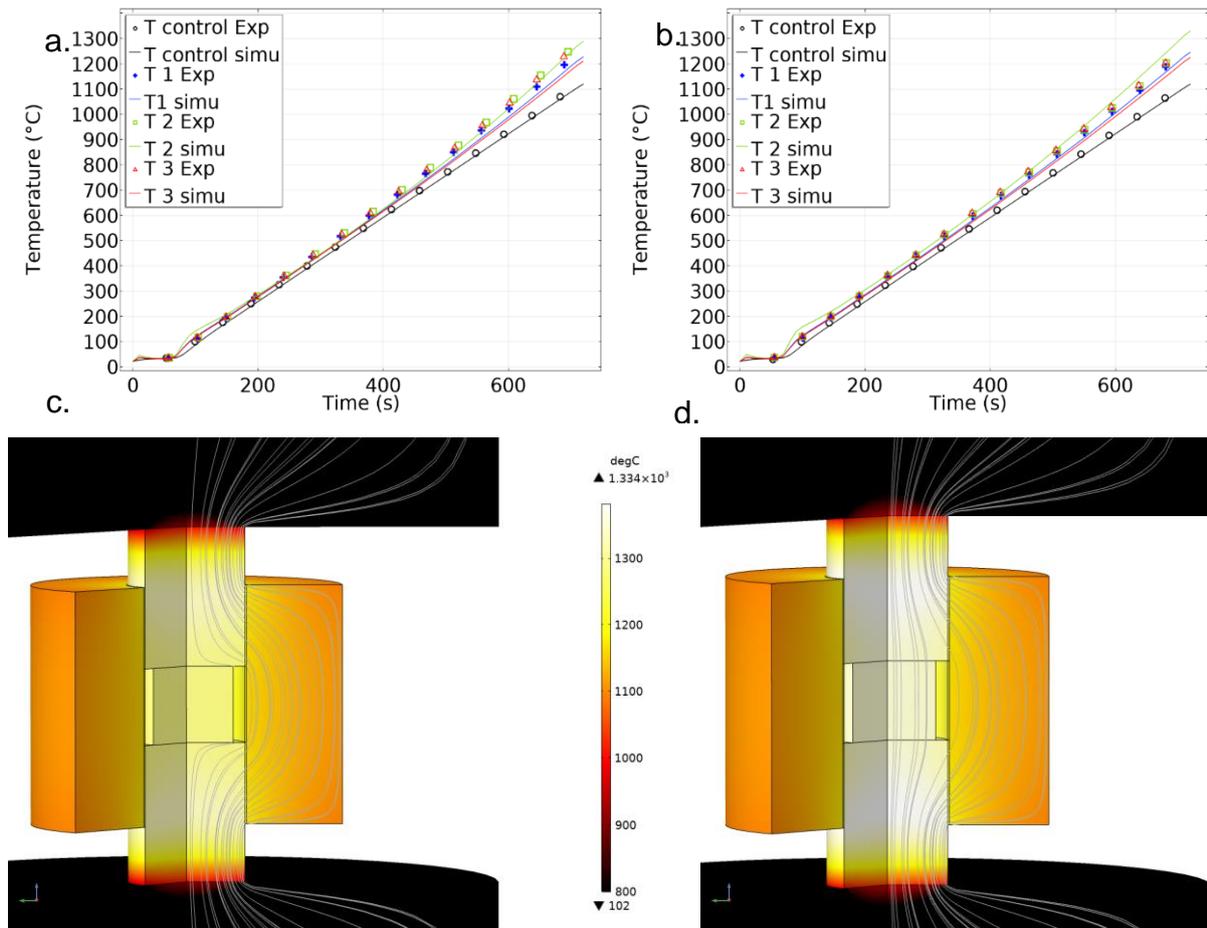


Figure 58 : Comparaison entre simulation et expérience : résultats de simulation réalisés avec un modèle développé en considérant une feuille de graphite roulée avec des facteurs correctifs ($F_c T = 0,1$; $F_{ce} = 0,5$) appliqués et des expériences effectuées avec une "feuille de graphite non roulée" : (a) Températures expérimentales et simulées de l'expérience isolée (b) Températures expérimentales et simulées de l'expérience conductrice (c) Répartition de température simulée de l'expérience isolée (d) Répartition de température simulée de l'expérience conductrice. "T exp" fait référence aux températures expérimentales et "T simu" aux températures simulées.

Comme le montre la Figure 58, l'utilisation des deux facteurs correctifs permet d'obtenir une concordance entre les températures simulées et expérimentales. En comparant le comportement de chauffage de la feuille laminée (Figure 57) et de la feuille non laminée (Figure 58), le champ thermique entre les poinçons et la matrice est plus uniformément distribué pour le cas non laminé exploré dans cette étude.

III.2.6. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, deux expériences SPS ont été menées avec plusieurs points de mesure de température dans l'outillage, l'une avec un échantillon conducteur et l'autre avec un échantillon isolant. Un modèle de simulation a été utilisé pour étalonner les contacts électriques et thermiques en faisant correspondre le champ de température de ces deux expériences. L'interface poinçon/matrice est d'une grande importance pour la distribution de chaleur dans l'outillage SPS. L'objectif principal de ce travail était d'adapter le modèle de contact précédemment développé au cas du graphite non laminé. Cette étude montre que le laminage de la feuille de graphite qui facilite la préparation de l'expérience implique une forte inhomogénéité thermique entre les pièces d'environ 400K. L'utilisation de graphite non laminé réduit ces différences à 50K. Des facteurs correctifs ont été appliqués pour modéliser la baisse des résistances de contact électrique et thermique afin de correspondre à la configuration graphite non laminé. Cet étalonnage nous permet de corriger les températures des essais de détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V pour qu'elles soient les plus proches possibles des températures réelles de l'échantillon.

III.3. Détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V

III.3.1. Introduction

L'évaluation des paramètres du modèle de frittage peut être une tâche très difficile qui nécessite de déterminer le comportement de fluage à haute température du métal et les modules de cisaillement et de compressibilité reflétant le comportement de densification (Charles Manière et al., 2021; Charles Manière & Olevsky, 2017). Le premier groupe de paramètres représente la dépendance à la température et la sensibilité au stress du modèle, tandis que le deuxième groupe représente les termes dépendant de la porosité. L'évaluation de ces paramètres nécessite une étude approfondie impliquant des essais mécaniques à haute température avec des échantillons entièrement denses et poreux (Abouaf, 1985; Charles Manière, Kus, et al., 2016; Martins et al., 2017; Nicolle, 1999). Il est possible de simplifier grandement cette étude d'identification en utilisant des hypothèses théoriques sur les modules de cisaillement et de compressibilité, et en identifiant le frittage par régression linéaire directe (Charles Manière et al., 2018; Charles Manière, Durand, Weibel, & Estournès, 2016).

Dans cette partie, l'approche de régression directe (Charles Manière et al., 2018; Charles Manière, Durand, Weibel, & Estournès, 2016) est appliquée au frittage SPS de poudre de Ti-6Al-4V. En utilisant des essais SPS avec des paliers de pression, l'exposant de contrainte "n" est identifié (Li et al., 2012). En tenant compte de cette valeur "n", une régression linéaire sur plusieurs essais de frittage avec différentes vitesses de chauffage permet de déterminer les paramètres de fluage et les modules dépendant de la porosité à partir de la base théorique de Skorohod (Skorohod, 1972). Avec cette méthode, un modèle de simulation prédictif du frittage du Ti-6Al-4V a été établi. Ce modèle de frittage sera ensuite utilisé pour détecter les défauts sur les pièces en Ti-6Al-4V produites par la méthode DEFORMINT. La comparaison entre les pièces simulées et les pièces expérimentales est le sujet de la troisième partie de ce chapitre.

III.3.2. Conditions expérimentales

Pour toutes les expériences, les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple de type K à l'intérieur du moule en graphite, à 3 mm de la surface interne du moule. Pour la détermination de l'exposant de contrainte (n), trois essais isothermes ont été réalisés à 885 K, 1033 K et 1153 K. Au cours de ces essais, des échantillons de 10 g ont subi deux augmentations rapides de force, passant de 5 kN à 10 kN, puis de 10 kN à 15 kN. Ces "sauts" de pression étaient aussi rapides que la machine SPS le permettait, environ 1 s. Le diamètre interne des matrices pour ces tests était de 20 mm. La mesure du taux d'élimination de la porosité avant et après le "saut" de pression permet de déterminer la valeur de l'exposant de contrainte à l'aide de l'équation (33).

Pour l'étude du frittage, trois échantillons de 5 g ont été chauffés depuis la température ambiante (environ 20 °C) jusqu'à 1080 °C avec différentes vitesses de chauffage : 50 °C/min, 100 °C/min et 200 °C/min, sous une pression constante de 50 MPa dans un moule de 15 mm de diamètre interne. La pression a été fixée à température ambiante avant le chauffage. Après l'identification de " n ", l'étude de régression en utilisant l'équation (34) est réalisée pour déterminer Q , A_0 tout en ajustant les valeurs des modules de cisaillement et de compressibilité pour obtenir trois courbes de régression uniques. Toutes les modélisations analytiques de frittage ont été réalisées sur GNU Octave 5.1.0.

Une couche de nitrure de bore sur le papier graphite situé entre les poinçons et l'échantillon isole électriquement les échantillons pour toutes les expériences. Cette isolation empêche le courant électrique de circuler à travers l'échantillon de Ti-6Al-4V et évite les effets électriques potentiels qui pourraient perturber la cinétique de frittage (Lee et al., 2018, 2019).

Pour révéler la microstructure, les échantillons ont été polis et attaqués avec une solution d'acide chlorique, d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique : 30 % HCl ; 10 % HF ; 10 % HNO₃ ; 50 % H₂O.

III.3.3. Présentation des échantillons

Comme décrit dans les **Conditions expérimentales**, trois essais SPS ont été réalisés à différentes vitesses de chauffage : 50 °C/min, 100 °C/min et 200 °C/min. Les courbes de frittage du Ti-6Al-4V lors de ces différents essais sont présentées Figure 59. Pendant les essais, la température est mesurée à l'intérieur du moule à l'aide d'un thermocouple de type K. Pour évaluer la température de l'échantillon avec la meilleure précision possible, ces essais ont été corrigés avec la simulation électrothermique présentée dans la partie précédente, **III.2 Étalonnage du modèle électrothermique**.

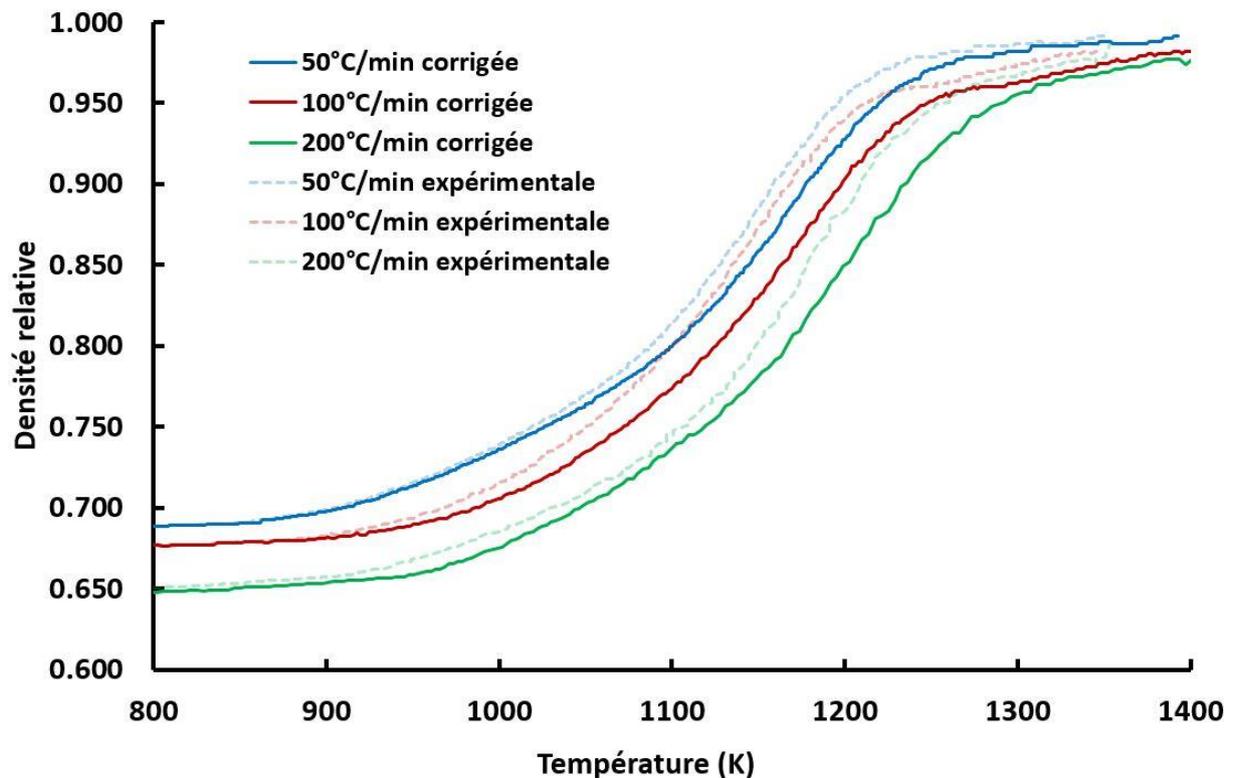


Figure 59: Températures expérimentales et corrigées des essais SPS avec différentes vitesses de montée en température

Les températures expérimentales sont plus faibles que les températures simulées (corrigées sur le graphique). En effet, la mesure de la température dans le moule a tendance à sous-estimer la température réelle de l'échantillon. Cette correction nous apporte une meilleure précision sur la température de l'échantillon et par conséquent sur les paramètres de frittage du Ti-6Al-4V.

La Figure 60.a montre les 3 échantillons découpés sur leur diamètre. Deux zones peuvent être distinguées sur cet ensemble d'échantillons. L'une de ces zones, appelées « micro 2 » est plus clair avec des facettes brillantes, elle apparaît sur

l'échantillon 100K/min et 200K/min. L'autre zone, appelées « micro 1 » est plus sombre et mate, elle apparaît sur tous les échantillons.

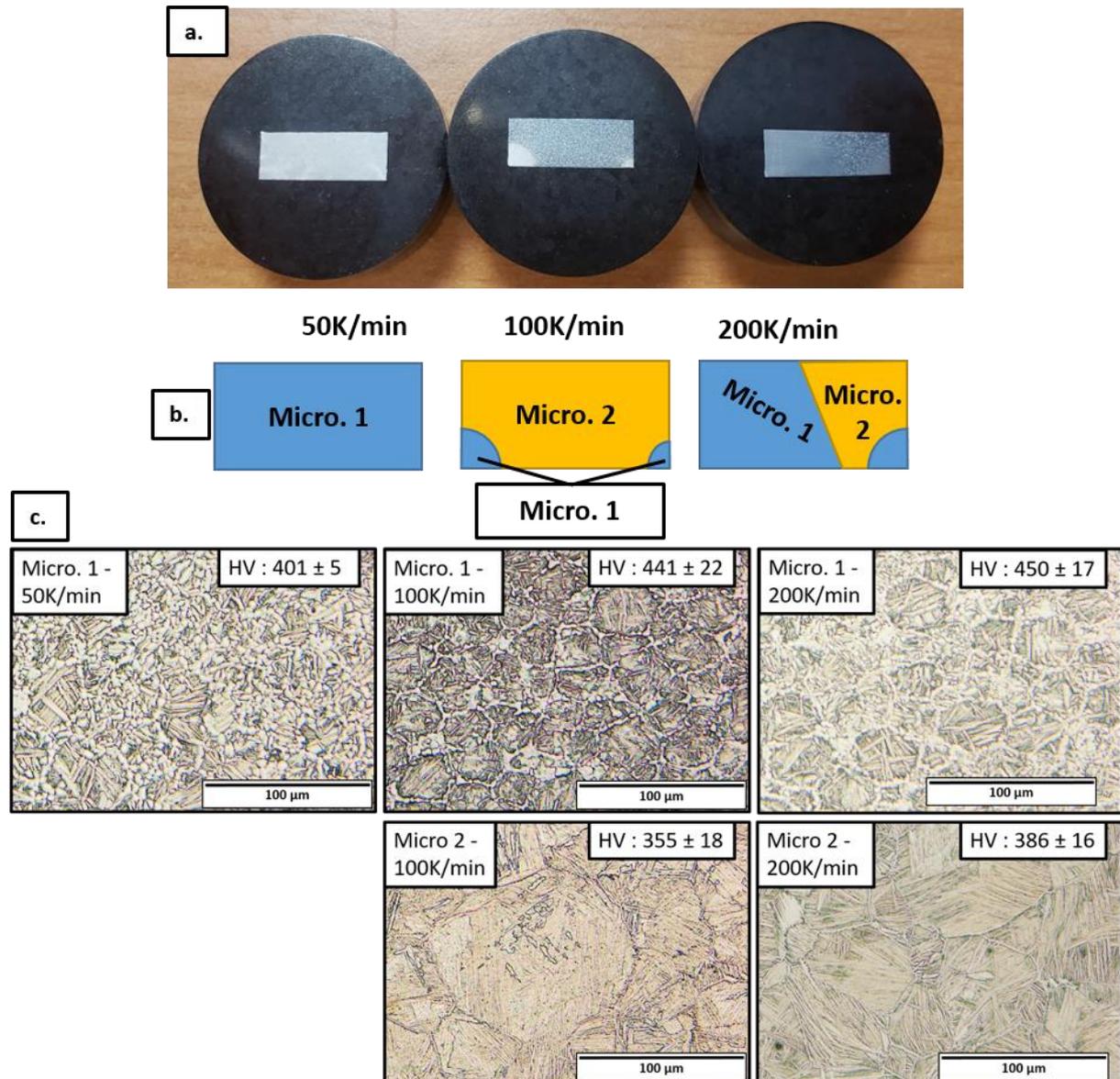


Figure 60: a. Photographie des échantillons ; la différence de microstructure est visible. b. Représentation schématique des microstructures, l'abréviation "Micro." signifie "microstructure". c. Métallographie de l'échantillon : les deux microstructures correspondent à une microstructure aciculaire $\alpha+\beta$.

Ces deux types de microstructures sont répartis différemment dans le matériau, comme le montre la Figure 64.b. Les microstructures ont été révélées par attaque chimique pour l'identification des phases (Figure 4.c). Par ailleurs, la dureté Vickers a été mesurée pour corréliser les microstructures aux propriétés mécaniques. Malgré le fait que l'apparence des deux microstructures soit différente, elles ont toutes les deux une microstructure aciculaire $\alpha+\beta$. Il est très probable que tous les échantillons ont dépassé la température de transition β , étant donné que la température maximale

subie par les échantillons est de 1400K et la température maximale mesurée dans la matrice est de 1295K, bien au-dessus de la température de transition β de 1195K. Sur la micro 1, les plaquettes α et la phase α aux joints de grains sont plus grossières que sur la micro 2. Cela indique une différence de vitesse de refroidissement entre les zones d'un même échantillon. Il semble que la zone des échantillons avec la micro 1 se soit refroidie plus rapidement que la zone avec la micro 2. Étant donné que le Ti-6Al-4V a une faible conductivité thermique, ces hétérogénéités de vitesse de refroidissement sont attendues. Même si ces microstructures ne sont pas bien contrôlées, le seul but de ces essais est de déterminer les paramètres de frittage du Ti-6Al-4V. Les duretés mesurées de la micro 2 sont cohérentes avec les valeurs de dureté rapportées dans la communauté scientifique (300-400 HV) pour ces microstructures (Ayodele et al., 2019; Singh et al., 2021; Yan et al., 2020). Les duretés mesurées de la micro 2 sont plus élevées. Il est probable que cela soit dû à une taille de grains plus fine.

III.3.4. Détermination des paramètres de frittages du Ti-6Al-4V

Pour certains matériaux tels que le Ti-6Al-4V, le mécanisme gouvernant le frittage sous charge évolue avec la température (Badea et al., 2014; Xue et al., 2011). L'exposant de contrainte "n" est un indicateur de ces mécanismes et a un impact important sur le comportement de frittage des matériaux. Par conséquent, l'évolution de l'exposant de contrainte "n" du Ti-6Al-4V en fonction de la température a été étudiée en premier lieu. Comme présenté dans la partie Détermination de l'exposant « n » de sensibilité à la contrainte, la valeur de « n » est déterminée en mesurant $\dot{\theta}_i$ pour différentes valeurs de σ_i à une même valeur de θ et pour différentes températures. Pour chaque essai isotherme, deux "sauts" de pression ont permis d'extraire deux valeurs de l'exposant "n" pour chaque température testée (Li et al., 2012). Les valeurs de "n" et les tests SPS sont présentés respectivement dans la

Table 5 et la Figure 61.a. Ces valeurs donnent une indication de l'évolution de l'exposant de contrainte "n" en fonction de la température pendant le frittage. Cependant, ces 6 valeurs ne sont pas suffisantes. Il est nécessaire d'intégrer une évolution continue de l'exposant de contrainte "n" en fonction de la température. Étant donné qu'une valeur d'exposant de contrainte "n" trop élevée ou inférieure à 1 n'a pas de sens physique, une fonction sigmoïde a été choisie pour ajuster l'évolution de "n"

en fonction de la température, comme indiqué dans la Figure 61.b. L'équation d'ajustement est rapportée ci-dessous.

$$n = \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-0.007 \times (T^\circ(K) - 910)}}\right) \times 4.985 \quad (55)$$

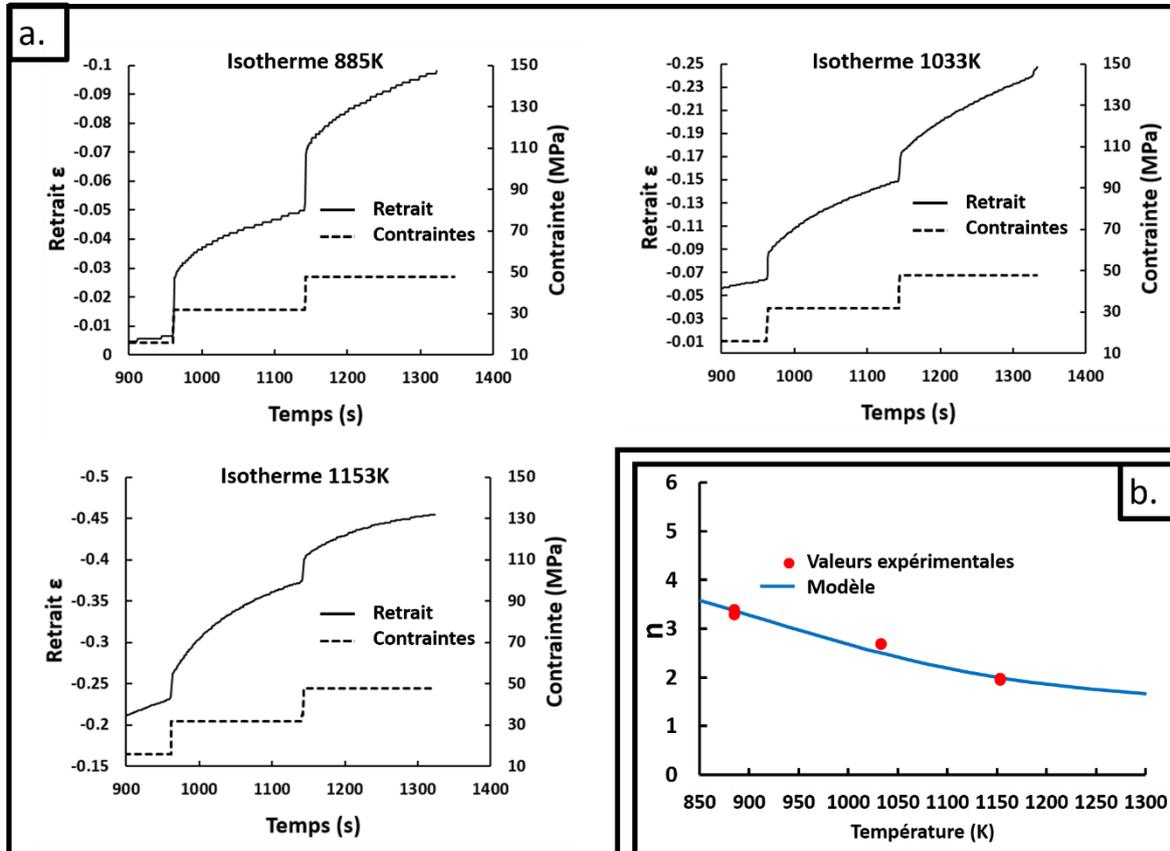


Figure 61.a: Essais de détermination du « n » à différentes températures: 885K, 1033K, 1153K. b. Modèle d'évolution du « n » en fonction de la température

Température	885K	1033K	1153K
n₁	3.28	2.70	1.97
n₂	3.39	2.68	1.95

Table 5: Valeurs de l'exposant de contrainte "n" de Ti-6Al-V5 en fonction de la température.

Avec l'évolution de l'exposant de contrainte en fonction de la température intégrée dans l'équation de régression (34), l'énergie d'activation Q et le paramètre A0 ont été déterminés par régression linéaire de chaque vitesse de chauffage dans le graphique Y en fonction 1/RT présenté dans la Figure 62. Le premier modèle rapporté dans la Figure 62.a a été déterminé en considérant que le point de départ est les modules théoriques de Skorohod (Skorohod, 1972) (35,36).

Les valeurs de "Q" et A0 sont respectivement de 901 kJ/mol et $3,81 \cdot 10^{26}$ K.s⁻¹.Pa⁻ⁿ. Cette valeur d'énergie d'activation est significativement plus élevée que celle des matériaux dont le frittage est régi par un seul mécanisme (avec n= 2 constant Q= 416 kJ/mol) (Charles Manière, Kus, et al., 2016). Cependant, dans le cas du Ti-6Al-4V où n évolue pendant le frittage, cette énergie d'activation et le « A₀ » sont des valeurs apparentes et reflète la perturbation de l'évolution de "n" avec la température. Ce modèle de frittage donne des ajustements acceptables des données expérimentales lors de la modélisation analytique (voir la partie inférieure de la Figure 62.a). Cependant, pour optimiser autant que possible le modèle à l'étape finale de frittage où des différences sont présentes, l'expression modifiée des modules de Skorohod (36,37) a été prise en compte avec des paramètres spécifiques θ_f (porosité finale), ζ et γ pour le Ti-6Al-4V, voir la Figure 62.b. Les paramètres ajustés s'adaptent mieux à l'étape finale sans modifier considérablement l'énergie d'activation apparente, ils correspondent à θ_f=0,005, ζ=2 et γ=1. Les nouvelles valeurs de "Q" et « A₀ » sont respectivement de 910 kJ/mol et $3,65 \cdot 10^{28}$ K.s⁻¹.Pa⁻ⁿ.

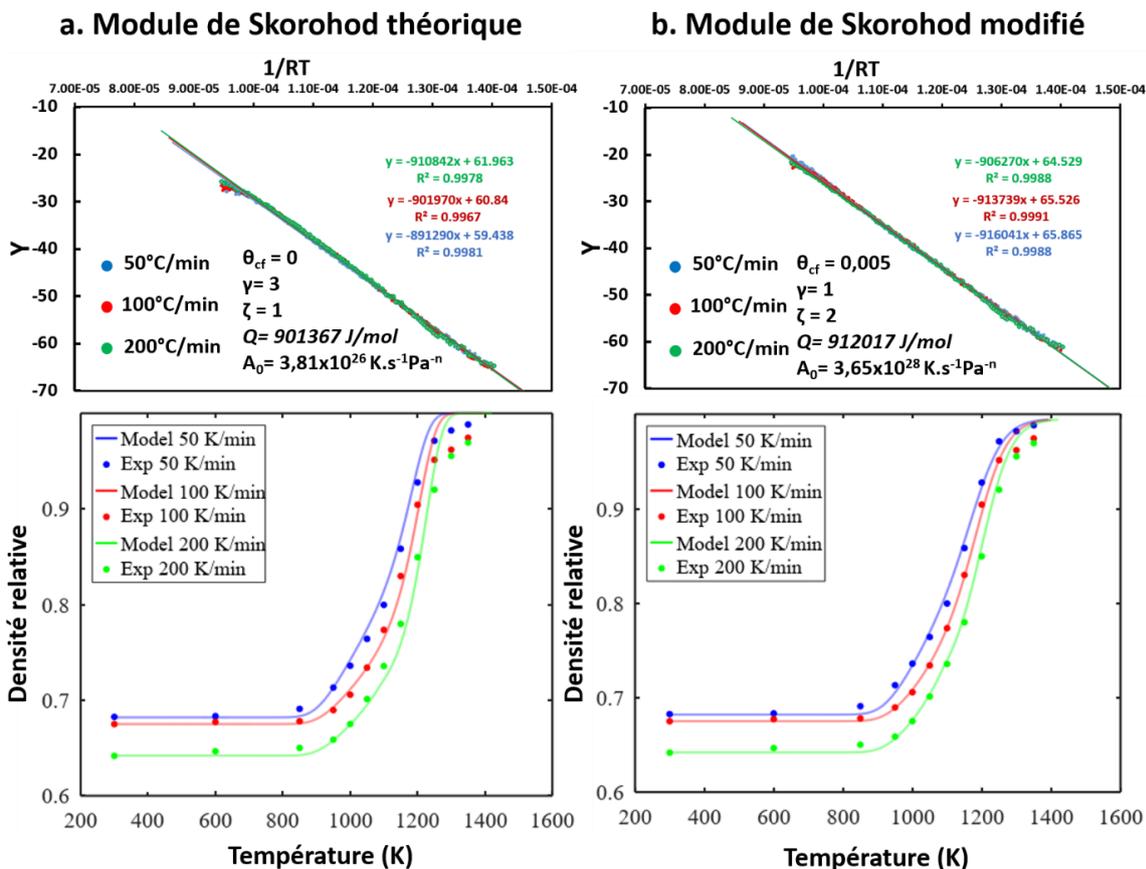


Figure 62: Régression linéaire du modèle de frittage SPS de Ti-6Al-4V et comparaison entre la simulation et les données expérimentales de frittage SPS de Ti-6Al-4V avec (a) les modules de Skorohod théoriques et (b) les modules de Skorohod modifiés.

III.3.5. Conclusion intermédiaire

Cette partie porte sur l'étude du comportement de frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) du Ti-6Al-4V, par différentes analyses et expérimentations. Les paramètres matériaux nécessaires à la construction d'un modèle de frittage basé sur le modèle de Skorohod-Olevsky du Ti-6Al-4V ont été déterminés à l'aide d'une méthode d'analyse de régression et d'expériences SPS à différentes vitesses de chauffage et différentes pressions. L'analyse de la sensibilité au stress a révélé une évolution mécanistique avec la température, passant de mécanismes basés sur les dislocations à basse température à des mécanismes de plus en plus dominés par la diffusion à haute température. Cette transition a un impact important sur le comportement de frittage et implique une valeur plus élevée de l'énergie d'activation apparente.

Les exposants des modules de cisaillement et de compression théoriques de Skorohod ont été ajustés afin d'obtenir une simulation la plus proche possible des données expérimentales. Le modèle, ainsi déterminé, reproduit les courbes de frittages du Ti-6Al-4V. Il est désormais temps de l'appliquer au cas d'essais DEFORMINT et de comparer ses prédictions avec des essais expérimentaux.

III.4. Application du modèle de frittages à des essais DEFORMINT

III.4.1. Introduction

Dans cette partie, le modèle de simulation précédemment déterminé est testé. Tout d'abord, des pièces à formes complexes (cône et aube de turbine) sont produites par la méthode DEFORMINT. Lors de ces essais, la PU et la PS sont constituées de Ti-6Al-4V pour assurer un champ de frittage homogène pendant le frittage. Ces pièces sont étudiées pour identifier les défauts qu'elles pourraient présenter. Ensuite, des simulations du frittage de ces pièces sont effectuées afin d'étudier dans quelles mesures le modèle permet la prédiction de ces défauts.

III.4.2. Conditions expérimentales

Dans cette application, les deux formes complexes produites sont un simple cône et une aube de turbine. La méthode utilisée pour fritter ces pièces est expliquée dans la partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Un rappel de la configuration SPS est disponible en Figure 63.a. Les objets virtuels 3D des interfaces sont présentés sur la Figure 63.b et ceux de l'aube et du cône sont présentés dans la Figure 63.c. Les parois minces sur les côtés des interfaces du cône sont nécessaires pour son impression 3D par stéréolithographie. Sur l'interface de l'aube, plusieurs parois ont été ajoutées dans les zones sacrificielles pour faciliter l'éjection post-SPS de l'aube de turbine. Étant donné que la PS et la PU sont les mêmes, la seule source potentielle d'erreurs de forme sont les anomalies causées par l'interface, les gradients thermiques et le frottement éventuel entre les pièces. Or, l'interface multiple poudre/feuille/matrice du SPS présente un frottement très limité (Charles Manière, Durand, & Estournès, 2016). La température des assemblages a été augmentée à 600°C à 25°C/min sous une contrainte uniaxiale de 7 MPa (déliantage partiel de l'interface), puis jusqu'à 1030°C à 50°C/min sous une contrainte de 50 MPa (frittage) (Figure 63.d). L'échantillon a ensuite été refroidi en utilisant les circuits de refroidissement du SPS sous une contrainte de 7 MPa dans un mode qui ne permet pas la mesure de la température pendant le refroidissement. Les simulations de frittage en 3D ont été réalisées à l'aide de COMSOL Multiphysics 5.0.

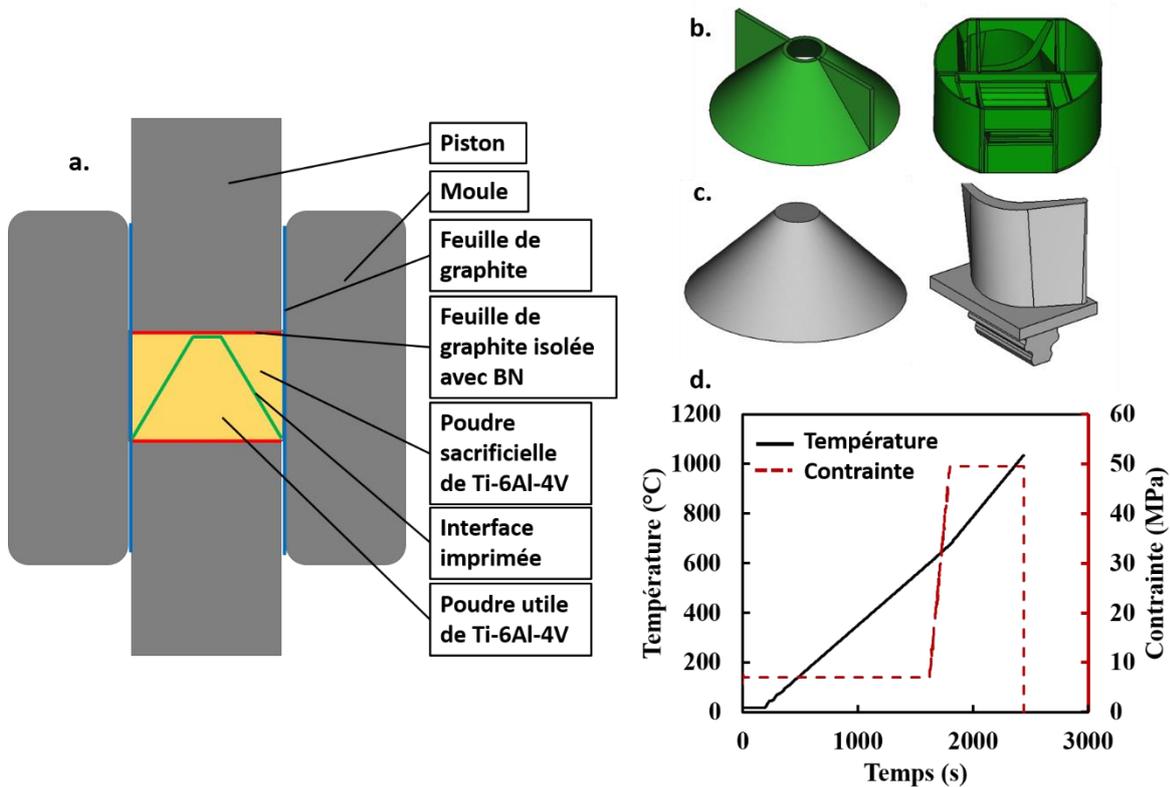


Figure 63: a. Schéma de la méthode DEFORMINT, cas de la forme conique b. Interface déformable imprimée en 3D utilisée dans cette étude c. Formes correspondantes ciblées d. Cycle thermique et mécanique subi par l'es assemblages

III.4.3. Cas du cône

La Figure 64.a présente une numérisation 3D du cône après frittage et éjection, révélant plusieurs défauts de forme. Dans la zone sous la paroi mince imprimée en 3D, il y a un affaissement du cône. Cela suggère que l'interface est légèrement plus résistante au frittage que la poudre. De plus, les côtés du cône sont légèrement courbés au lieu d'être droits. Le cône a été coupé et attaqué chimiquement pour révéler sa microstructure, comme présenté dans la Figure 64.b. La microstructure du cône est entièrement aciculaire $\alpha+\beta$, excepté sur ses bords. Un effet de peau semble apparaître près de la surface du cône qui est en contact avec l'interface pendant le frittage. Une couche de 20 μm apparaît et présente une phase α . Ce phénomène est probablement dû à une contamination de surface par du carbone (élément alpha-gène) provoquant l'apparition de cette couche de « α case ». La dureté Vickers a été mesurée de la bordure vers le cœur de l'échantillon pour révéler d'éventuels gradients de propriétés mécaniques (voir Figure 64.c). Malheureusement, la couche de surface de 20 μm était trop fine et trop proche du bord du cône pour mesurer sa dureté. La dureté ne semble pas varier avec la distance depuis le bord de l'échantillon. Le cône présente une dureté

stable de 379 ± 14 HV, ce qui est cohérent avec sa microstructure (Ayodele et al., 2019; Singh et al., 2021; Yan et al., 2020).

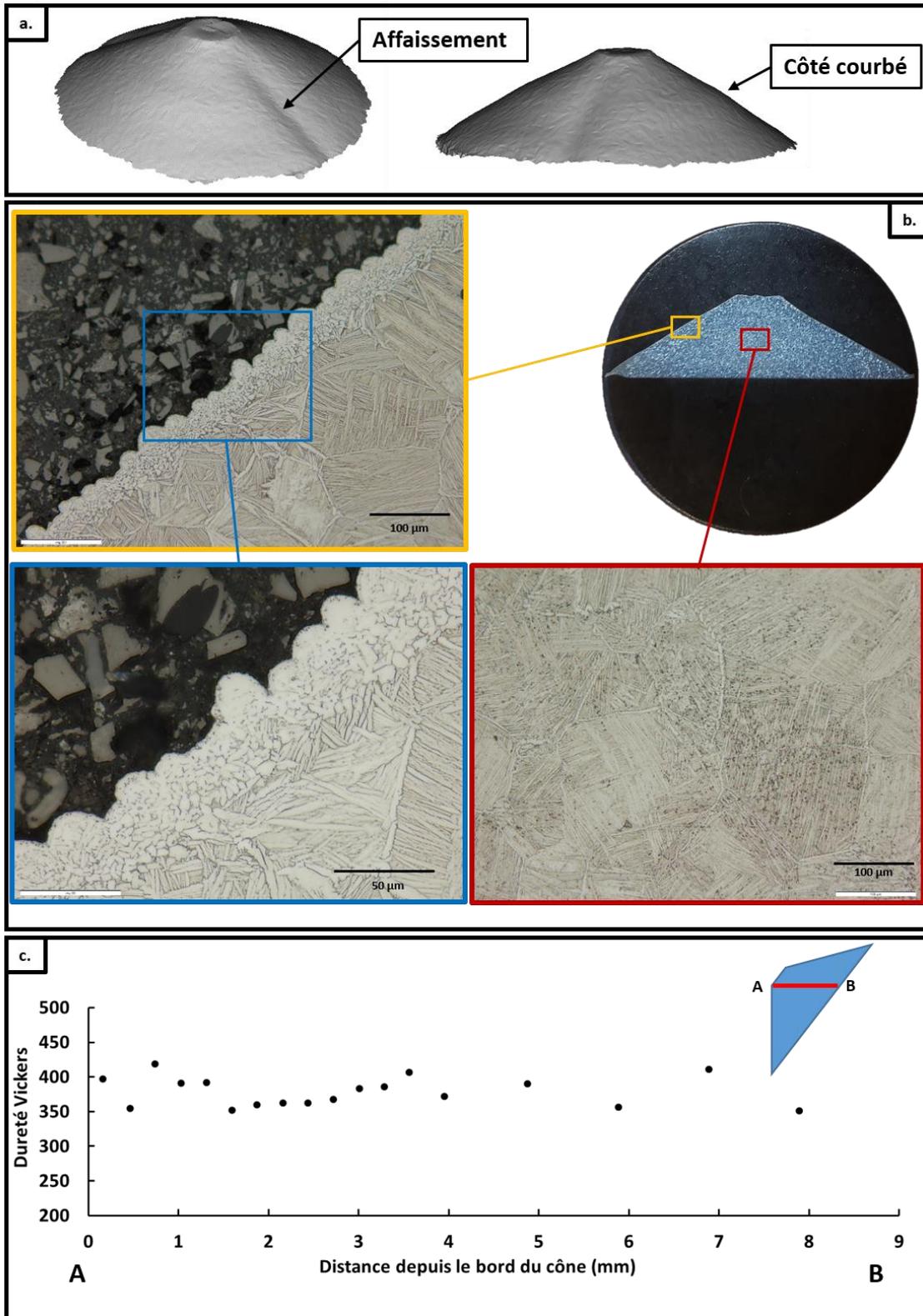


Figure 64: a. Scan 3D du cône après frittage et éjection. b. Cône coupé avec une microstructure $\alpha+\beta$ entièrement aciculaire au cœur et un effet de peau de grains α équiaxes sur le bord. c. Dureté Vickers mesurée du bord au cœur de l'échantillon sous 0.5KgF.

Afin d'étudier la possible présence de pollution ou de gradients de composition chimique, des analyses SEM-EDS ont été réalisées. La Figure 65.a montre une image SEM du cône où l'effet de peau est visible. Une analyse EDS a été réalisée le long de la flèche rouge. Les résultats sont présentés dans la Figure 65.b. Nous pouvons comparer qualitativement la composition de la peau à celle du cœur. Cette analyse montre que la zone de peau est plus riche en carbone que le cœur (Figure 65.b). La concentration des autres éléments ne change pas de manière significative. Cette analyse semble confirmer l'hypothèse d'une couche d' α case due à une contamination de surface par du carbone.

La Figure 65.c'est une autre photographie SEM du bord du cône. Les différences microstructurales entre la peau et le cœur sont toujours visibles, mais l'image révèle une autre peau plus fine de quelques microns sur le bord extrême du cône. Une autre analyse EDS (EDSmap) a été réalisée dans une zone similaire pour détecter les différences de concentration des éléments présentés dans la Figure 65.d. Cette analyse révèle que la fine peau (en contact avec l'interface) est plus riche en aluminium que le cœur du cône.

Rq: L'analyse EDS Figure 65.d est issue d'un autre cône que celui présenté dans cette partie, mais produit dans des conditions similaires. Elle ne sert qu'à illustrer la haute teneur en aluminium de la fine peau. Cet autre cône sera analysé dans le Chapitre IV.

Étant donné que l'interface de la résine d'alumine se dégrade en une interface graphite/alumine au cours du processus, cette interface peut être la source de carbone expliquant la phase d' α case. Le contact avec l'alumine semble être à l'origine de la phase riche en aluminium de quelques microns. Ces résultats indiquent une pollution chimique de l'interface vers l'échantillon sur une courte distance depuis la surface. Cependant, cette pollution de l'interface est très limitée et se limite à une peau de 20 μm .

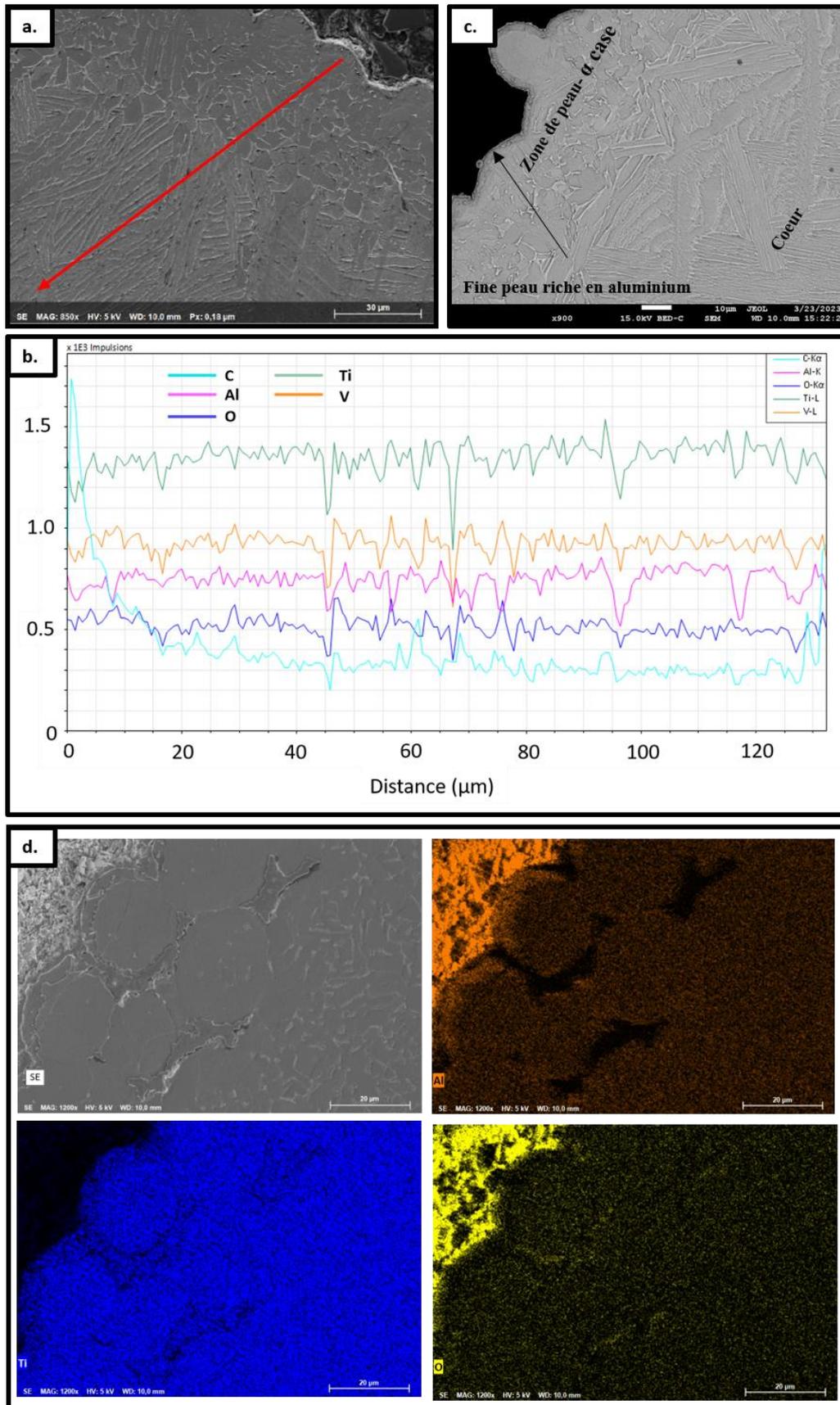


Figure 65: Analyses MEB du cône de Ti-6Al-4V fritté avec SPS : a. Zone d'analyse de la composition le long de la flèche rouge. c. Analyse de la composition : la concentration en carbone est plus élevée sur les 20µm sous la surface du cône. b. Image de la surface du cône : présence d'une fine peau sous la surface du cône. d. Analyse chimique d'un autre échantillon similaire : la seconde phase est plus concentrée en aluminium.

III.4.4. Cas de l'aube de turbine

La Figure 66.a montre les images de la turbine frittée, révélant plusieurs défauts de forme. Une partie de la voilure près des parois verticales est aplanie, et à sa base, la voilure semble subir un amincissement. De plus, le plateau est légèrement courbé. À la surface de l'aube, des lignes courbes formant une légère rugosité sont visibles. Ces lignes correspondent à l'état de surface de l'interface imprimée en 3D. Chaque ligne est une couche polymérisée (50 μm) pendant la stéréolithographie. Cette rugosité est transmise de l'interface à l'aube pendant le frittage. Sur le profil de l'aube de turbine coupée (Figure 66.b), la forme de la voilure est plus visible. En effet, la voilure subit une contraction à sa base et à son sommet.

Sur la Figure 66.c, la microstructure de l'aube est révélée par attaque chimique. L'aube présente une microstructure aciculaire $\alpha+\beta$, tout comme l'échantillon du cône. L'effet de peau détecté précédemment est également visible sur les bords de l'aube. Étant donné que l'interface du cône et de l'aube est imprimée avec la même résine, l'aube est également soumise à une pollution de surface résultant du contact avec l'interface.

La dureté Vickers a été mesurée sur la section de l'aube. La Figure 66.d montre la dureté mesurée en différents points de la section de l'aube. Elle présente une dureté homogène de 387 ± 14 HV, ce qui est cohérent avec la dureté du cône et sa microstructure (Ayodele et al., 2019; Singh et al., 2021; Yan et al., 2020)..

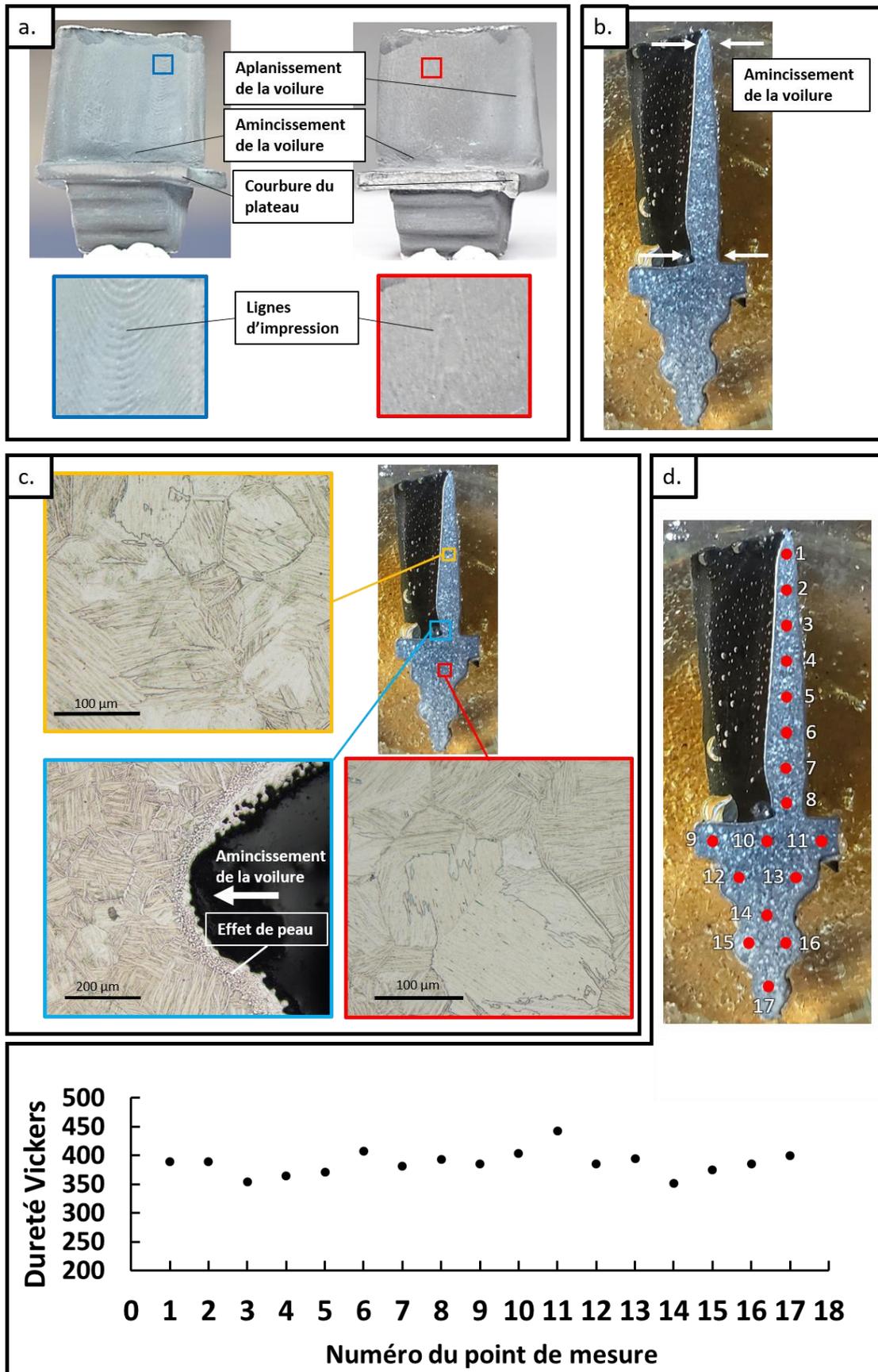


Figure 66 : a. Photos de l'aube de turbine frittée b. Photo de l'aube de turbine coupée c. Métallographie de l'aube de turbine coupée d. Mesure de la dureté Vickers sur la section de l'aube

III.4.5. Simulation du frittage du cône

Le processus de densification par SPS de l'assemblage de poudre conique a été simulé pour estimer virtuellement les déformations de l'interface sur la forme conique observée dans la réalité (Figure 67.a). En raison de la symétrie de la forme, la simulation a été réalisée sur un quart de l'assemblage pour accélérer le temps de calcul (Figure 67.b). L'évolution simulée de la densité relative pendant le cycle est présentée dans la Figure 67.c. Elle montre le retrait de la poudre d'alliage de titane et de l'interface imprimée en 3D. L'interface imprimée en 3D a été modélisée avec une densité relative initiale de 0,75. Pour simuler une interface avec une résistance au frittage plus élevée que la poudre avec une stabilité informatique élevée, la même propriété que la poudre a été sélectionnée et une énergie d'activation plus élevée a été choisie pour obtenir la même magnitude de déformations observées expérimentalement. L'énergie d'activation étalonnée est de 940 kJ/mol. Dans le cas du cône, les mêmes déformations de l'interface peuvent être clairement observées à la phase finale. Le cône simulé montre la dépression sous les parois de l'interface et la forme légèrement courbée de ses côtés, voir Figure 67.a. et c.

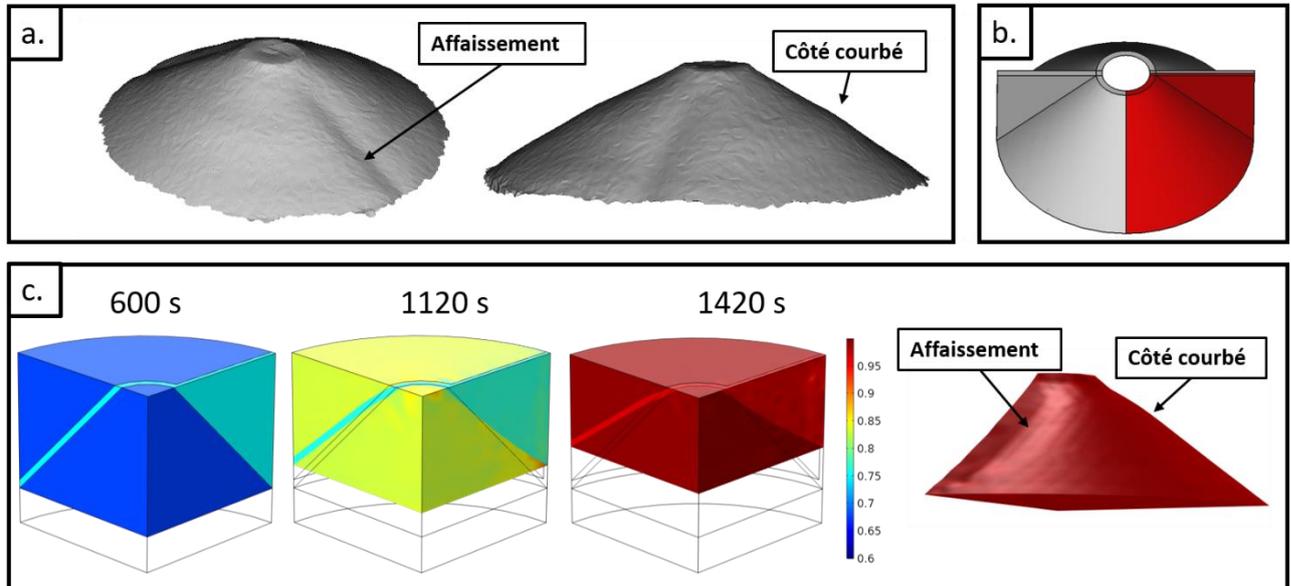


Figure 67: a. Scan 3D de la forme du cône b. Schéma d'e la partie de la pièce qui a été simulée (en rouge) en raison de la symétrie de la forme c. Résultat de la simulation de frittage du quart de l'assemblage conique de poudre, avec à droite, la forme finale du quart de cône en rouge.

III.4.6. Simulation du frittage de l'aube de turbine

La même simulation de densification SPS a été réalisée pour l'assemblage de poudre de l'aube de turbine. La Figure 68.a montre la densification simulée au fil du temps. Sur la Figure 68.b, la comparaison entre l'aube produite expérimentalement et l'aube simulée montre que la simulation parvient à prédire l'aplatissement de la voilure et la courbure du plateau. La section expérimentale de l'aube et la section simulée de l'assemblage de poudre sont représentées sur la Figure 68.c. Les distorsions de l'interface visibles dans la section simulée de l'assemblage de poudre expliquent le retrait du sommet et de la base de la voilure. Ces comparaisons entre les pales produites expérimentalement et simulées illustrent que le modèle de simulation développé permet d'identifier les défauts de forme pour le frittage de formes complexes. Comme pour le cas du cône, les déformations de l'aube de turbine peuvent être expliquées par un comportement plus « rigide » de l'interface.

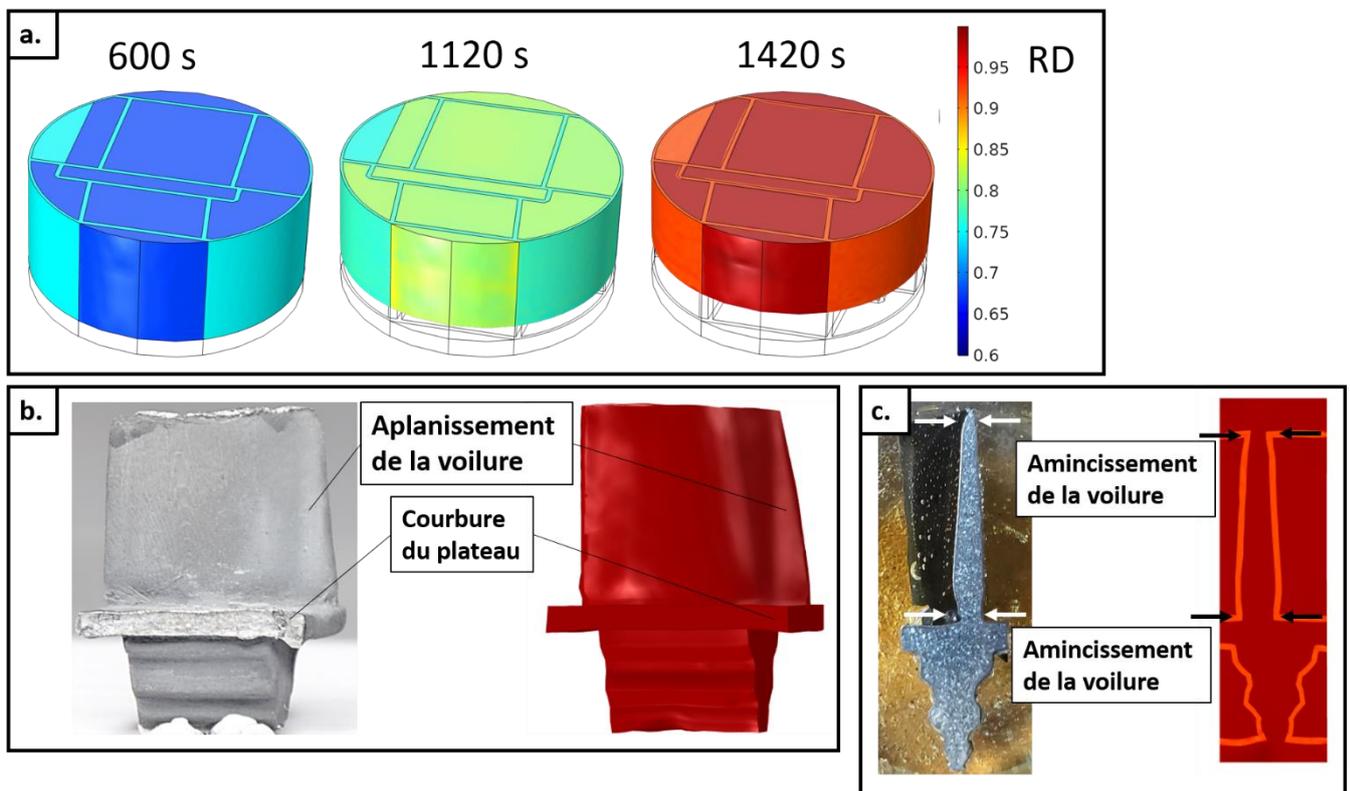


Figure 68: a. Résultat de la simulation du frittage de l'assemblage de l'aube. b. Image de l'aube produite expérimentalement et de l'aube simulée pour la comparaison des défauts de forme. c. Image de la section de l'aube produite expérimentalement et de la section de l'aube simulée pour la comparaison des défauts de forme.

III.4.7. Conclusion intermédiaire

Une fois le modèle de frittage établi, il a été utilisé pour simuler les défauts présents lors du Spark Plasma Sintering (SPS) de formes complexes. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations a permis de reproduire avec succès les distorsions observées sur la forme conique et l'aube de turbine. L'analyse de la structure conique a révélé une microstructure aciculaire entièrement dense et homogène, ainsi qu'une couche de « α case » de 20 μm près de l'interface et une deuxième couche mince riche en aluminium en contact avec l'interface. L'aube frittée présentait une microstructure similaire et des effets de contamination de surface similaires, probablement dus à la dégradation de l'interface.

Cette étude démontre la faisabilité de la production de formes complexes à l'aide de la technologie SPS. La combinaison de la stéréolithographie 3D avec des interfaces céramiques imprimées chargées et un post-traitement SPS facilite grandement le prototypage rapide d'objets métalliques utilisant la méthode des interfaces. Les principaux défauts de la forme semblent être dus à l'interface (graphite/alumine) ayant un comportement plus « rigide » que la poudre de Ti-6Al-4V.

III.5. Conclusion du chapitre

Dans la première partie de ce chapitre, le modèle électrothermique de Manière et al. (Charles Manière, Durand, et al., 2017b) de l'outillage SPS a été adapté pour correspondre à nos configurations expérimentales. En effet, ce modèle considère une feuille de papier laminée entre le moule et les pistons. Or, le laminage de cette feuille a un impact important sur le champ thermique de l'outillage. Il diminue le contact entre le moule, la feuille et les pistons ce qui a pour effet d'augmenter significativement l'hétérogénéité thermique de l'outillage SPS. Dans les essais SPS de cette thèse, la feuille de graphite n'est pas laminée. En s'appuyant sur des essais expérimentaux, des facteurs correctifs ont été appliqués sur la résistivité thermique et électrique ($F_{CT} = 0,1$ et $F_{ce} = 0,5$) de l'interface concernée. Ces facteurs ont permis d'obtenir un modèle électrothermique étalonné sur nos conditions expérimentales. Avec ce modèle étalonné, il a été possible de simuler la température d'échantillon d'essais SPS à partir de température mesurée dans le moule.

Ces essais avaient pour but la détermination des paramètres de frittage du Ti-6Al-4V dont la température de l'échantillon est un facteur important. Ceux-ci, grâce à une méthode de régression linéaire, permettent de déterminer l'énergie d'activation Q et le paramètre A_0 . Cependant cette détermination nécessite la valeur de l'exposant de la sensibilité aux contraintes « n » du matériau. Le n est un indicateur des mécanismes qui gouvernent le frittage sous-charge, et pour certains matériaux dont le Ti-6Al-4V fait partie, il évolue avec la température. Plusieurs essais isothermes à palier de pression ont permis de déterminer cette valeur de n à différentes températures. En s'appuyant sur ces valeurs, un modèle d'évolution du n du Ti-6Al-4V en fonction de la température a été établi. Une fois le n obtenu, les valeurs de Q et A_0 ont été identifiées. Le modèle ainsi obtenu était acceptable et correspondait aux courbes de frittage du Ti-6Al-4V, mais un dernier étalonnage des paramètres des modules Skorohod a permis d'améliorer le modèle et de la faire correspondre parfaitement aux données expérimentales.

Dans la troisième partie de ce chapitre, ce modèle a été mis à l'épreuve. Des essais DEFORMINT de cône et d'aube de turbine ont été réalisés. Les pièces ainsi produites présentent des défauts de forme. Le cône a subi un affaissement sous certaines parois de son interface et est légèrement bombé. Des amincissements apparaissent sur la voilure de l'aube et son plateau est légèrement courbé. Des simulations du frittage de ces assemblages ont été réalisées avec le modèle précédemment construit. Ces simulations ont identifié les défauts de formes présents sur les pièces expérimentales, démontrant l'efficacité du modèle de frittage du Ti-6Al-4V à prédire des défauts de formes dans le cas d'essais DEFORMINT.

L'analyse microscopique optique et électronique a révélé la présence de pollution au carbone et à l'aluminium sur les surfaces des pièces en contact avec l'interface. Ces éléments proviennent probablement de la pyrolyse de l'interface pendant le frittage. Les défauts de forme et de pollution peuvent avoir un impact important sur l'utilisation de la pièce, mais n'empêche pas sa production. Donc malgré, ces défauts, ces essais démontrent la faisabilité de la méthode DEFORMINT couplée à la SLA pour produire des pièces fines et à formes complexes par SPS.

**Chapitre IV. Élaboration de poudres
sacrificielles : Tests SPS et simulations
du procédé « DEFORMINT »**

IV.1. Introduction

Le chapitre précédent a démontré la faisabilité de la production de pièces en Ti-6Al-4V de formes complexes par la méthode DEFORMINT. Cependant, dans ces essais, la poudre sacrificielle était identique à la poudre utile. Comme abordé dans la partie **I.3**, cette approche limite fortement l'accessibilité économique de la méthode. L'utilisation de poudre de Ti-6Al-4V onéreuse comme poudre sacrificielle entraîne une perte importante de cet alliage à haute valeur ajoutée. L'identification de poudres à bas prix pouvant remplacer le Ti-6Al-4V en tant que poudre sacrificielle représente donc un intérêt économique significatif.

Ce chapitre est consacré à l'étude de ces autres poudres sacrificielles pour la production d'aubes et de cônes par la méthode DEFORMINT. Au cours du travail de thèse, deux mélanges de poudres ont été identifiés comme remplaçant fonctionnel du Ti-6Al-4V pour la partie sacrificielle. L'identification de ces deux mélanges ne sera pas présentée dans ce manuscrit car la divulgation de cette identification révélerait trop d'informations confidentielles sur la composition de ces deux poudres qui font l'objet du dépôt de deux brevets. Cependant, le **Chapitre II - Technique expérimentale** présente la méthode d'identification de ces poudres. En outre, sans révéler les poudres de bases qui seront cités par des références A,B,C... le principe de choix de ces mélanges, l'importance des granulométries et des cycles de pression/température seront parfaitement communiqués. L'objectif étant d'avoir un mélange de poudres peu onéreux et reproduisant parfaitement la courbes de frittage du Ti-6Al-4V.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du comportement en SPS de ces poudres et à sa comparaison avec le Ti-6Al-4V. Dans la deuxième partie, les paramètres du modèle de frittage de ces poudres seront déterminés. Comme dans le chapitre précédent, des simulations d'essais DEFORMINT sont réalisées par un simulation à 3 matériaux (Ti-6Al-4V, interface et sacrificiel), et l'identification des paramètres de frittage SPS des sacrificiels sera menée. La troisième partie présente les essais et simulations de production des cônes (cas de formes épaisses) et des aubes de turbines (cas de formes très complexes et très fines).

IV.2. Présentations des poudres sacrificielles

IV.2.1. Généralités

Afin de préserver la confidentialité concernant la composition des poudres sacrificielles, elles seront désignées respectivement comme poudre X et poudre Y. La poudre X est constituée d'un mélange entre une poudre céramique appelée composant A et une poudre métallique appelée composant B. La poudre Y, quant à elle, est composée de deux poudres céramiques, le composant A et le composant C. La poudre A est présente dans la composition des deux mélanges de poudres sacrificielles étudiées, car sa température de frittage est proche de celle du Ti-6Al-4V (Figure 69.a), ce qui la rend particulièrement intéressante.

Cependant, le composant A ne peut pas être utilisé seul en tant que poudre sacrificielle, car il entraîne l'apparition d'une phase liquide lors du processus de frittage. Cette phase liquide s'échappe de l'assemblage sous l'effet de la pression et adhère fortement à l'outillage en graphite du SPS. L'assemblage se retrouve alors solidement fixé à l'outillage, rendant son extraction extrêmement difficile sans endommager le moule et les pistons, ce qui n'est pas acceptable pour une poudre sacrificielle. De plus, le composant A subit un changement de phase lors du frittage, ce qui provoque une augmentation du volume de la poudre, pouvant conduire à l'explosion du moule en graphite.

Afin d'éviter ces phénomènes indésirables, il est nécessaire de mélanger un autre composant avec le composant A, de manière à limiter la quantité de phase liquide et l'augmentation de volume.

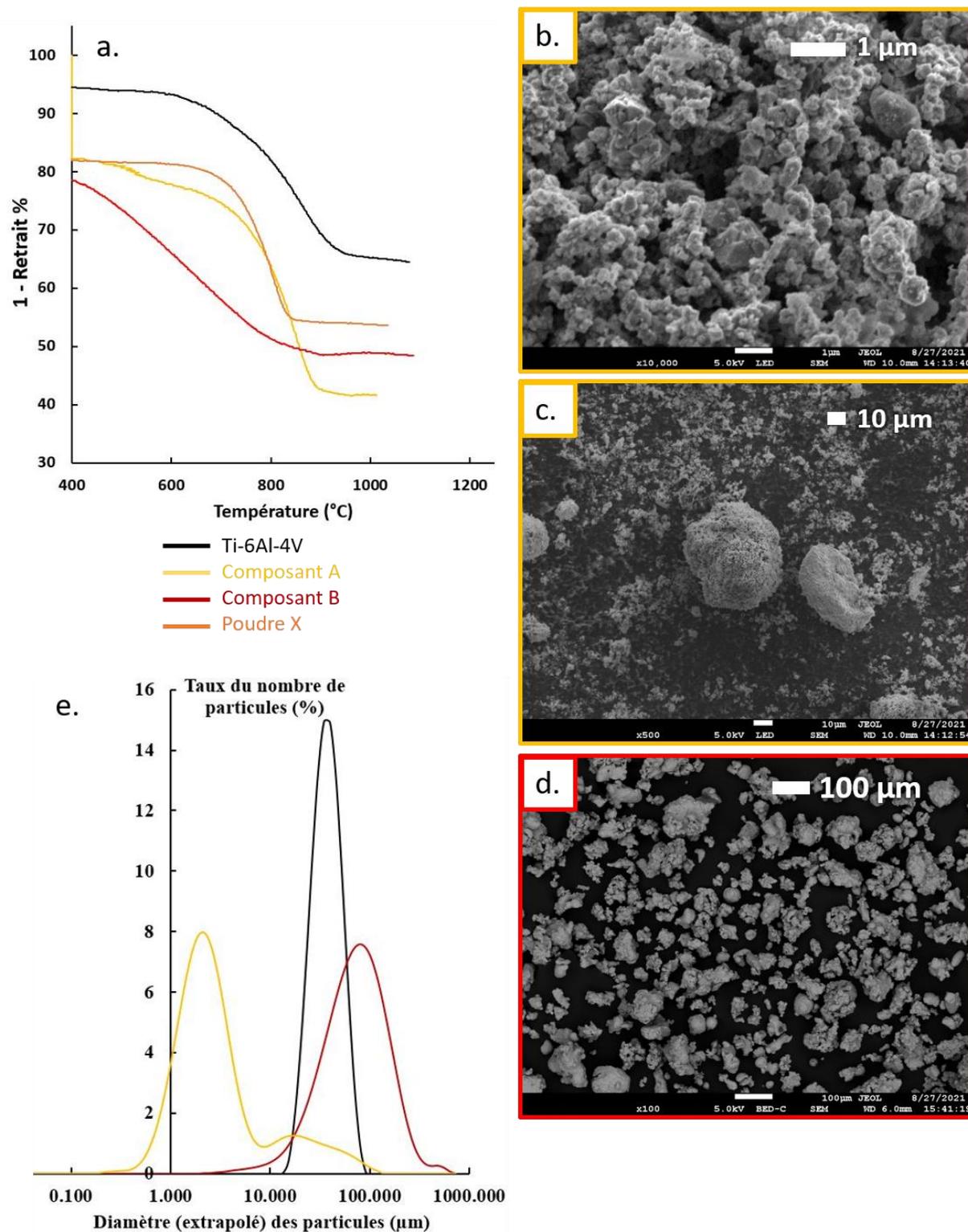


Figure 69: (a) Courbes de retrait SPS du Ti-6Al-4V, des composants A et B et de la poudre X. (b) Image MEB de particules du composant A x10 000. (c) Image MEB de particules du composant A x500. (d) Image MEB de particules du composant B x100. (e) Granulométrie des composants A, B et C et du Ti-6Al-4V.

Sur la Figure 69.a, on peut observer 1-retrait des composants A (en jaune) et B (en rouge). La courbe orange correspond à la poudre X, qui est le mélange du composant A et du composant B. Le comportement recherché pour la poudre sacrificielle (poudre

X) et d'avoir une courbe de retrait en % très proche de celle du Ti-6Al-4V. Les gammes de températures, d'amplitude de compression à froid (ligne verticale en début de courbe) et de frittage SPS à chaud doivent être le plus proches possibles du Ti-6Al-4V pour être un bon matériau sacrificiel qui n'engendre pas de distorsions sur la pièce. Comme l'illustre le graphique, malgré l'ajout du composant B, la poudre X conserve la température de frittage du composant A, à l'exception d'un léger retard en début de frittage. La compaction à froid de la poudre X est similaire à celle de son composant A. Cependant comparé au Ti-6Al-4V, la compaction à froid a une très forte amplitude ce qui indique une faible compacité initiale de la poudre X. Ce type de comportement n'est pas recherché car une trop grande différence de compression à froid entre la PU et PS peut engendrer de fortes distorsions de la forme complexe. Étant donné que la granulométrie du composant A est généralement plus fine que celle du composant B (Figure 69.b, d et e), une plus grande compacité de la poudre X était attendue par effet de mélange (mécanisme expliqué dans **II.2.3.c Mélange de poudre**). Toutefois, comme le montre la Figure 69.c, les particules du composant A semblent avoir tendance à faire des agglomérats peu denses, ce qui peut empêcher une augmentation de la compacité du mélange. La Figure 69.a montre également que la poudre X présente un retrait total inférieur à celui des composants A et B par effet de mélange, mais il est toujours supérieur à celui du Ti-6Al-4V ce qui est désiré. L'ajout du composant B au composant A pour former la poudre X permet de conserver les températures de frittage du composant A tout en limitant les comportements indésirables du composant A à haute température, tels que l'apparition de phase liquide et l'augmentation de volume. Cependant, la compacité de la poudre X est bien inférieure à celle du Ti-6Al-4V, ce qui engendre trop de compression à froid et peut entraîner des déformations de la pièce lors des essais DEFORMINT. Une méthode de manipulation du cycle SPS permet de compenser cette faible compacité (**voir II.2.3.c Mélange de poudre**).

La stratégie pour la réalisation de la poudre Y est similaire. Le composant C permet également de pallier les comportements thermiques indésirables du composant A. De plus, il présente des propriétés différentes de celles du composant B. Tout d'abord, le composant C a une granulométrie beaucoup plus fine que celle du composant A et B (Figure 70.b et c). Deuxièmement, le composant C est une céramique ayant une masse volumique bien inférieure à celle du composant B. Bien que ces propriétés

n'aient pas beaucoup d'importance dans le cadre des travaux réalisés dans cette thèse, elles présentent un intérêt certain pour de futurs travaux éventuels. En remplaçant le composant B par le composant C, la poudre Y devient plus facile à mettre en suspension, ce qui est intéressant pour des applications de fabrication additive (notamment par robocasting). Avoir la possibilité d'imprimer en 3D des pièces en poudre sacrificielle permettrait d'imprimer directement la partie sacrificielle de l'assemblage en contre-forme de la partie utile, évitant ainsi l'utilisation d'interfaces pour les essais DEFORMINT. Cette possibilité est l'une des raisons qui rendent le composant C intéressant.

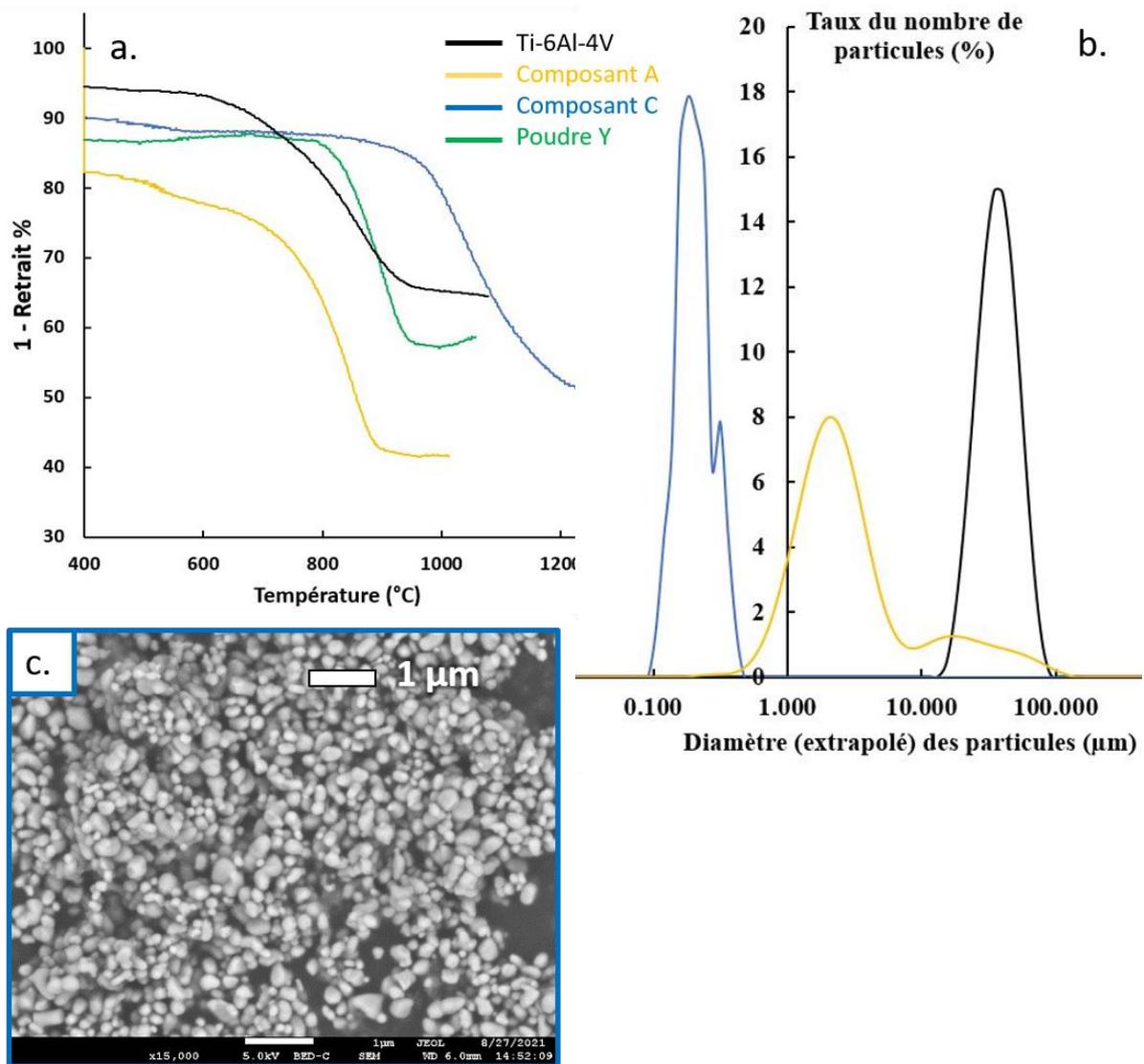


Figure 70: (a) Courbes de retrait SPS du Ti-6Al-4V, des composants A et C et de la poudre Y. (b) Granulométrie des composants A et C et du Ti-6Al-4V. (c) Image MEB de particules du composant C x15000.

La Figure 70.a présente le retrait (1-retrait) de la poudre Y, du Ti-6Al-4V, ainsi que des composants A et C. La granulométrie fine du composant C permet d'augmenter la

compacité de la poudre Y par rapport à celle du composant A (voir **II.2.3.c Mélange de poudre**). De plus, le composant C augmente la température de frittage de la poudre Y, bien qu'elle reste très proche de celle du Ti-6Al-4V. Vers 950°C, le retrait de la poudre Y diminue, indiquant un gonflement de la poudre Y à haute température. Ce gonflement n'est pas visible sur les courbes de retrait des composants A et C. Ce phénomène sera expliqué en détail plus tard dans ce chapitre.

Malgré le fait qu'une grande compacité soit recherchée lors de la confection des poudres sacrificielles, les poudres X et Y conservent une compacité plus faible que la poudre de Ti-6Al-4V. Il est possible de modifier la méthode de mélange et le cycle SPS pour compenser cette différence.

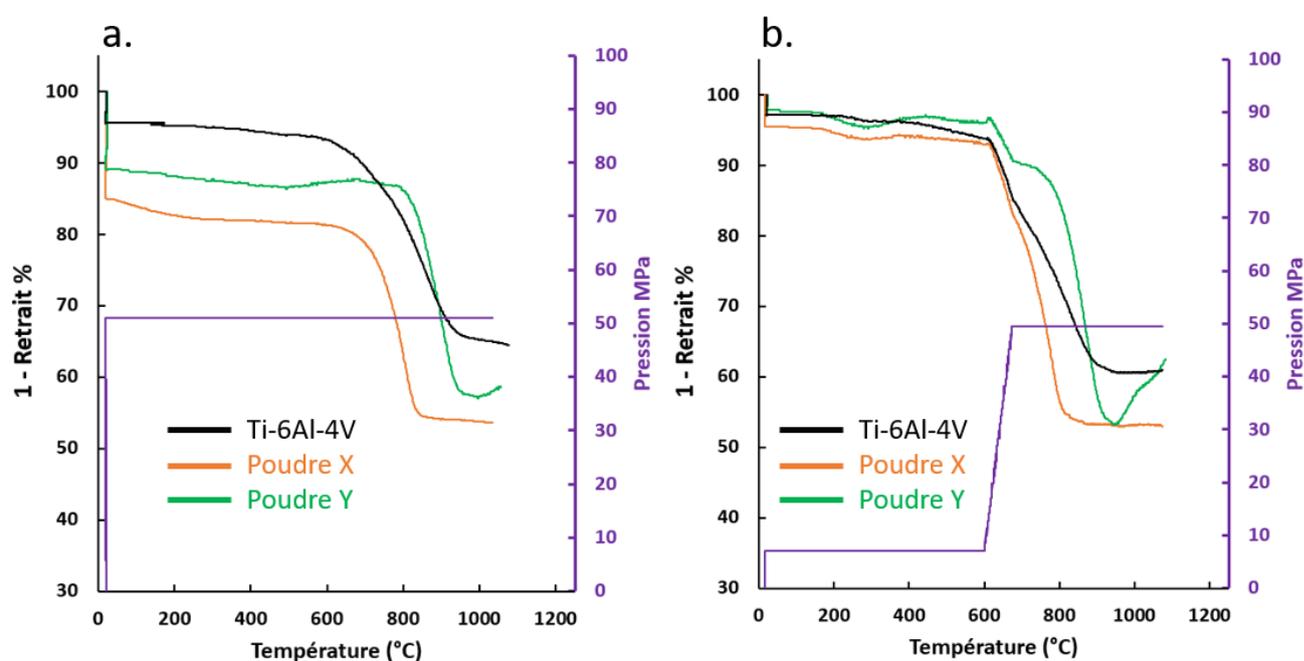


Figure 71: Courbe de retrait SPS (1-retrait) des poudres X, Y et de Ti-6Al-4V avec une application de la pression (a) dès le début du cycle (b) à 600°C.

La Figure 71 montre les différences de retrait SPS des poudres X et, Y et de Ti-6Al-4V lorsque la pression est appliquée dès le début du cycle SPS (Figure 71.a) et lorsqu'elle est appliquée à 600°C (Figure 71.b). Pour ces courbes les mélanges ont été complétés par une mise en suspension permettant de favoriser une plus grande compacité de départ et de diminuer la compression à froid. Cependant, comme on peut le voir en Figure 71.a la compaction à froid reste encore trop importante pour les deux poudres. Appliquer la contrainte à 600°C permet de décaler une partie du retrait de la compaction à froid aux hautes températures de frittage (de la PU et de la PS).

Ainsi le retrait de la PU correspond au retrait de la PS lors du SPS de manière plus rapprochée. A ce stade, les courbes de retrait des PS sont suffisamment proches pour être satisfaisantes imiter le comportement du Ti-6Al-4V.

IV.2.2. **Le gonflement**

Comme mentionné précédemment, il a été observé que la poudre Y présente un gonflement à partir de 950°C lors des essais SPS (Figure 72.a). Ce phénomène a également été constaté lors de mesures de dilatation thermique réalisées par analyse thermogravimétrique (Figure 72.b). Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer la dilatation thermique en raison de ce gonflement.

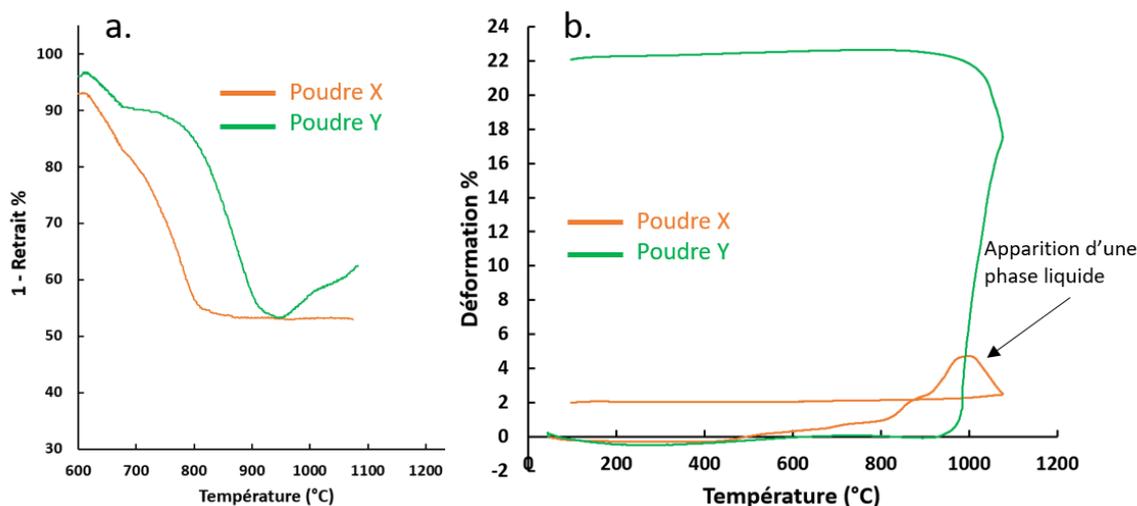


Figure 72: (a) Courbe de retrait (1-retrait) SPS de la poudre Y. (b) Courbe de dilatométrie TMA d'échantillon de poudre X et Y densifiés au SPS préalablement.

La dilatométrie ATM (analyse thermomécanique 'TMA anglais') illustre clairement le gonflement des deux poudres avec l'augmentation de la température (voir Figure 72.b). Pour la poudre X, le gonflement débute autour de 500°C et est interrompu par l'apparition d'une phase liquide vers 1000°C. Après avoir atteint une température de 1080°C et refroidi à température ambiante, la hauteur de l'échantillon de poudre X a augmenté d'environ 2%. Ce gonflement est négligeable par rapport à celui de la poudre Y, qui atteint 22%. C'est pourquoi seul le gonflement de la poudre Y est visible sur la courbe de retrait SPS. Le gonflement de la poudre Y se manifeste plus tardivement, à partir de 950°C.

Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur des échantillons de poudre X et Y densifiés par SPS. Dans les deux cas, la présence de

bulles dans les échantillons a été constatée (Figure 73). Cette apparition de bulles peut expliquer le gonflement des matériaux sacrificiels et est due à un dégazage à haute température.

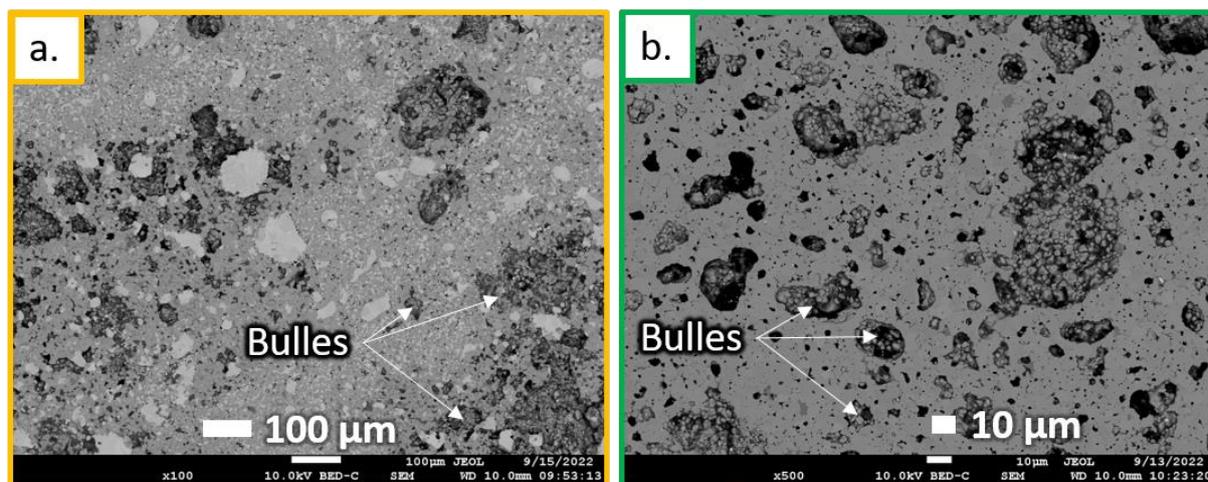


Figure 73 : Images MEB d'échantillon de poudres sacrificielles densifiées au SPS (a) Poudre X (b) Poudre Y.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur des échantillons de poudres sacrificielles, certains ayant été densifiés et d'autres non, dans le but d'identifier d'éventuelles évolutions de phase pendant le frittage SPS. Ces analyses ont révélé que des réactions chimiques entre les composants des poudres se produisaient pendant le processus, libérant du gaz. Pour la poudre Y, la réaction se produit entre 700 et 800°C. Cependant, le gonflement n'est visible qu'à partir de 950°C. Il est possible qu'il faille attendre cette température pour que la pression de gaz soit suffisamment élevée et que le matériau se déforme sous l'effet des 'bulles'.

Malheureusement, les résultats des analyses DRX ne peuvent pas être divulgués dans ce manuscrit, car ils révéleraient la composition des poudres sacrificielles.

Les réactions chimiques diffèrent pour les poudres X et Y. La poudre Y libère 2,5 fois plus de gaz que la poudre X, et l'apparition de phase liquide dans la poudre X permet de libérer les gaz piégés dans la matière. Ces deux raisons peuvent expliquer la grande différence de gonflement entre les deux poudres sacrificielles. Bien que les propriétés de fort gonflement de la poudre Y n'aient pas été recherchées lors de sa conception, elles présentent plusieurs avantages. Premièrement, lorsque la poudre Y densifiée est soumise à l'apparition de bulles et à la pression du gaz interne, elle a tendance à se fissurer dès que la pression du SPS est relâchée (Figure 74.a). Cela rend ce matériau sacrificiel très facilement destructible et facilite grandement

l'extraction de la partie utile de la partie sacrificielle lors des essais DEFORMINT. Deuxièmement, la poudre Y pourrait permettre, pour de futurs travaux et applications, de transformer un essai SPS ou un procédé de "hot pressing" en une configuration quasi-isostatique (Figure 74.b). Si la poudre sacrificielle entoure entièrement l'échantillon, le gonflement de la poudre pourrait exercer une pression constante et dans toutes les directions sur l'échantillon.

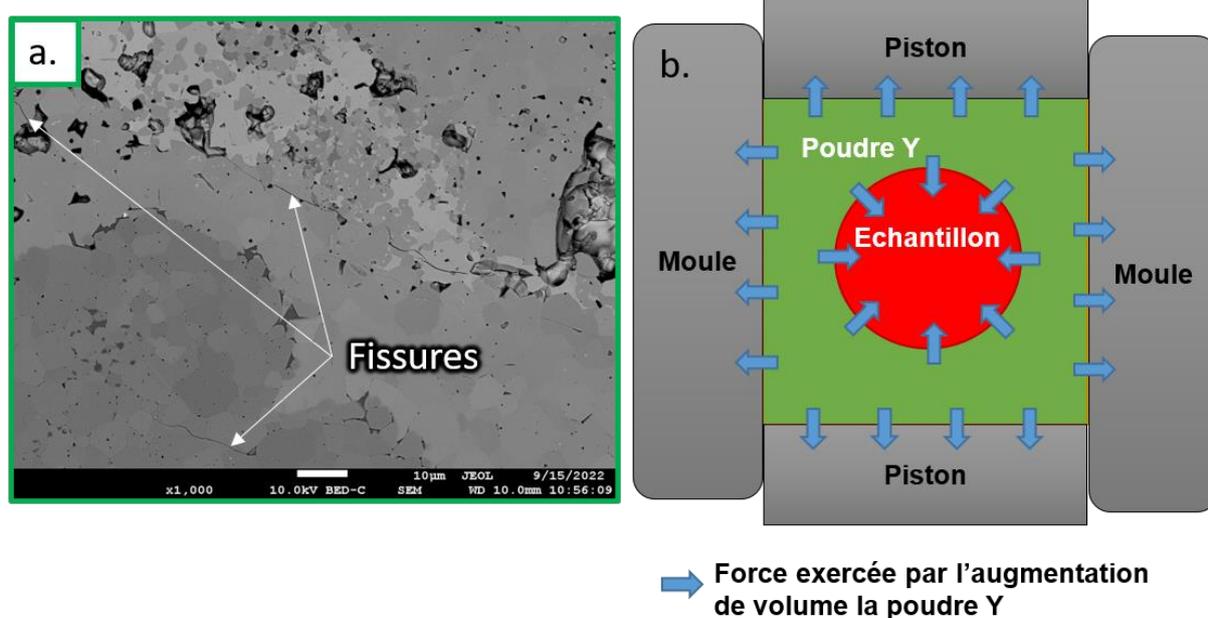


Figure 74: (a) Image MEB de poudre Y densifiée par SPS : présence de fissures (b) SPS ou "Hot pressing" en configuration quasi-isostatique grâce au gonflement de la poudre Y.

IV.3. Détermination du modèle de frittages des poudres X et Y

IV.3.1. Introduction

Dans cette partie, un modèle de frittage des poudres sacrificielles X et Y est établi en utilisant la même méthode que précédemment. Des essais isothermes à paliers de pression sont réalisés pour déterminer l'exposant de sensibilité à la contrainte "n", et une régression linéaire de l'expression analytique du frittage par SPS permet d'identifier l'énergie d'activation "Q" et le terme "A0". Cependant, une différence doit être prise en compte pour la poudre Y. Son importante capacité de gonflement est considérée dans son modèle de frittage en ajoutant le terme " $P_{\text{gonflement}}$ " dans l'expression analytique du frittage par SPS. Ce terme correspond à la pression interne du matériau qui est à l'origine du gonflement. Contrairement au chapitre précédent, un seul essai isotherme et un seul essai de frittage par poudre sont réalisés pour établir le modèle de frittage. L'étude de la densification du Ti-6Al-4V étant un paramètre central dans la méthode développée lors de cette thèse, son modèle est plus approfondi, ce qui n'est pas le cas pour les poudres sacrificielles. Comme précédemment, ces modèles de frittage seront ensuite utilisés en simulation par éléments finis pour détecter les défauts sur les pièces en Ti-6Al-4V produites par la méthode DEFORMINT avec l'utilisation de la poudre X ou Y comme poudre sacrificielle.

IV.3.2. Conditions expérimentales

Tous les essais ont été réalisés dans des moules graphites de diamètre 15 mm, et la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K positionné à 3 mm de la surface interne du moule. Pour les essais isothermes à paliers de pression, les échantillons ont subi deux "sauts" de pression d'une seconde, passant de 5 à 10 kN, puis de 10 à 15 kN. Les températures pour ces essais sont de 750°C et 830°C respectivement pour la poudre X et la poudre Y. Pour les essais de frittage, les échantillons de poudres sacrificielles ont été chauffés jusqu'à 1080°C à une vitesse de 50°C/min, sous une pression constante de 50 MPa. Comme précédemment, et pour toutes les expérimentations, les échantillons ont été isolés électriquement en déposant

du nitrure de bore sur la feuille de graphite entre les pistons et les échantillons. Toutes les modélisations analytiques de frittage ont été réalisées sur GNU Octave 5.1.0.

IV.3.3. **Détermination des paramètres de frittages**

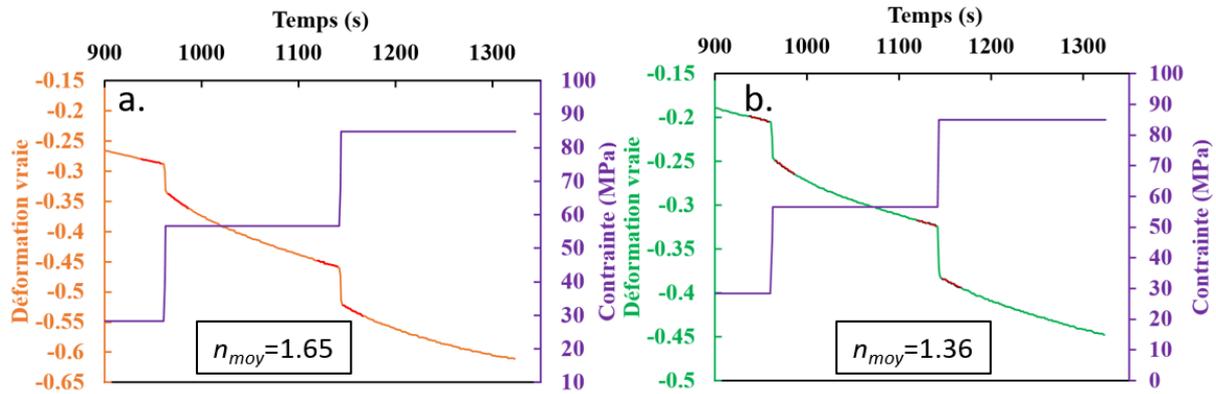


Figure 75: Essais SPS isotherme à palier de pressions pour (a) la poudre X à 750°C (b) la poudre Y à 830°C

La Figure 75 présente les courbes de déformation vraie et de contrainte appliquée pour l'essai isotherme à paliers réalisé sur les deux poudres sacrificielles. Les mesures de contrainte et de taux d'élimination de porosité avant et après chaque palier de pression permettent de déterminer l'exposant de sensibilité à la contrainte "n". Les parties rouges de la courbe de déformation correspondent aux sections utilisées pour calculer les taux d'élimination de porosité. Les valeurs moyennes de "n" obtenues à partir de cette expérience sont de 1,65 pour la poudre X et de 1,36 pour la poudre Y. Une valeur de "n" égale à 1 indique que les mécanismes de diffusion dominent, tandis qu'une valeur de 2 indique un glissement des joints de grains (Rahaman, 2007). La valeur de 1,65 suggère un mécanisme de glissement des joints de grains pour la poudre X, tandis que la valeur de 1,36 suggère des mécanismes de diffusion dominants pour la poudre Y. Cependant, il est important de noter qu'une combinaison spécifique et complexe de mécanismes ne peut être exclue. Néanmoins, cette plage de valeurs entre 1 et 2 est couramment observée en SPS (Langer et al., 2009; Charles Manière, Diatta, Couder, et al., 2023; Charles Manière, Diatta, Harnois, et al., 2023).

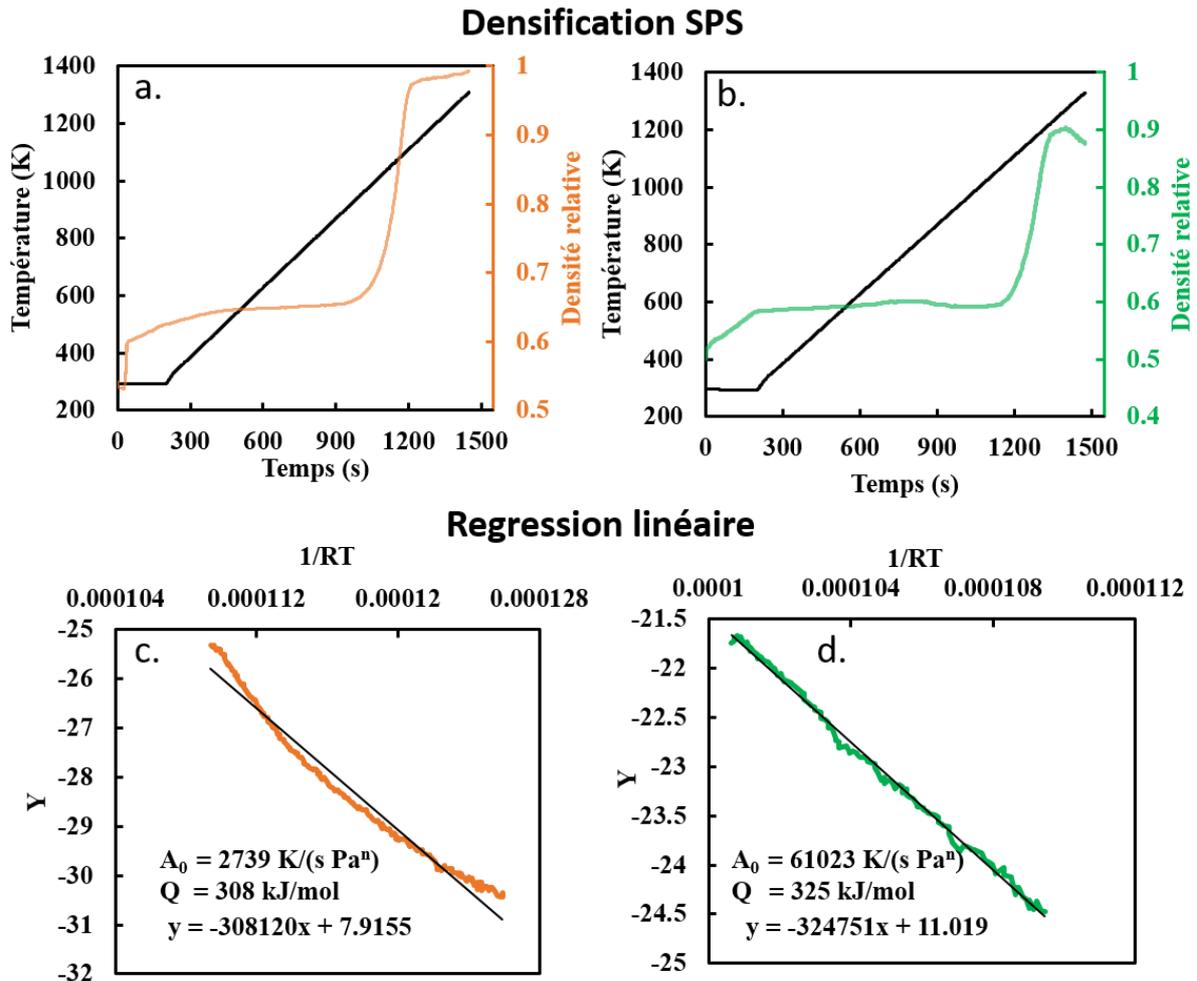


Figure 76: Données expérimentales de essais SPS utilisée pour l'identification des paramètres de frittage pour (a) la poudre X, (b) pour la poudre Y et la régression linéaire de l'expression analytique du SPS pour (c) la poudre X et (d) la poudre Y.

La Figure 76 présente les résultats expérimentaux de densification par SPS pour la poudre X (a) et la poudre Y (b). À partir de ces données, une linéarisation de l'équation analytique du SPS a été réalisée pour déterminer les valeurs de A_0 et Q pour chaque poudre. Les régressions linéaires permettent d'identifier les valeurs suivantes : pour la poudre X (c), Q est de 308 kJ/mol et A_0 est de 2739 K/(s.Paⁿ), tandis que pour la poudre Y (d), Q est de 325 kJ/mol et A_0 est de 61023 K/(s.Paⁿ). Avec les valeurs de n , A_0 et Q ainsi déterminées, les modèles de frittage SPS pour les poudres sacrificielles X sont presque complets. Cependant, il est encore nécessaire de calibrer les modules de Skorohod et de prendre en compte le phénomène de gonflement pour la poudre Y.

Afin de prendre en considération le gonflement dans le modèle de frittage, il convient d'ajouter le terme $P_{\text{gonflement}}$ (Pa) à l'équation de comportement de frittage de notre modèle (55). Ce terme correspond à la pression interne à l'origine du gonflement de la poudre.

$$\underline{\sigma} = \frac{1}{A\sigma_{eq}^{n-1}} \left(\varphi \underline{\dot{\epsilon}} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) \dot{\epsilon}_{\text{II}} \right) - P_{\text{gonflement}} \underline{\mathbb{1}} \quad (55)$$

L'équation analytique du SPS devient alors :

$$\dot{\epsilon}_z = \frac{\dot{\theta}}{(1-\theta)} = A_0 \frac{\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)}{T} \left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{\frac{-n-1}{2}} (1-\theta)^{\frac{1-n}{2}} (\sigma_z + P_{\text{gonflement}})^n \quad (56)$$

En isolant le $P_{\text{gonflement}}$ on obtient :

$$P_{\text{gonflement}} = \left(\frac{\dot{\theta}}{A \left(\psi + \frac{2}{3} \varphi \right)^{\frac{-n-1}{2}} (1-\theta)^{\frac{3-n}{2}}} \right)^{\frac{1}{n}} \text{sign}(\dot{\theta}) - \sigma_z \quad (57)$$

Avec pour rappel :

$$A = \frac{A_0}{T} e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (18)$$

La Figure 77 compare le $P_{\text{gonflement}}$ calculé grâce à l'équation (57) et un modèle mathématique sigmoïdal défini par l'équation (58) qui est plus facile à intégrer dans les modèles de frittage comme fonction dépendante de la température.

$$\text{Modèle "fitting" de } P_{\text{gonflement}} = \frac{53,5 \times 10^6}{1 + e^{(-0,1(T-1220))}} \quad (58)$$

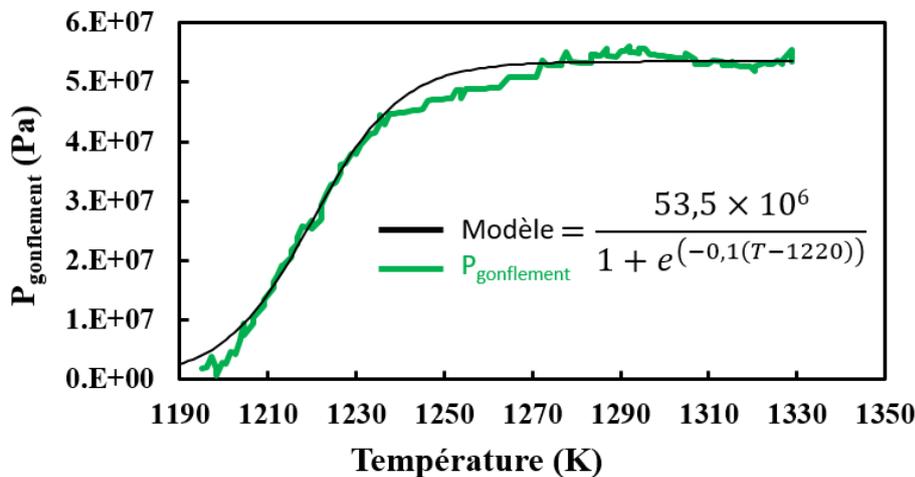


Figure 77: Comparaison entre le modèle de gonflement de la poudre Y et les données expérimentales.

La Figure 78 présente une comparaison entre le modèle de frittage obtenu après la détermination des paramètres de frittage et les données expérimentales de frittage pour la poudre X (a) et la poudre Y (b). Pour la poudre X, seule une valeur de θ_{cf} de 0,007, correspondant à la porosité minimale atteinte expérimentalement (en fin de cycle), a été ajoutée aux modules de Skorohod du modèle de frittage. En revanche, le modèle de frittage de la poudre Y utilise les modules théoriques de Skorohod sans ajustement supplémentaire. Malgré ce faible étalonnage des modules de Skorohod (par rapport au cas du Ti-6Al-4V), les modèles de frittage correspondent aux données expérimentales, ce qui démontre leurs efficacités.

Dans la Figure 78.b, l'importance de prendre en compte le gonflement (swelling) de la poudre Y est mise en évidence. Le "Modèle classique" (ligne noire), qui ne prend pas en compte le gonflement, suit les données expérimentales jusqu'à environ 1200K, où la cinétique de frittage est ralentie en raison du gonflement. Après cette température, les données expérimentales s'éloignent du "Modèle classique". En revanche, le "Modèle avec gonflement" (pointillés rouges), qui intègre le modèle de gonflement établi précédemment, suit parfaitement les données expérimentales.

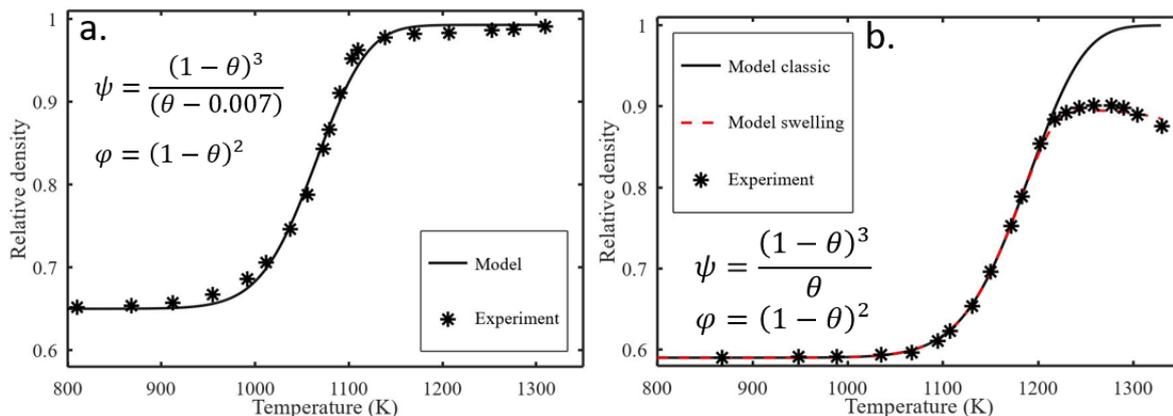


Figure 78: Comparaison entre le modèle de frittage et les données expérimentales de frittage SPS pour (a) la poudre X et (b) la poudre Y.

IV.3.4. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, le comportement de frittage SPS des poudres sacrificielles X et Y a été identifié et modélisé. La méthode utilisée pour établir ces modèles est la même que celle utilisée dans le cas du Ti-6Al-4V. Cependant, une autre approche a été nécessaire pour considérer le gonflement de la poudre Y dans le modèle de frittage. Pour cela, le terme de "P_{gonflement}" a été ajouté dans les équations du modèle de frittage.

Les données expérimentales ont permis d'identifier un modèle de gonflement qui a également été intégré au modèle de frittage. Les modèles obtenus offrent une prédiction fiable de la densification des poudres sacrificielles lors des essais SPS. Ils seront donc intégrés dans des simulations d'essais DEFORMINT utilisant les poudres X et Y comme poudres sacrificielles. Ces essais constituent l'un des sujets abordés dans la prochaine partie de ce chapitre.

IV.4. Utilisation des poudres X et Y comme poudres sacrificielles lors d'essais DEFORMINT : expérimentations et simulations

IV.4.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation des essais DEFORMINT visant à produire des cônes et des aubes en utilisant les poudres sacrificielles X et Y. Tout comme dans le Chapitre III, nous commencerons par présenter les essais expérimentaux, en analysant la forme produite et en étudiant la microstructure. Les éventuels défauts de forme et de microstructure identifiés seront ensuite comparés aux défauts détectés sur les pièces témoins du Chapitre III, pour lesquelles la PS était du Ti-6Al-4V. Si les défauts observés sont similaires à ceux du Chapitre III, cela indiquera que la poudre sacrificielle remplit correctement son rôle en remplaçant le Ti-6Al-4V en tant que PS.

Ensuite, nous présenterons les simulations de ces essais DEFORMINT réalisées à l'aide du modèle de frittage du Ti-6Al-4V ainsi que des poudres sacrificielles X et Y. Comme précédemment, l'objectif de ces simulations est d'évaluer dans quelle mesure les modèles permettent de prédire les défauts de forme et de microstructure.

IV.4.2. Conditions expérimentales

Ces expérimentations ont été réalisées dans les mêmes conditions que la production d'aubes et de cônes du Chapitre III afin de permettre une comparaison directe. Cependant, les poudres sacrificielles utilisées dans ces expériences sont les poudres X et Y, qui présentent un comportement différent (mais proche) de celui de la poudre de Ti-6Al-4V. Pour assurer un bon remplissage de l'assemblage, il est nécessaire de

mélanger ces poudres avec de l'eau afin de former une pâte plastique qui comblera efficacement toutes les irrégularités de forme de l'interface. Sans cela, des bulles d'air pourraient subsister dans l'assemblage.

L'assemblage ainsi préparé est ensuite laissé à l'air libre pendant au moins 12 heures afin de permettre le séchage de la poudre sacrificielle. Dans le Chapitre III, un seul cycle SPS a été utilisé pour la production des aubes et des cônes. Cependant, lors de l'utilisation des poudres X et Y, ce cycle ne peut pas être appliqué pour la production d'aubes de turbines. Cette particularité sera expliquée plus en détail ultérieurement dans ce chapitre. En revanche, les cônes suivent le même cycle que précédemment. Toutes les autres conditions expérimentales restent identiques à celles décrites dans le Chapitre III. Un rappel des conditions expérimentales est disponible sur la Figure 79.

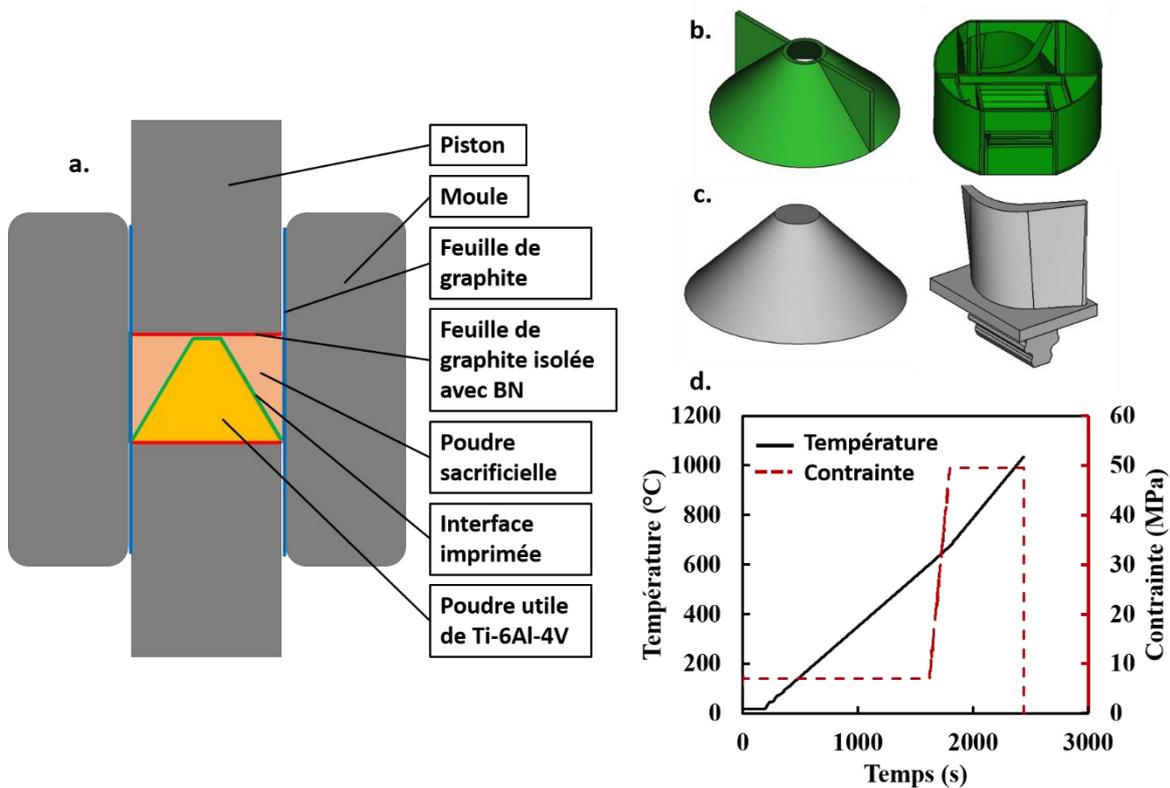


Figure 79: a. Schéma de la méthode DEFORMINT, cas de la forme conique b. Interface déformable imprimée en 3D utilisée dans cette étude c. Formes correspondantes ciblées d. Cycle thermique et mécanique subi par les cônes

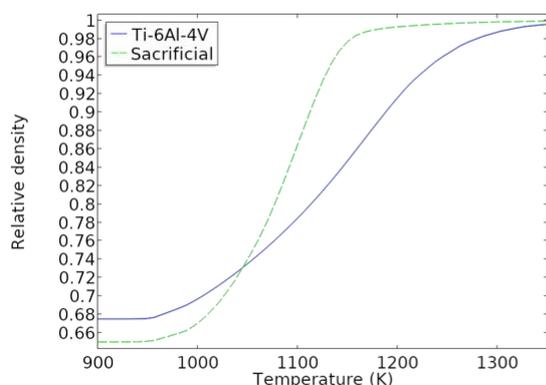
IV.4.3. Cas du cône : expérimentations et simulations

IV.4.3.a. Présentation des essais avec la poudre sacrificielle X

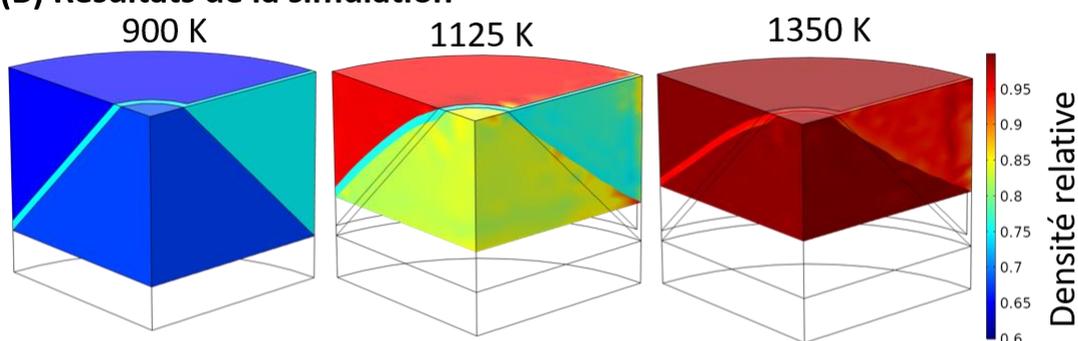
La Figure 80.a présente la densification simulée de la poudre sacrificielle X et de la poudre de Ti-6Al-4V. Les modèles de frittage appliqués à cette simulation sont les modèles de frittage établis dans le Chapitre III et Chapitre IV. La concordance des courbes de densification n'est pas parfaite (comme dans les expérimentations), cette différence de densification peut entraîner des déformations ou des contraintes internes. Étant donné que la densification ne commence pas avant 900 K (627 °C), la simulation commence à cette température. Par conséquent, la simulation débute après la mise en pression de 50 MPa expérimentale. Dans la Figure 80.b, la simulation de l'évolution de la densification de l'ensemble de poudre du cône est présentée. Même si la poudre sacrificielle fritte à une température légèrement plus basse que le Ti-6Al-4V, le cône atteint une densité relative élevée à la fin de la simulation. Au cours du frittage, deux défauts de forme semblent apparaître. Une dépression se forme sous la fine paroi de l'interface et le bord du cône est courbé. La Figure 80.c montre la forme simulée du cône et un scan 3D du cône expérimental. La forme expérimentale reproduit ces distorsions simulées. Ces défauts ont déjà été détectés dans le Chapitre III. Ils sont dus à la rigidité légèrement plus élevée de l'interface comparée aux poudres. Aucun autre défaut de forme n'est visible. Ce qui signifie que la poudre X ne génère pas de défauts de forme supplémentaires par rapport au Ti-6Al-4V en tant que poudre sacrificielle. La densité mesurée par la méthode d'Archimède du cône expérimental est de 98 %. La microstructure du cône expérimental a été contrôlée, les microstructures sont rapportées sur la Figure 80.d. Le cône présente une microstructure principalement composée de phase α globulaire et de quelques zones à microstructure aciculaire $\alpha + \beta$. La phase α globulaire apparaît par segmentation des aiguilles d'une microstructure aciculaire et nécessite à la fois une déformation du matériau et un traitement thermique dans le domaine α (température inférieure au transus β : 995 °C/1268 K). Plus la température du traitement thermique est élevée, moins le taux de déformations nécessaire est important. Cette microstructure est surprenante, car la température atteinte lors du cycle SPS est supérieure au transus β . Sur les bords du cône, une couche " α case" de 20 μm est visible en raison de la contamination au carbone. Un deuxième effet de peau sur l'extrême rebord du cône est également visible. Ces phénomènes ont déjà été détaillés dans le Chapitre III. La

dureté mesurée sur la section du cône est de 439 ± 5 HV. Cette dureté est supérieure à celle rapportée dans la communauté scientifique (Ayodele et al., 2019; Singh et al., 2021; Yan et al., 2020) (300-400HV).

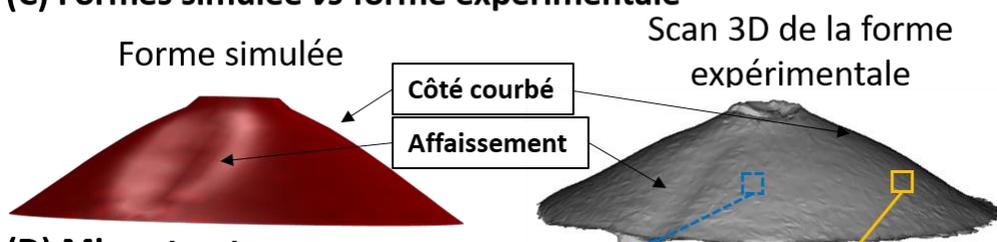
(A) Densification simulée des poudres



(B) Résultats de la simulation



(C) Formes simulée vs forme expérimentale



(D) Microstructures

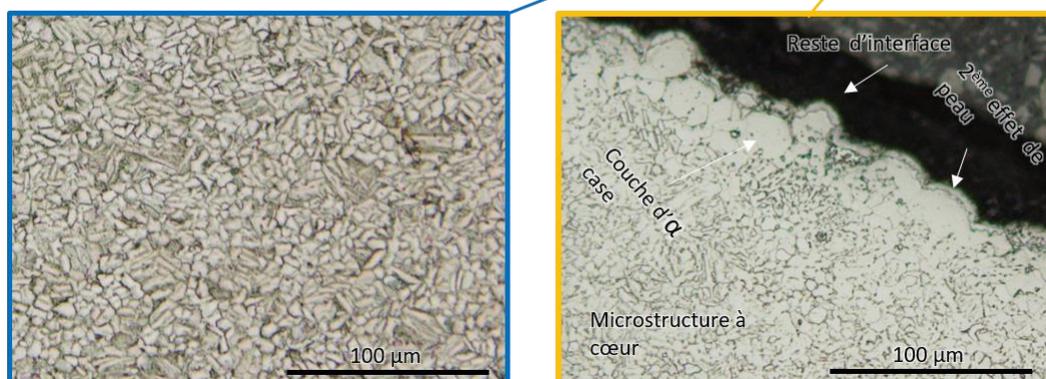
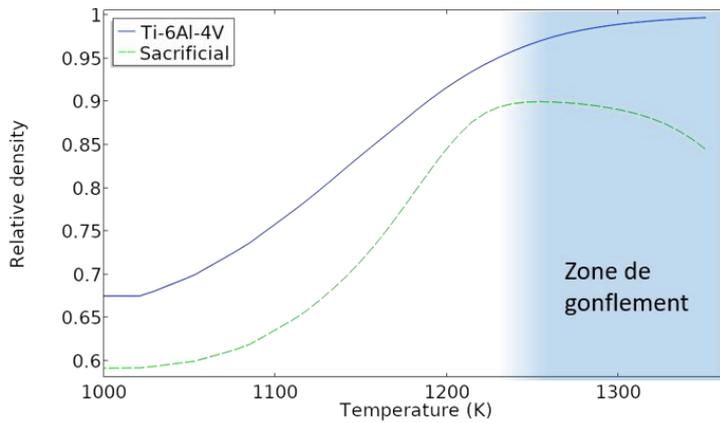


Figure 80: (a) Densification simulée des poudres sacrificielles et utile (b) Résultats de la simulation de la densification de l'assemblage. (c) Comparaison entre la forme simulée et un scan 3D de la forme expérimentale. (d) Microstructures du cône produit.

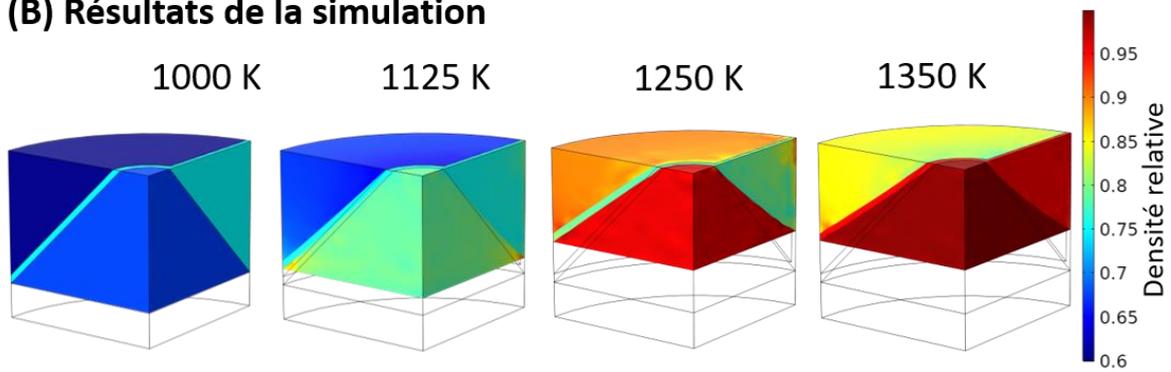
IV.4.3.b. *Présentation des essais avec la poudre sacrificielle Y*

La Figure 81.a présente la densification simulée appliquée à la simulation. Comme pour la poudre X, la concordance des courbes de densification n'est pas parfaite et la simulation commence à 1000K (727°C) pour les mêmes raisons que la poudre X. Cet écart de densification est susceptible d'engendrer des déformations et des contraintes internes, et il est accentué par le gonflement de la poudre Y. La simulation du frittage de l'assemblage du cône est présentée dans la Figure 81.b. Comme prévu, la partie sacrificielle frittée à une température légèrement plus élevée que le Ti-6Al-4V et atteint sa densité relative maximale vers 1250K. Au-dessus de 1250K, la densité relative de la poudre sacrificielle diminue en raison du gonflement. Cependant, cette différence de frittage entre les deux poudres n'empêche pas la partie cône en Ti-6Al-4V d'atteindre sa densité relative maximale à la fin du cycle, où une condition pseudo-isostatique se produit. À la fin du cycle, une dépression semble se former sous la fine paroi de l'interface du cône. Ces parois sont nécessaires pour l'impression 3D de l'interface. Dans la Figure 81.c, le cône simulé et un balayage 3D du cône expérimental sont rapportés. Sur les deux formes, la dépression est perceptible. Ce résultat indique que la simulation est capable de prédire les défauts de forme qui se produisent lors de l'expérimentation. Cependant, le côté courbé observé sur le cône du Chapitre III et celui produit en utilisant la poudre X ne sont pas visibles, ni sur le cône expérimental ni sur la simulation. Il est possible que le gonflement de la poudre Y ait empêché ou "corrigé" la courbure du cône en exerçant une contrainte de compression sur l'interface dirigée vers le centre du cône. La Figure 81.d montre la microstructure dans le cœur du cône et sur ses bords. La microstructure observée est identique à celle du cône produit avec la poudre X, ce qui est surprenant pour les mêmes raisons. La dureté mesurée est stable sur la section du cône et est de 438 ± 12 HV, ce qui est supérieur à la dureté rapportée dans la communauté scientifique (Ayodele et al., 2019; Singh et al., 2021; Yan et al., 2020) (300-400 HV). La densité relative du cône mesurée par la méthode d'Archimède est de 99,7 %. La microstructure sur les bords présente plusieurs différences par rapport à la microstructure du cœur. Premièrement, les deux effets de peau détaillés dans le Chapitre III sont également visibles. Ensuite, une troisième phase blanche entourée de noir semble apparaître entre les grains.

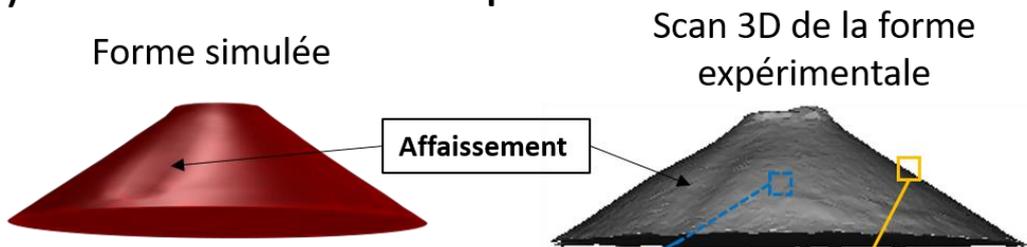
(A) Densification simulée des poudres



(B) Résultats de la simulation



(C) Formes simulée vs forme expérimentale



(D) Microstructures

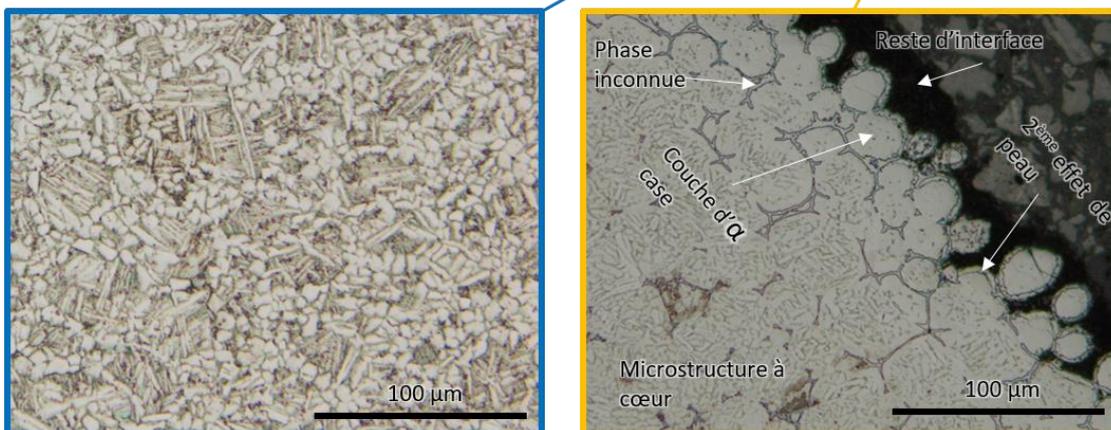


Figure 81: (a) Densification simulée des poudres sacrificielle et utile (b) Résultats de la simulation de la densification de l'assemblage. (c) Comparaison entre la forme simulée et un scan 3D de la forme expérimentale. (d) Microstructures du cône produit.

IV.4.3.c. *Commentaire sur la contamination*

La microstructure surprenante des cônes et leur dureté élevée indiquent une contamination en profondeur par des éléments α -gènes. Les éléments interstitiels tels que le carbone ou l'oxygène sont α -gènes, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation de la phase α , notamment en augmentant la température du transus β . Il est possible que la contamination en profondeur du cône ait augmenté la température du transus β . Par conséquent, la température maximale du cycle de 1350K (1080°C) n'a pas été suffisante pour dépasser les transus β , et le cône est resté dans le domaine α , ce qui a permis l'apparition de la phase α globulaire (voir I.3.3.b Cas du Ti-6Al-4V).

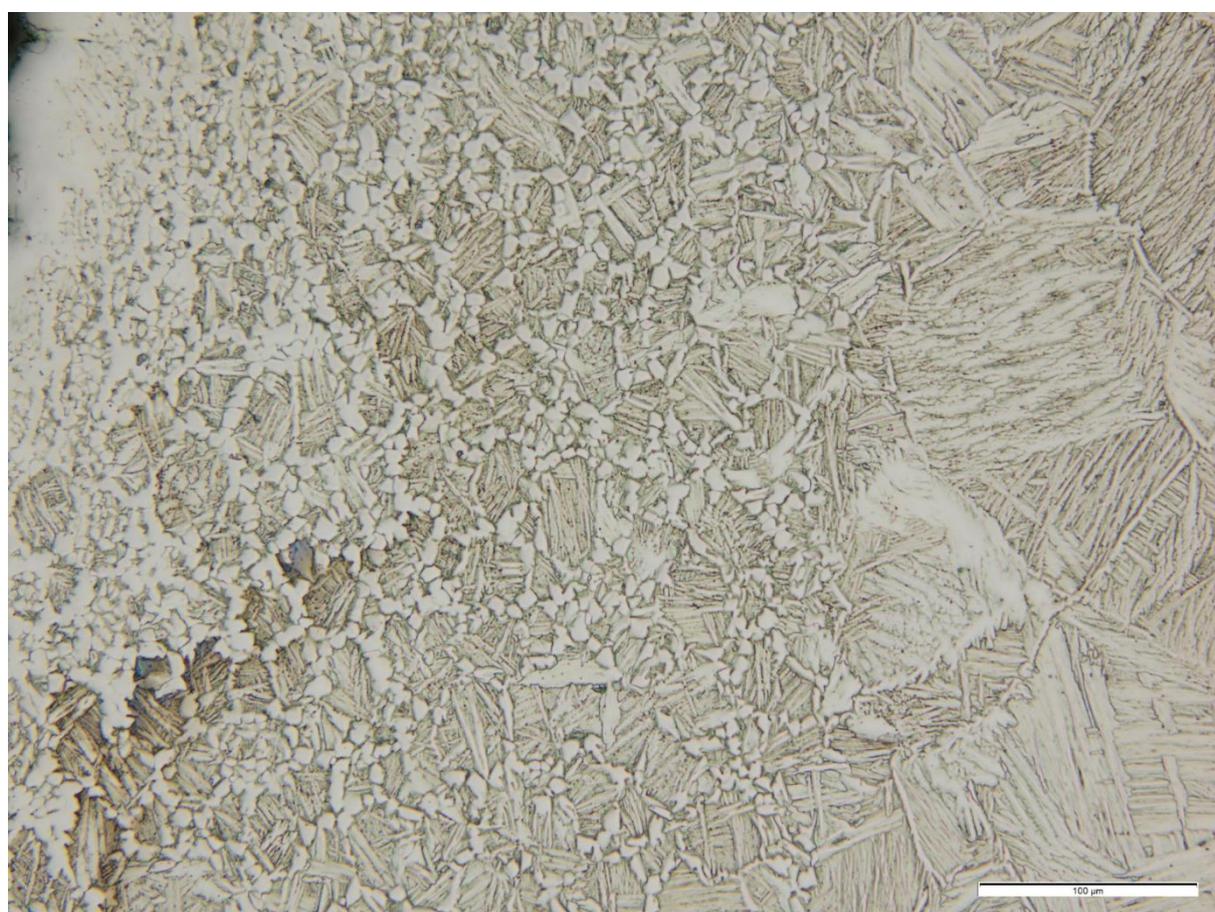


Figure 82: *Métallographie de l'aube du chapitre III produite avec du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle*

La Figure 82 présente une métallographie d'une aube produite avec de la poudre sacrificielle Ti-6Al-4V. À l'extrême bord de l'aube, une couche appelée " α case" est visible, suivie d'une microstructure mixte composée de phase α globulaire et de phase aciculaire $\alpha + \beta$. On observe un gradient dans cette microstructure mixte : plus la région se rapproche du cœur de la pièce, moins la quantité de phase α globulaire est élevée, jusqu'à ce que la microstructure devienne totalement aciculaire $\alpha + \beta$. Ce gradient de

quantité de phase α globulaire correspond probablement à un gradient de contamination par des éléments interstitiels. La Figure 82 met en évidence le fait que ce phénomène se produit également lors de l'utilisation de Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle. Cependant, il semble que l'utilisation des poudres X et Y en tant que poudre sacrificielle augmente la pénétration de la contamination dans la pièce.

Des analyses MEB-EDX ont été réalisées sur les cônes pour obtenir plus d'informations sur la nature chimique de cette contamination. La Figure 83 présente des images MEB des cônes produits avec la poudre X (a) et la poudre Y (b) en tant que poudre sacrificielle. Dans les deux cas, une phase sombre est détectée entre les anciennes particules de poudre Ti-6Al-4V. Cette phase sombre correspond à la phase blanche entourée de noir identifiée précédemment dans les images du microscope optique. Cette phase n'avait pas été détectée au microscope optique dans le cas du cône produit avec la poudre X comme poudre sacrificielle, mais son identification a été possible grâce à l'utilisation du MEB. Cette phase est fortement concentrée en titane et en carbone, il s'agit probablement de carbure de titane. Sa présence confirme une contamination au carbone sur les bords des cônes. Aucun élément provenant des composants des poudres X et Y n'a été détecté, ce qui indique que les poudres sacrificielles ne contaminent pas les cônes par diffusion de matière. L'interface semble assurer la séparation chimique entre l'unité de production et la poudre sacrificielle.

Cependant, l'interface pollue les cônes par diffusion d'aluminium et par carburation. Les poudres X et Y sont hydratées pour bien remplir l'assemblage. Sous l'effet de la température, il est possible que ces poudres se déshydratent, libérant de la vapeur d'eau. De plus, des réactions chimiques qui se produisent dans les poudres X et Y libèrent également des gaz. Ce nuage de gaz peut se charger en éléments polluants de l'interface et pénétrer jusqu'au cœur des cônes, contaminant ainsi la pièce par des éléments α -gènes. De plus, les gaz libérés par les réactions chimiques des deux poudres sacrificielles sont susceptibles de contenir eux-mêmes des éléments α -gènes interstitiels. Ce phénomène pourrait expliquer la présence surprenante de la phase α globulaire. Le bord du cône, étant la zone la plus proche de l'interface et des poudres sacrificielles, est particulièrement exposé à cette contamination, ce qui conduit à l'apparition de phases de carbures de titane dues à une forte concentration en carbone dans cette zone.

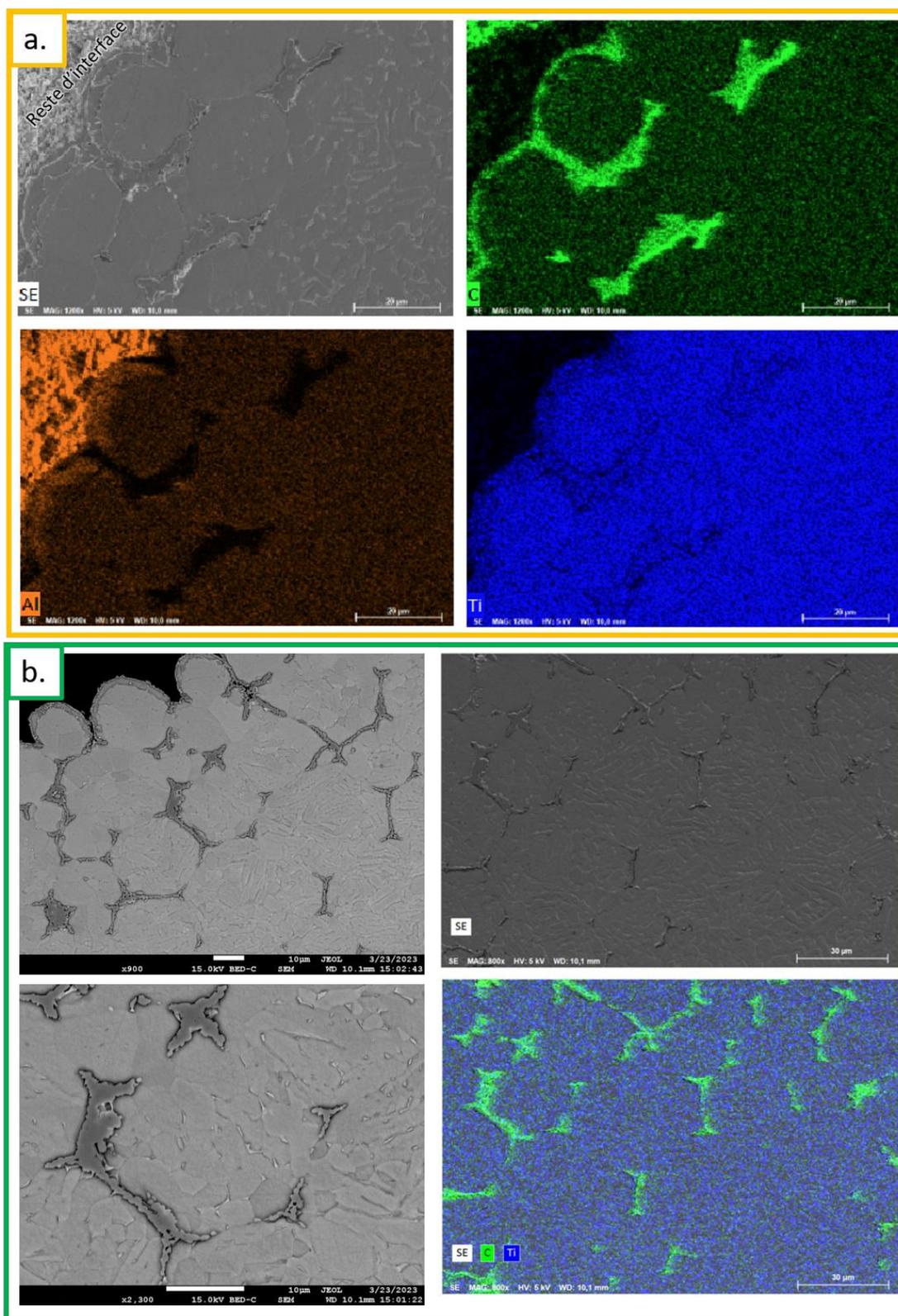


Figure 83: (a) Imagerie MEB du bord du cône produit avec la poudre X comme PS (b) Imagerie MEB du bord du cône produit avec la poudre Y comme PS

De plus les éléments interstitiels augmentent la dureté du métal ce qui peut expliquer la dureté élevée de l'alliage. Il est également probable que la méthode DEFORMINT

génère des contraintes résiduelles, en particulier lors de l'utilisation d'une poudre sacrificielle différente de la poudre utile. Les écarts de densification lors du frittage et les différentes contractions thermiques des deux poudres peuvent générer des contraintes internes significatives lors du refroidissement. Ces contraintes résiduelles peuvent également augmenter la dureté de l'alliage. Il est tout à fait possible que la haute dureté des cônes soit dus à un mélange de ces deux phénomènes.

IV.4.4. Cas des aubes de turbine : Expérimentations et simulations

IV.4.4.a. Commentaires sur les cycles SPS

Pour la production d'aubes de turbine en utilisant les poudres sacrificielles X et Y, l'utilisation du cycle habituel n'a pas été possible. L'aube est une forme très fine avec peu de matière et des angles saillants, ce qui la rend particulièrement fragile. Lors d'un essai DEFORMINT avec une poudre sacrificielle X ou Y, les différences de densification entre la PU et la PS engendrent des contraintes sur la forme. De plus, les différences de contraction thermique lors du refroidissement sont également susceptibles de provoquer des contraintes. Les premières aubes réalisées avec le cycle habituel se sont révélées brisées. Les cônes ont une forme beaucoup plus robuste, ce qui leur a permis de résister à ces contraintes. Il a donc été nécessaire de modifier le cycle pour les aubes afin de les produire sans brisures.

La Figure 84 est un tableau à double entrée faisant correspondre les aubes produites avec les différentes poudres sacrificielles et le cycle SPS qui leur a été appliqué. La première ligne correspond à ce qu'on appellera le « cycle 1 » (cycle habituel), la deuxième ligne correspond au « cycle 2 » et ainsi de suite. Le cycle 1 est le cycle jusqu'ici appliqué à toutes les formes complexes. L'assemblage est chauffé jusqu'à 600°C à une vitesse de 25°C/min sous une pression de 7 MPa pour dégrader l'interface lentement. Une fois les 600°C atteints, la pression est augmentée jusqu'à 50 MPa en une minute et la température est augmentée jusqu'à 1080°C à une vitesse de 50°C/min. Dès que l'assemblage a atteint les 1080°C, il est refroidi grâce au système hydraulique des pistons sous 7 MPa. C'est un refroidissement rapide et non contrôlé.

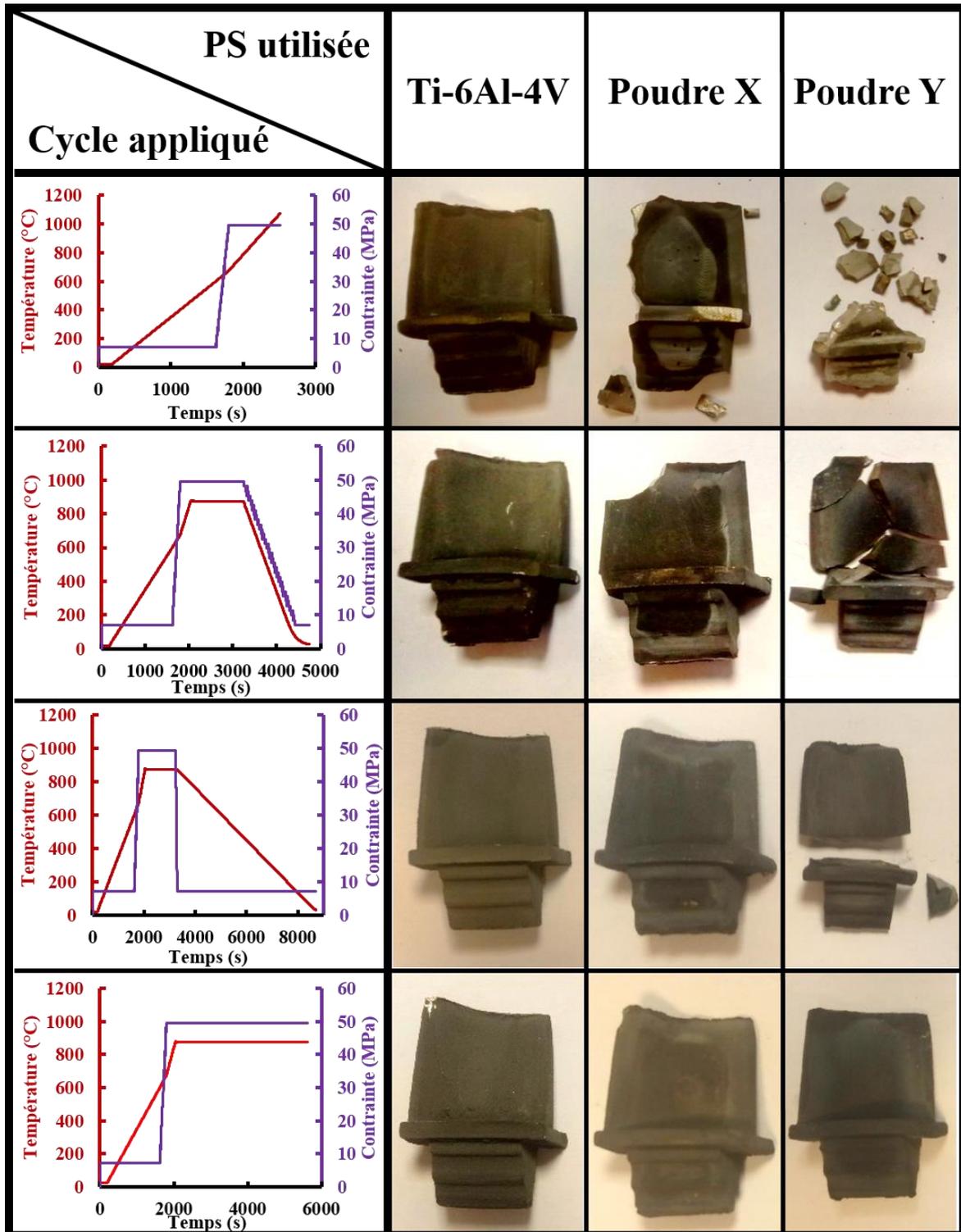


Figure 84: Table de correspondance entre les aubes produites et leur cycle associé

L'aube X (produite avec la poudre sacrificielle X) et l'aube Y (produite avec la poudre sacrificielle Y) sont brisées. L'état de contraintes engendré par ce cycle est trop élevé. L'aube Y est brisée bien plus sévèrement que l'aube X. Cela s'explique par le gonflement de la poudre qui augmente l'écart de densification entre la PU et la PS Y, provoquant une contrainte plus importante.

Pour diminuer cet état de contrainte, deux modifications ont été faites au cycle 1. La température maximale a été diminuée de 1080°C à 875°C, afin de se trouver en dessous des températures de gonflement de la PS Y et aussi diminuer les écarts de contraction thermique lors du refroidissement. La température de 875°C est maintenue pendant 20 minutes pour assurer la densification du Ti-6Al-4V. De plus, le refroidissement est contrôlé pour imposer un refroidissement constant qui atteint la température ambiante en 20 minutes. Malgré ces modifications, les aubes X et Y sont toujours brisées. Cependant, elles sont dans un meilleur état que celles produites avec le cycle 1. La réduction de la température maximale et le contrôle du refroidissement semblent avoir un effet bénéfique mais insuffisant.

Le cycle 3 suit la même stratégie que le cycle 2. Cependant, réduire encore la température maximale limiterait trop la densification de l'assemblage, donc le palier de température à 875°C a été conservé. Néanmoins, le temps de refroidissement a été augmenté à 1h30 pour limiter les contraintes au refroidissement. Les aubes produites avec le cycle 3 montrent une fois de plus une amélioration de leur état. L'aube X n'est d'ailleurs pas brisée. L'aube Y est quant à elle toujours brisée. Augmenter encore le temps de refroidissement aurait peut-être eu un effet bénéfique, cependant cela aurait donné un cycle SPS trop long. Donc une autre stratégie a été appliquée pour le cycle 4.

Contrôler le refroidissement du SPS implique d'appliquer à l'assemblage une pression minimale de 5 kN. Cette pression applique un état de contrainte à tout l'assemblage à un moment où des jeux peuvent apparaître entre les parties dus aux différences de contraction thermique. Afin de laisser la liberté aux pièces de se repositionner lors du refroidissement, le refroidissement du cycle 4 est naturel et sans application de pression. Le temps du palier à 875°C a été augmenté à 1h afin de maximiser la densification du Ti-6Al-4V. Cette fois, les aubes X et Y sont intactes. Ce sont donc ces aubes qui seront étudiées par la suite.

De manière générale, l'aube Y semble plus fragile que l'aube X. En effet, le gonflement augmente la différence de densification. Cependant, à partir du cycle 2 où la température maximale est réduite à une température où le gonflement n'intervient pas, le gonflement ne doit pas intervenir et l'aube Y reste dans un état moins bon que l'aube X pour les cycles 2 et 3. Les aubes produites avec du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle servent ici de témoins. Elles ne sont évidemment jamais brisées étant

donné qu'il n'y a ni différence de densification ni de contraction thermique entre la PU et la PS. La Figure 85 présente le retrait des poudres X, Y et du Ti-6Al-4V avec le cycle 4. Le gonflement de la poudre Y est en effet minimisé, mais il n'est pas totalement supprimé. Le retrait total des poudres sacrificielles est supérieur au retrait total de la poudre de Ti-6Al-4V.

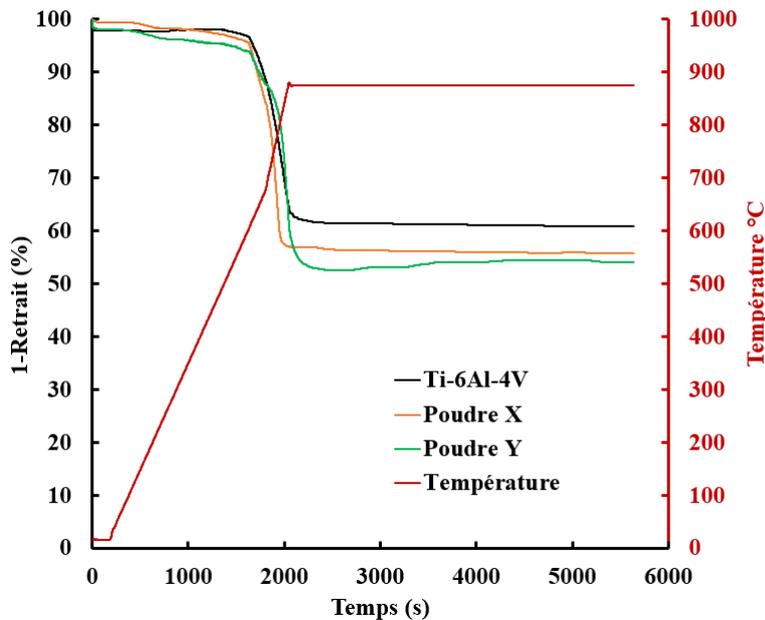


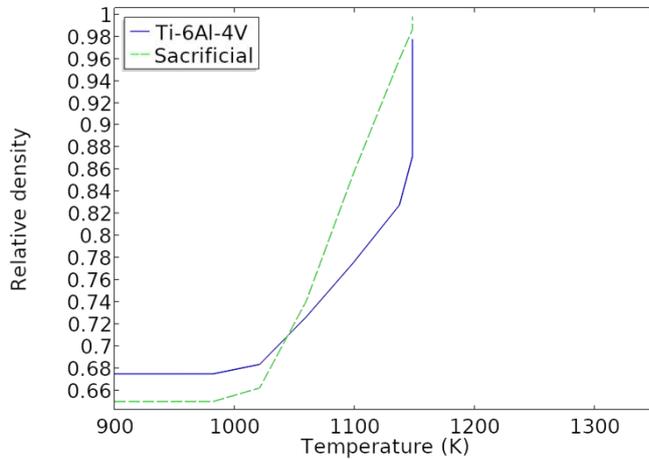
Figure 85: Courbe de densification des poudres X, Y et de Ti-6Al-4V avec le cycle 4

IV.4.4.b. *Présentation des simulations*

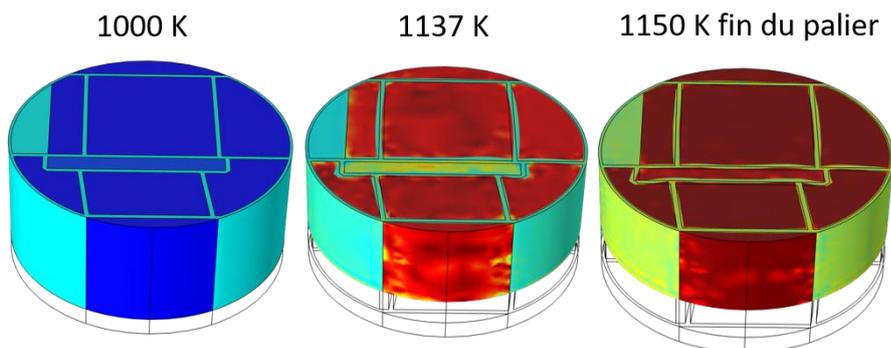
Les simulations ont été réalisées avec le cycle 4. Elles considèrent donc un palier d'1h à 875°C/1150K. La Figure 86.a montre les courbes de densification simulée de la poudre X et du Ti-6Al-4V. La Figure 88.b présente l'évolution simulée de la densité relative lors du frittage de l'assemblage de l'aube de turbine. Comme prévu, la poudre sacrificielle fritte à une température légèrement inférieure à celle du Ti-6Al-4V, mais l'aube semble atteindre une densité relative élevée à la fin du palier. Cependant, des distorsions de l'interface semblent apparaître à la fin du palier. La vue en coupe (Figure 86.c) permet une meilleure inspection de l'interface interne de l'aube. Avant d'atteindre la température maximale, à 1137K, l'aube n'est pas complètement frittée et atteint une densité relative de 80 à 85 %, tandis que la poudre sacrificielle X atteint une densité relative de 95 %. À la fin du palier, toute l'aube atteint une densité relative supérieure

à 95 %. Des défauts de forme apparaissent également sur la voilure de l'aube. Le sommet et la base de la voilure subissent un amincissement.

(a) Densification simulée des poudres



(B) Vue 3D de la simulation de l'assemblage



(C) Vue de coupe centrale de la simulation de l'assemblage

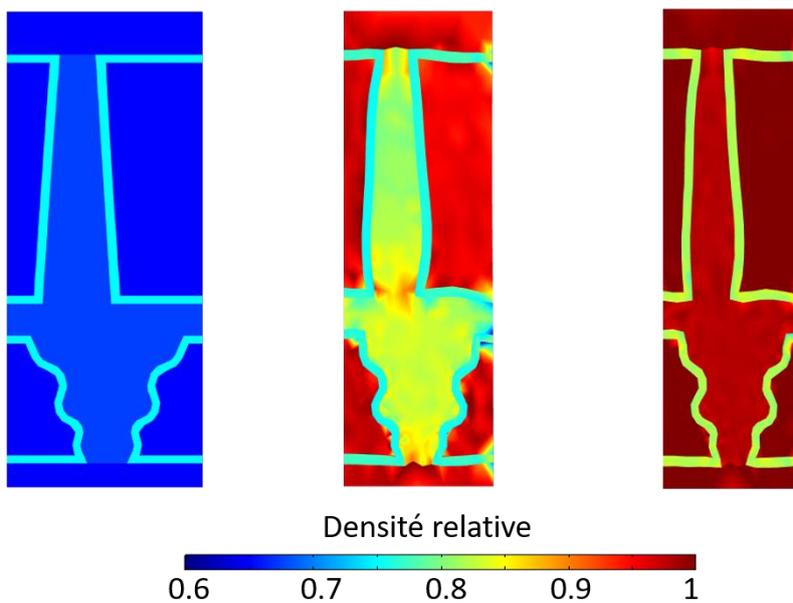
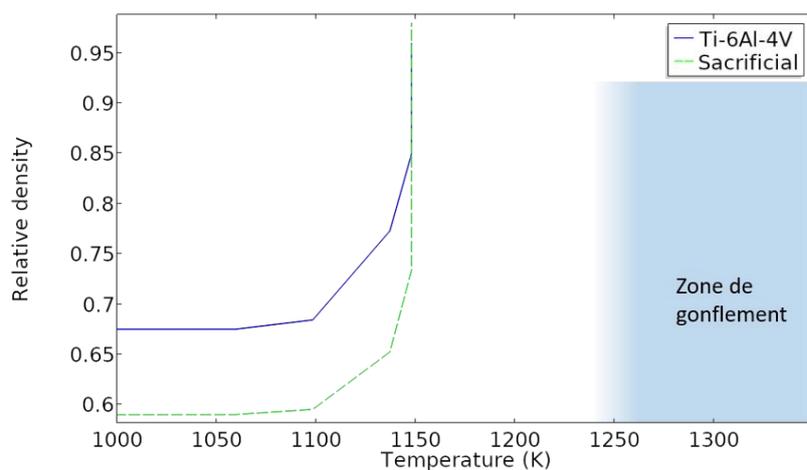


Figure 86: (a) Courbe de densification simulée de la poudre X et du Ti-6Al-4V (b) Vue 3D de la simulation de frittage de l'assemblage (c) Vue de coupe de la simulation de l'assemblage

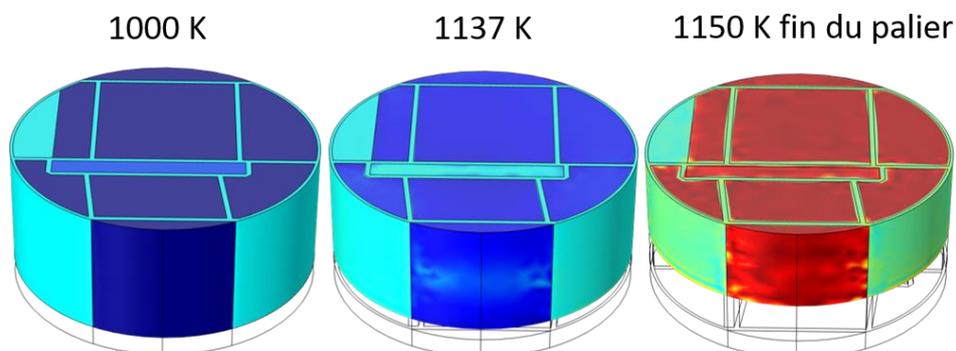
Les courbes de densification simulée de la poudre Y et de la poudre de Ti-6Al-4V sont rapportées sur la Figure 87.a. Comme on peut le voir, le palier d'1h à 875°C/1150K permet d'éviter la zone de gonflement de la poudre Y. La Figure 87.b présente le frittage simulé de l'assemblage de l'aube de turbine. Contrairement à la poudre X, la poudre sacrificielle Y fritte à une température légèrement supérieure à celle du Ti-6Al-4V. L'aube atteint sa densité relative maximale à la fin du palier. Comme précédemment, des distorsions de l'interface apparaissent. La Figure 87.b montre qu'avant d'atteindre la température maximale de 1150K, l'aube ne parvient pas à une densification complète, atteignant une densité relative de 75 %, tandis que la poudre sacrificielle Y atteint une densité relative de 65 %. À la fin de la phase de maintien, toute l'aube dépasse une densité relative de 95 %, tout comme la poudre sacrificielle Y. De plus, des défauts de forme se manifestent dans la voilure de l'aube. Comme précédemment, la base et le sommet de la voilure subissent un amincissement.

Les Figures 86 et 87 montrent que l'aube ne subit pas la même densification selon la poudre sacrificielle utilisée. Avec la poudre X, sa cinétique de frittage s'accélère aux alentours de 1000K et elle atteint entre 80 et 85 % de densité relative au début du palier. Alors qu'avec la poudre Y, l'accélération de son frittage débute à 1100K et elle atteint seulement 75 % de densité relative avant le début du palier. Cette différence de frittage entre les aubes est logique. La densification de l'aube est dépendante du mouvement des pistons. Étant donné que la poudre Y commence son frittage à une température plus élevée que le Ti-6Al-4V, l'aube Y doit attendre que cette température soit atteinte pour que le mouvement des pistons s'accélère ainsi que sa densification. Ce qui n'est pas le cas pour l'aube X, étant donné que la poudre X fritte à une température plus basse que le Ti-6Al-4V. Dans les deux cas, les aubes atteignent leur densité maximale à la fin du palier.

(a) Densification simulée des poudres



(B) Vue 3D de la simulation de l'assemblage



(C) Vue de coupe centrale de la simulation de l'assemblage

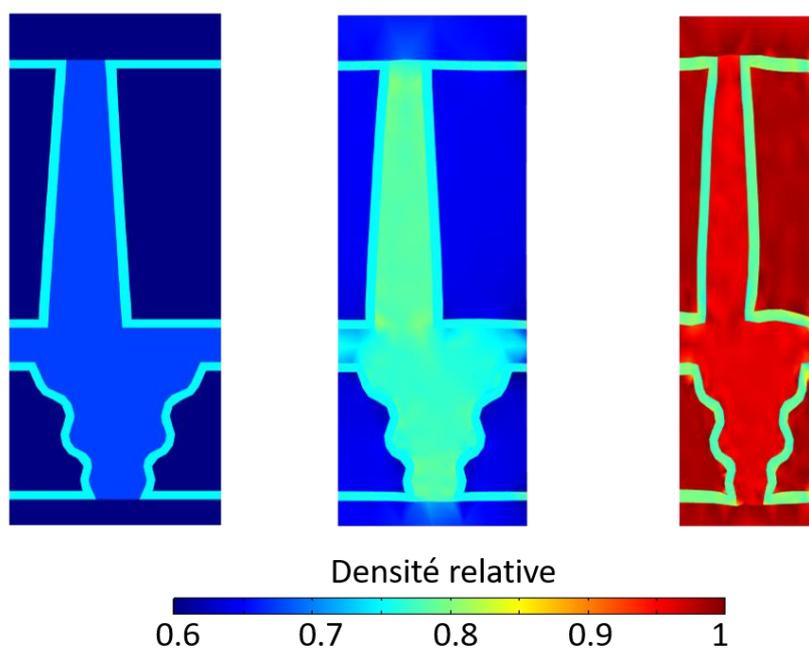


Figure 87: (a) Courbe de densification simulée de la poudre Y et du Ti-6Al-4V (b) Vue 3D de la simulation de frittage de l'assemblage (c) Vue de coupe de la simulation de l'assemblage

IV.4.4.c. Comparaison de la forme des aubes simulées et expérimentales

Sur Figure 88, différentes vues de l'aube X simulée et des photos expérimentales de l'aube X sont présentées pour comparer les formes. Sur la vue en coupe, les amincissements de la voilure sont visibles sur les aubes expérimentales et simulées. Les distorsions du plateau sont visibles sur les deux vues des aubes. Dans la vue de dessus expérimentale, une rugosité formant des lignes peut être observée. Ces lignes correspondent aux couches d'impression 3D des interfaces. Toujours sur la vue de dessus, la voilure est aplanie à côté d'un mur d'interface vertical placé dans la zone sacrificielle. Tous ces défauts ont déjà été détectés dans le Chapitre III et ne sont pas dus à la poudre sacrificielle, mais au comportement plus rigide de l'interface. Aucune différence majeure de forme ne peut être détectée entre l'aube simulée et l'aube expérimentale.

Comme précédemment, la Figure 89 présente différentes vues des aubes Y simulées et expérimentales afin de comparer les formes. Les mêmes défauts de formes identifiés sur les aubes X sont présents sur les aubes Y simulées et expérimentales. Cependant, la voilure de l'aube Y semble légèrement déviée de son axe par rapport à l'aube Y simulée et aux aubes X. De plus, un angle de la voilure de l'aube Y est cassé, mais cette cassure est due à une mauvaise manipulation et non au processus de frittage. Il n'y a pas de disparités significatives de forme entre l'aube simulée et l'aube expérimentale.

Ces expériences montrent que l'utilisation des poudres sacrificielles X et Y permet le frittage de formes complexes sans exagérer les distorsions de forme détectées lors de l'utilisation de Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle. Elles montrent également que les modèles de frittage de la poudre X, Y et de Ti-6Al-4V établis précédemment permettent de prédire l'apparition des défauts de forme de l'aube.

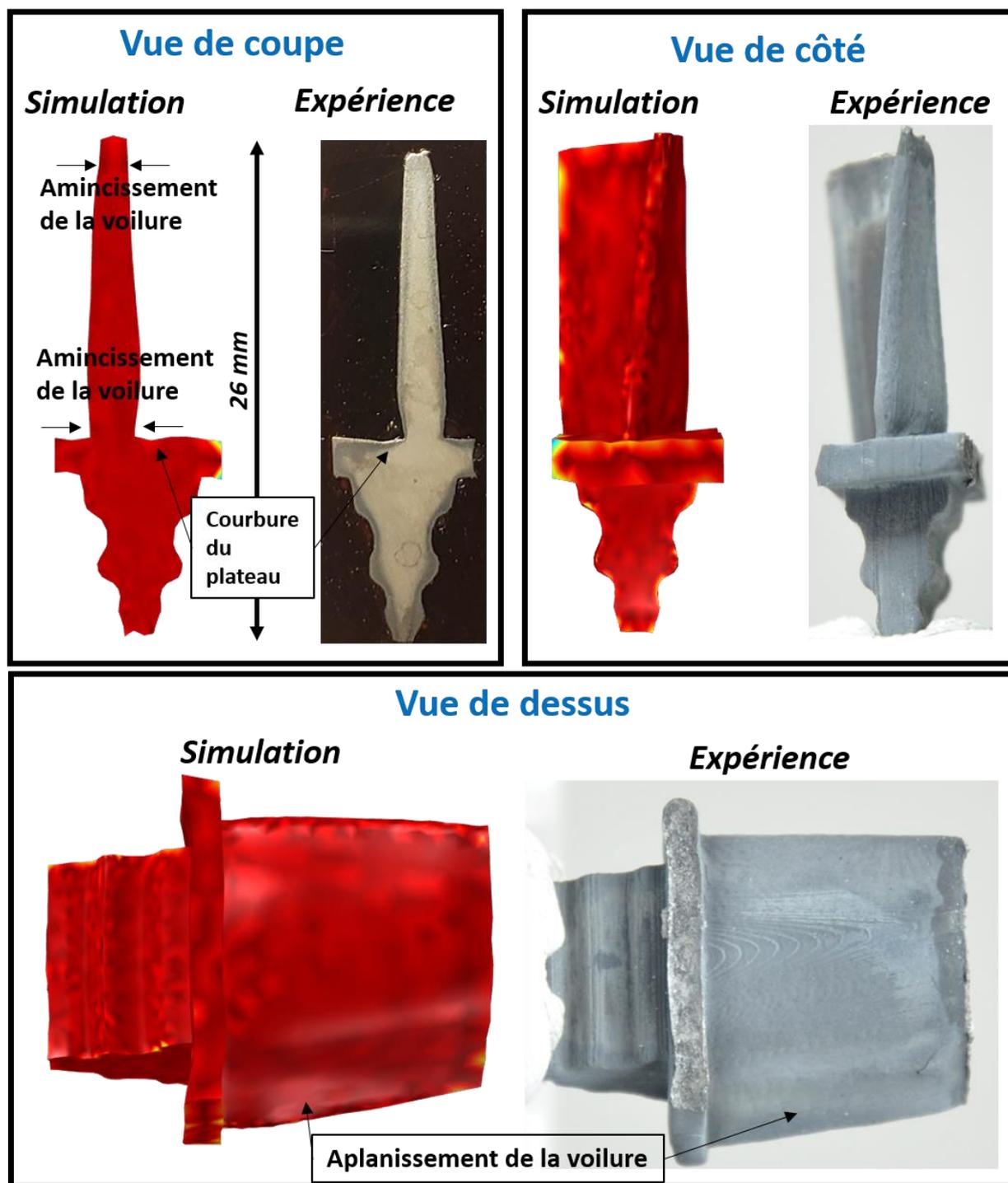


Figure 88: Comparaison de la forme des aubes produites avec la poudre sacrificielle X : simulées et expérimentales

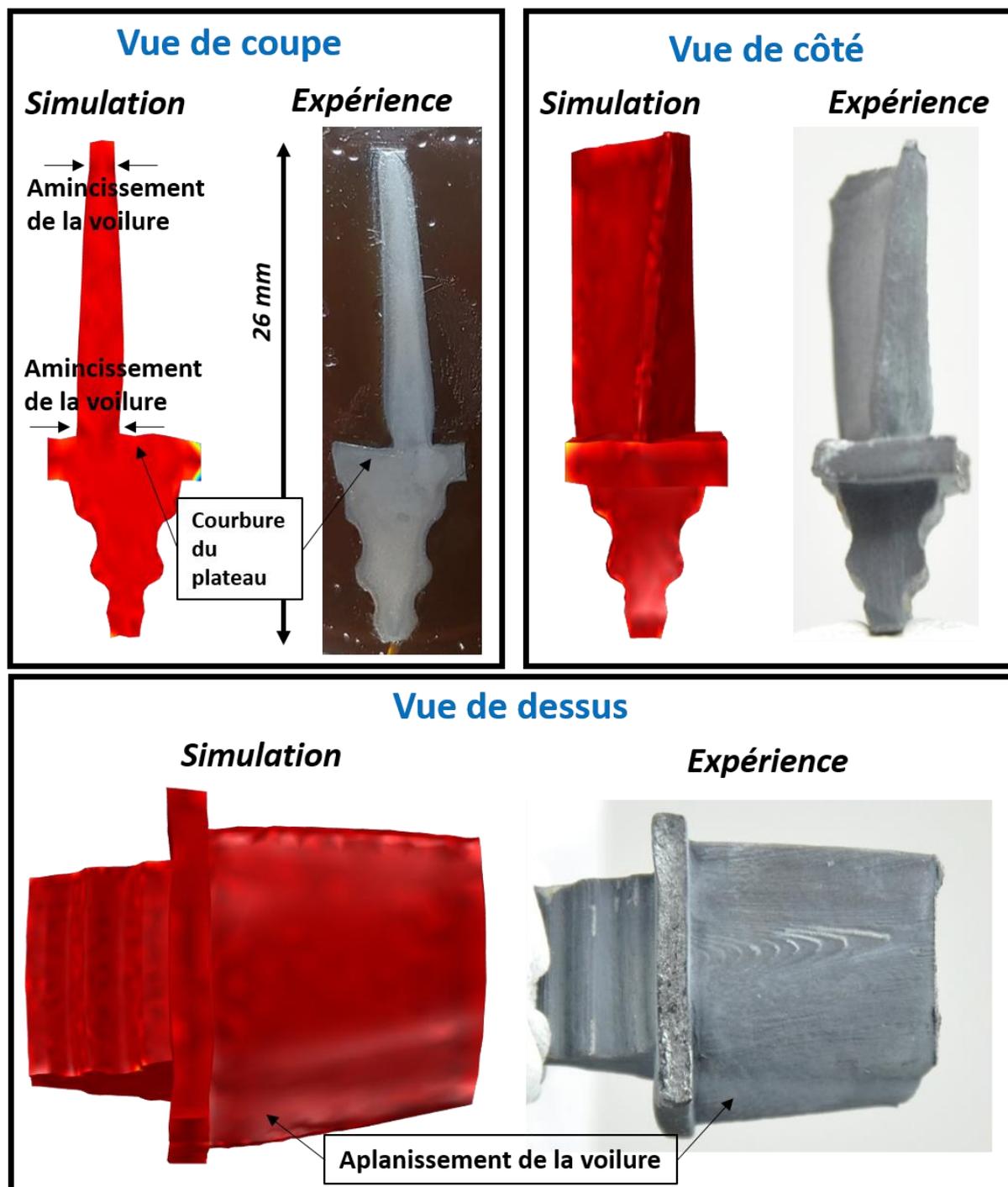


Figure 89: Comparaison de la forme des aubes produites avec la poudre sacrificielle Y : simulées et expérimentales

IV.4.4.d. Analyse métallographique des aubes

Sur la Figure 90, l'étude de la microstructure de l'aube X est rapportée. Ces microstructures révèlent un effet de peau d'une épaisseur de 300 μm où la porosité est plus importante et qui n'a pas été détectée par la simulation. Dans la coupe micrographique de l'aube (Figure 90.a), cet effet de peau se démarque par une couleur plus sombre sur les bords de l'aube. Comme le montrent les micrographies des Figure 90.b et 90.c, la zone plus sombre présente une porosité plus élevée que la zone plus claire. Les micrographies du cœur de l'aube, Figures 90.d et 90.e, révèlent un matériau entièrement dense ou pratiquement dense (zones plus claires). La densité relative de l'aube mesurée par la méthode d'Archimède est de 94 %, avec 1,6 % de porosité ouverte et 4,4 % de porosité fermée. Ce phénomène d'effet de peau n'est pas détecté sur les aubes produites avec du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle. L'aube présente une microstructure majoritairement aciculaire $\alpha + \beta$ avec quelques zones d' α globulaire, mais en plus faible quantité que les cônes précédemment étudiés. Ce taux plus bas d' α globulaire est cohérent étant donné que la température maximale subie par l'aube est plus faible que celle subie par le cône. La dureté mesurée sur l'aube est de 538 ± 15 HV et est homogène sur toute la section. Cette dureté est également plus élevée que celle rapportée dans la littérature scientifique (300-400 HV).

Sur la Figure 91, l'étude de la microstructure de l'aube Y est rapportée. La même microstructure et le même effet de peau sont visibles. Cependant, l'effet de peau a une épaisseur plus élevée, 600 μm . Sa densité relative est par conséquent légèrement plus faible, 93,5 %, avec 2,5 % de porosité ouverte et 4 % de porosité fermée. La dureté est très variable sur toute la section de l'aube mais reste toujours très supérieure à la dureté rapportée dans la littérature scientifique, avec une moyenne de 678 ± 46 HV.

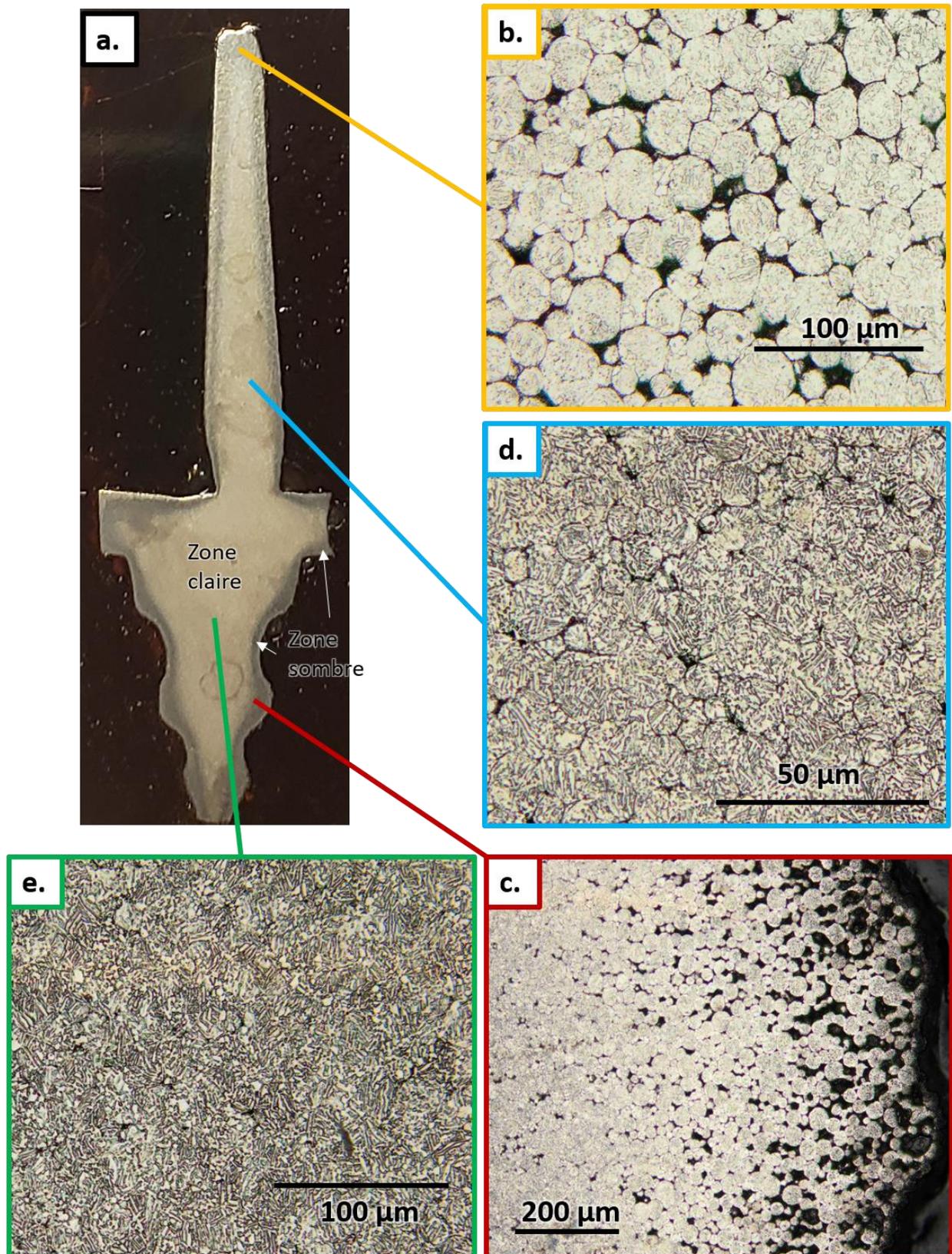


Figure 90: (a) Vue de coupe de l'aube X expérimentale (b) microstructure de du sommet de la voilure (c) microstructure du bord du pied de sapin (d) microstructure du cœur de la voilure (e) microstructure du cœur du pied de sapin.

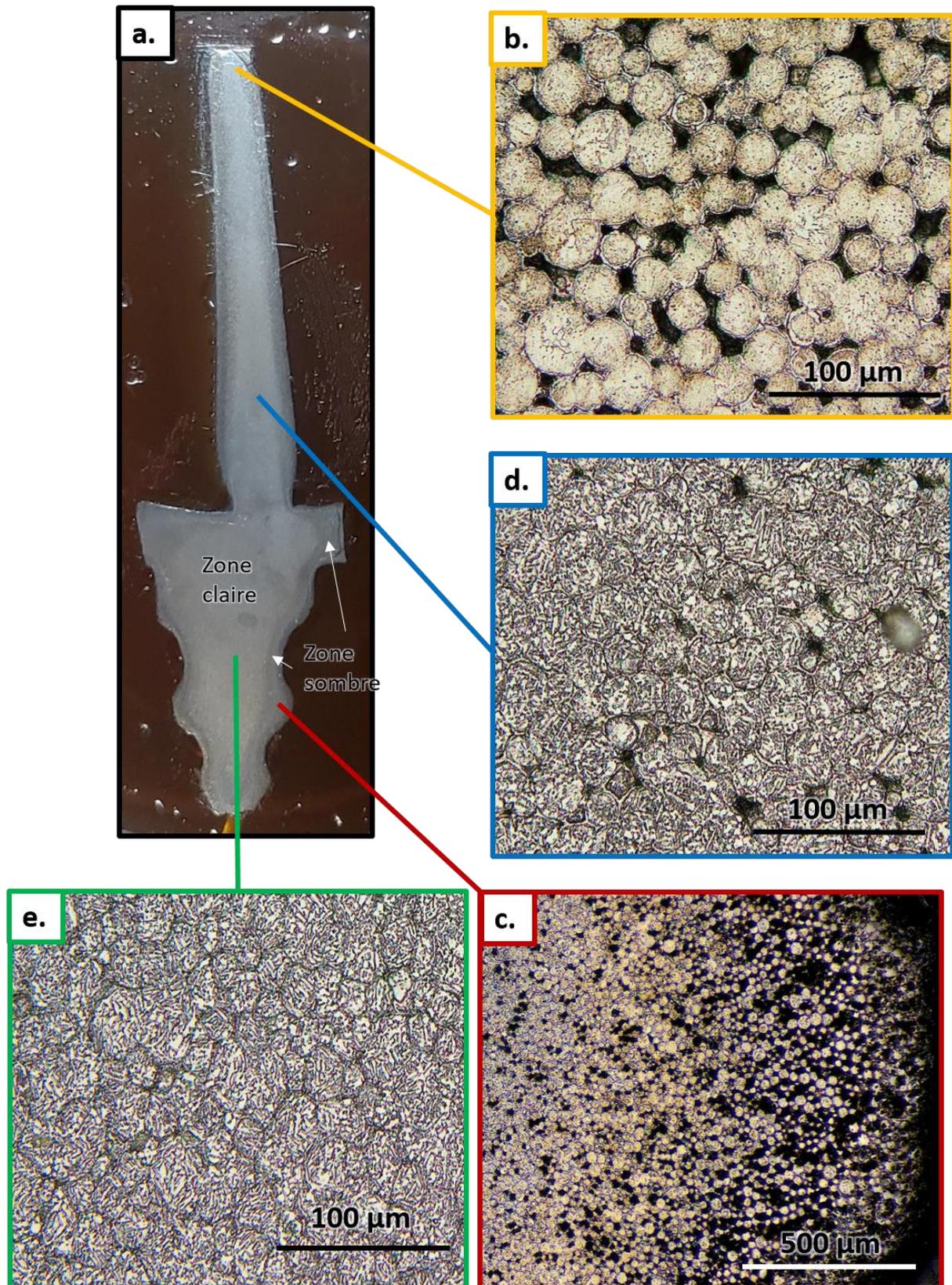


Figure 91: (a) Vue de coupe de l'aube Y expérimentale (b) microstructure de du sommet de la voilure (c) microstructure du bord du pied de sapin (d) microstructure du cœur de la voilure (e) microstructure du cœur du pied de sapin.

L'effet de peau observé dans la microstructure des aubes X et Y est très probablement dû aux phénomènes de contamination décrits dans la partie **IV.4.3.c Commentaire sur la contamination**. Une contamination importante en éléments interstitiels rigidifie les particules de Ti-6Al-4V, ce qui freine significativement le frittage. Les bords de l'aube sont les zones les plus affectées, car elles sont les plus proches de l'interface et donc les plus polluées. Cet effet de peau n'est pas observé dans les cônes, car ces derniers atteignent une température maximale plus élevée que les aubes dans leur cycle SPS. Cette température plus élevée est probablement suffisante pour surmonter le frein au frittage que constitue cette contamination. De plus, les aubes représentent une quantité de matière beaucoup plus faible que les cônes. Par conséquent, pour une même quantité de polluant, une aube aura un taux de contamination plus élevé qu'un cône. Ce phénomène peut expliquer la dureté très élevée des aubes par rapport à la littérature scientifique, voire même par rapport aux cônes. L'aube Y semble être plus contaminée que l'aube X, car son effet de peau est plus épais. Étant donné que la poudre Y libère une plus grande quantité de gaz que la poudre X, il est possible que ce phénomène de contamination par nuage de gaz dans l'assemblage soit plus important chez l'aube Y que chez l'aube X. Cependant, les valeurs d'épaisseur de l'effet de peau mentionnées précédemment sont indicatives. Elles n'ont pas été mesurées sur tout le rebord des aubes et comme le montrent les vues en coupe des Figures 90 et 91, cette épaisseur varie sur la section de l'aube.

Il est important de garder à l'esprit que les aubes sont très fines. L'épaisseur moyenne de la voilure est inférieure à 2 mm. Par conséquent, cet effet de peau peut sembler très important à l'échelle de l'aube, mais sur une pièce de volume important, 300 µm ne représente qu'une partie très faible de la pièce.

La Figure 92 présente des images en microscopie électronique à balayage réalisées sur les aubes dans le but d'identifier chimiquement les polluants. Comme pour les cônes, aucun élément des poudres X et Y n'a été détecté, ce qui exclut une contamination par diffusion. Cependant, des traces de contamination au carbone et à l'oxygène sont visibles sur la Figure 92.a, ainsi que la présence de carbure de titane sur la Figure 92.b. Ces analyses confirment une contamination du Ti-6Al-4V.

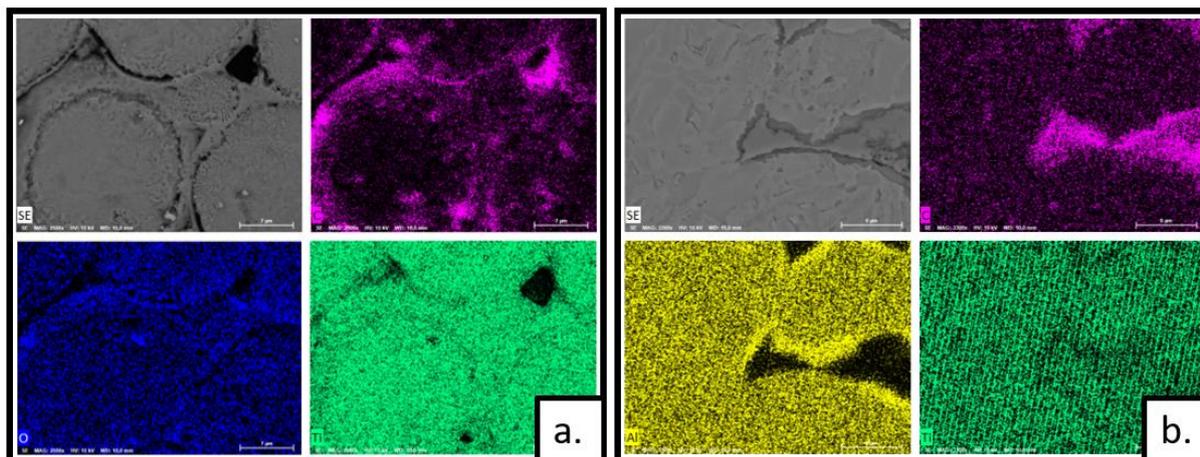


Figure 92: Image MEB des aubes X et Y : (a) Zone à haute porosité de l'aube X (b) Coeur de la voilure de l'aube Y

IV.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les poudres sacrificielles X et Y ont été présentées. Il a été mis en évidence que le choix des composants des poudres permet de contrôler certaines propriétés de la poudre sacrificielle, telles que la température de frittage ou la compaction. Cependant, certains comportements thermiques inattendus peuvent apparaître, comme le gonflement de la poudre Y. Un modèle de frittage a été identifié pour les deux poudres sacrificielles, de la même manière que pour la poudre Ti-6Al-4V dans le chapitre III. Pour la poudre Y, il a été nécessaire d'intégrer le gonflement dans son modèle de frittage en ajoutant le terme " $P_{\text{gonflement}}$ " à l'équation analytique du frittage SPS. Ces modèles, combinés avec le modèle de frittage du Ti-6Al-4V, ont permis de simuler des essais DEFORMINT pour la production d'aubes et de cônes en utilisant les poudres X et Y comme poudre sacrificielle. Ces simulations ont révélé les mêmes défauts de forme détectés sur les pièces expérimentales. Ces défauts sont également présents sur les pièces produites par DEFORMINT utilisant du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle. Ces résultats indiquent que l'utilisation des poudres X ou Y ne génère pas de nouveaux défauts de forme et n'exagère pas les défauts déjà détectés. Par conséquent, les poudres X et Y sont des substituts viables des poudres de Ti-6Al-4V en tant que poudres sacrificielles.

Cependant, les essais expérimentaux ont révélé un état microstructural atypique des pièces, fortement pollué. Ce type de pollution par des éléments interstitiels est déjà présent dans les essais utilisant du Ti-6Al-4V. Néanmoins, l'utilisation des poudres X et Y semble fortement exacerber cette pollution en augmentant sa pénétration dans la

pièce et son intensité sur les bords de la pièce. Ce phénomène est probablement dû à une libération importante de gaz de la poudre sacrificielle. Ce gaz pourrait entraîner les polluants de l'interface dégradée vers le cœur du lit de poudre utile. De plus, ce gaz est lui-même susceptible de contenir des polluants. La poudre Y dégageant significativement plus de gaz que la poudre X, cet état de pollution est plus important sur les aubes Y que sur les aubes X. Cette contamination augmente la dureté du Ti-6Al-4V et ralentit sa densification. Les pièces de forme robuste, comme les cônes, subissent un frittage à haute température, ce qui permet de surmonter ce ralentissement de la densification et d'atteindre une densité relative élevée à la fin du cycle. Les aubes, quant à elles, sont plus fines et plus fragiles. Leur cycle de frittage SPS a été adapté à leur fragilité, notamment en diminuant la température maximale de frittage. Leur finesse implique également un taux de pollution plus élevé que celui des cônes (ce qui peut également contribuer à leur fragilité). Ces deux paramètres ont pour effet l'apparition d'un effet de peau à haute porosité sur le rebord des aubes.

Conclusion générale

Synthèse

En 2017, le brevet WO2017/077028A1 est publié par C Manière, C. Estournès et L. Durand (Estournès et al., 2017). Ce brevet décrit une méthode permettant de produire des formes complexes par SPS grâce à un assemblage de 3 parties : un lit de poudre utile (PU), un lit de poudre sacrificielle (PS) et une interface déformable séparant les deux lits de poudre. Cette méthode s'appelle la méthode DEFORMINT. Pour son bon fonctionnement, elle nécessite que la PU et la PS ait les mêmes propriétés de frittage SPS. Afin de s'assurer de la concordance de ces propriétés de frittage, il est possible d'utiliser la même poudre en tant que PS et PU. Cependant, la PU peut être un matériau à haute valeur ajoutée étant donné qu'elle constitue la pièce finale. La PS ne sert qu'au bon fonctionnement du procédé et constitue *in fine* un déchet. Par conséquent, utiliser le même matériau pour la PU et la PS représente une perte de matériau à haute valeur ajoutée, et donc, un coût important. L'interface doit également répondre à un certain nombre de critères pour pouvoir être utilisée dans la méthode DEFORMINT. La fabrication additive par stéréolithographie (SLA) semble être un bon candidat pour la fabrication de cette interface. C'est dans ce contexte que les objectifs de cette thèse ont été définis :

- Démontrer la faisabilité du procédé de frittage de formes complexes par SPS avec une interface produite par stéréolithographie,
- Déterminer les avantages et les limites de ce procédé,
- Déterminer une méthode d'identification de poudres sacrificielles à bas coût avec des propriétés de frittage compatibles avec la matière utile (ici dans notre étude le Ti-6Al-4V),
- Etudier dans quelle mesure les modèles de simulation numérique peuvent prédire les résultats de ce procédé afin d'orienter la production.

Les premiers essais DEFORMINT ont été réalisés avec du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle et utile. Le Ti-6Al-4V est un alliage de titane à haute valeur ajoutée particulièrement bon candidat pour cette méthode étant donné qu'il est difficile à mettre en forme par les voies plus conventionnelles. Ces essais ont prouvé la faisabilité de la

méthode pour des pièces allant d'aube de turbine très fines à des pièces coniques épaisses. Une microstructure attendue pour ce type de cycle thermique et une dureté cohérente avec les données de la littérature scientifique ont été obtenues. La SLA présente plusieurs atouts permettant une production d'interfaces utilisables pour des essais DEFORMINT. Sa bonne formabilité permet d'obtenir des interfaces avec des formes complexes aux dimensions précises et contrôlées, la pyrolyse de l'interface et sa non-densification lors du procédé permettent à la fois une bonne déformabilité en cours de frittage et un désassemblage facile en fin de cycle. Cependant, les essais réalisés montrent également que les pièces finales subissent des déformations dues à la rigidité légèrement supérieure de cette interface comme des amincissements de la voilure pour l'aube et des affaissements pour le cône. De plus, les pièces en Ti-6Al-4V produites montrent deux effets de peau dus à une contamination chimique de l'interface : une peau de quelques microns riche en aluminium (provenant de l'alumine de l'interface) et une peau « d' α case » d'une vingtaine de microns issue d'une contamination au carbone de l'interface.

Par la suite, une recherche de PS « low-cost » a été menée. Une méthode de détermination de PS a été développée à travers une banque de données matériaux, des mélanges de poudres et des adaptations des cycles SPS. Finalement, deux compositions de PS ont été retenues, la poudre X et la poudre Y. Ces deux compositions associées à un cycle SPS adapté ont des propriétés de frittages similaires à celle du Ti-6Al-4V. Même si elles n'ont pas la même composition, ces deux poudres subissent une transformation chimique durant le cycle SPS. Pour la poudre Y un dégazage apparaît à une température correspondant à la fin du frittage du Ti-6Al-4V ce qui provoque un phénomène de gonflement. Cette propriété de la poudre Y est intéressante car elle offre la possibilité à l'utilisateur de compléter le frittage des pièces par des conditions de compression quasi-isostatique ce qui peut aider à densifier les pièces. L'autre avantage est que ce gonflement fragilise le matériau sacrificiel ce qui facilite la séparation de la forme complexe.

L'utilisation de ces deux poudres lors d'essais DEFORMINT a permis la production de cônes et d'aubes. Les défauts de formes détectés sur ces pièces sont identiques à ceux détectés sur les pièces produites avec du Ti-6Al-4V en tant que PS. L'utilisation des poudres X et Y ne génère donc pas de nouveaux défauts de forme, sans les accentuer. Cependant l'analyse microstructurale de ces pièces a révélé une microstructure atypique pour les cônes et la formation d'une peau à haute porosité sur les aubes, en plus des deux effets de peau évoqués précédemment. Cette

microstructure atypique des cônes peut s'expliquer par une contamination chimique en profondeur des pièces. Il est probable que le dégazage des poudres sacrificielles accentue le phénomène de contamination de la pièce par l'interface détecté précédemment. Les poudres sacrificielles libèrent un gaz par réaction chimique, mais il est également probable qu'elles libèrent de la vapeur d'eau pendant le processus. Les poudres sont en effet hydratées avant le cycle SPS pour faciliter le remplissage de l'assemblage. Ce nuage gazeux entraînerait les éléments contaminants de l'interface entre les particules de poudre utile en profondeur à l'intérieur des pièces. Cette contamination modifie l'équilibre de phase du Ti-6Al-4V générant une microstructure atypique dans les cônes. Elle entrave les mécanismes de frittage de frittages du Ti-6Al-4V et par conséquent génère cette peau à haute porosité pour les aubes de turbine. Elle peut également expliquer la haute dureté mesurée sur ces pièces.

En parallèle de ces essais DEFORMINT, des modèles de résistances de contacts électriques et thermiques de notre configuration SPS ont été calibrés. Cette calibration a permis de corriger des valeurs de températures mesurées sur des essais de frittage de Ti-6Al-4V. Ces essais ont permis de déterminer sans erreur de température un modèle de frittage Skorohod-Olevsky du Ti-6Al-4V. Un modèle de frittage a également été établi sur les poudres X et Y avec la même méthode. Avec ces 3 modèles, il a été possible de simuler le frittage des assemblages pour chaque essai DEFORMINT réalisé. Ces simulations identifient correctement les défauts de formes présents sur les pièces expérimentales et se révèlent donc être un outil intéressant pour la prédiction des résultats des expérimentations DEFORMINT. Cependant ces modèles ne considérant que des phénomènes thermomécaniques, il est impossible pour ces simulations de prédire des comportements chimiques comme par exemple la contamination des pièces par l'interface et les effets de peau.

Avancées et perspectives

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de répondre aux objectifs initiaux. La faisabilité de la méthode est démontrée, ses avantages et limites ont été mis en évidence. Deux compositions de PS à bas coût pour le Ti-6Al-4V ont été identifiées, elles permettent une réduction des coûts et une économie de matière importante. Par exemple dans le cas de la production d'une aube, le prix de la poudre sacrificielle s'élève à 31€ si on utilise du Ti-6Al-4V et chute à 0,3€ et 0,25€ en utilisant de la poudre

X et Y, respectivement. La quantité de Ti-6Al-4V sauvée en utilisant la PS X ou Y est suffisante pour produire 5 autres aubes supplémentaires. Cependant, la méthode n'est pas parfaite. Même si la forme des pièces produites avec la PS X ou Y est identique à celle produite avec Ti-6Al-4V en tant PS, les PS X et Y accentuent le phénomène de pollution de l'interface. Sur des formes fines et fragiles comme les aubes, cette contamination est problématique. La fragilité de l'aube empêche de la porter à haute température dans le SPS sans risque de brisures dues aux contraintes de contractions thermiques (entre autres). La pollution ralentissant les mécanismes de frittage, la température de frittage relativement basse de l'aube ne permet pas d'endiguer ce ralentissement et une porosité importante localisée apparaît dans les aubes. Cette couche poreuse peut atteindre 600 μ m avec la poudre Y. Sur une forme fine, 600 μ m peut se révéler important. Ces travaux de thèse révèlent que cette contamination est probablement la plus grande difficulté de ce type d'essais DEFORMINT. Néanmoins, il convient de nuancer ce constat. Premièrement, sur des formes plus robustes, il est possible d'atteindre une plus haute température de frittage et d'endiguer l'effet de la pollution pour complètement densifier la pièce. Des traitements thermiques post-SPS peuvent être réalisés pour contrôler la microstructure altérée par la pollution. Deuxièmement, si une couche poreuse apparaissait sur une pièce à large volume, 600 μ m ne représente pas une part significative de la pièce et un sablage ou autre usinage permettrait d'éliminer cette couche facilement. Il est par ailleurs possible d'épaissir la forme en vue d'un usinage correctif post-frittage. Troisièmement, le paramètre « machine » est important. Le SPS utilisé exige l'application d'une contrainte initiale minimale de 5kN pour contrôler la température. Cette pression exerce des contraintes lors du refroidissement de l'assemblage et favorise donc la fracture des aubes. Des fours SPS qui exercent une pression beaucoup plus faible (voir négligeable) pendant le refroidissement permettraient de monter à plus haute température puis d'effectuer un refroidissement très lent sous une très faible pression limitant ainsi l'apparition de brisures. Enfin, cette accentuation de la contamination des pièces est probablement due à la libération d'un gaz issu des PS X et Y. Il est possible de ne pas hydrater les poudres lors du remplissage de l'assemblage, mais de les mélanger avec de l'éthanol, ou autre solvant, qui peut s'évaporer avant le procédé.

De plus ce phénomène de contamination n'est identifié que sur le Ti-6Al-4V comme poudre utile. Il est possible qu'avec une poudre utile moins sensible à la pollution, ce problème n'apparaisse pas. Cet aspect n'a pas été développé dans ce manuscrit de thèse, mais des essais de densification SPS ont été réalisés sur d'autres métaux. Même si les poudres X et Y ont été optimisées pour correspondre au Ti-6Al-4V, leurs

propriétés de frittage sont proches d'autres métaux communs de l'industrie comme les alliages nickel-chrome, l'Inconel 600 ou encore des aciers inoxydables au chrome. Il est envisageable d'utiliser les PS X et Y pour produire des pièces par la méthode DEFORMINT en d'autres métaux que le Ti-6Al-4V.

La poudre Y se révèle particulièrement intéressante. Premièrement, sa granulométrie fine et sa faible masse volumique pourraient permettre une mise en forme par fabrication additive. Cela permettrait d'imprimer des contre-formes en PS directement et se passer d'interfaces. Deuxièmement, ses propriétés de gonflement peuvent être intéressantes pour exercer une contrainte pseudo-isostatique sur une pièce, si celle-ci est entourée de poudre Y et portée à la température de gonflement. Enfin, sa capacité à se détruire sous l'effet de la température est déjà un avantage pour le désassemblage dans le cas d'essais DEFORMINT, mais d'autres champs d'application peuvent être imaginés pour la poudre Y. Par exemple, l'impression 3D de moules en céramique thermodestructible (poudre Y) peut être intéressante pour le domaine de la mise en forme des métaux par coulée. La fabrication additive permet la fabrication de moule avec un grand contrôle de la forme. Puis, une fois le métal solidifié dans le moule, chauffer ce dernier permet sa destruction et la libération de la pièce.

En définitive, l'identification des phénomènes de pollution du Ti-6Al-4V, la détermination des poudres X et Y ou encore l'établissement des modèles de frittage ne constituent pas le cœur de ces travaux de thèse. La partie la plus importante du travail réalisé reste la méthode de mise en place d'essais DEFORMINT décrite dans la partie **II.2 Méthodologie**. Cette méthode est le fruit de toutes les analyses et essais réalisés au cours des 3 ans. Cette thèse a été rédigée avec une volonté de rapport sur les travaux entrepris, mais aussi de tutoriel. De façon à ce que tous lecteurs de cette thèse aient une vision des aspects importants et des difficultés de la mise en place d'essais DEFORMINT. La production d'aubes et de cône en Ti-6Al-4V n'est qu'une application exemple de la méthode présentée.

Je vous remercie de m'avoir lu.

Bibliographie :

- Abouaf, M. (1985). *PhD, Modélisation de la compaction de poudres métalliques frittées, approches par la mécanique des milieux continus*. Institut national polytechnique de Grenoble.
- Aeby-Gauthier, E. (n.d.). Les alliages de titane. In *Ecole des Mines de Nancy - LSG2M CNRS UMR 7584*.
- Algueró, M., Hungría, T., Amorín, H., Ricote, J., Galy, J., & Castro, A. (2007). Relaxor behavior, polarization buildup, and switching in nanostructured 0.92PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.08 PbTiO₃ ceramics. *Small*, 3(11), 1906–1911. <https://doi.org/10.1002/smll.200700284>
- An, L., Ito, A., & Goto, T. (2011). Highly transparent lutetium titanium oxide produced by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1–2), 237–240. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.010>
- An, L., Ito, A., & Goto, T. (2012). Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(5), 1035–1040. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.023>
- Angerer, P., Neubauer, E., Yu, L. G., & Khor, K. A. (2007). Texture and structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-pressing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(4), 280–285. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.10.001>
- Angerer, P., Wosik, J., Neubauer, E., Yu, L. G., Nauer, G. E., & Khor, K. A. (2009). Residual stress of ruthenium powder samples compacted by spark-plasma-sintering (SPS) determined by X-ray diffraction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(1), 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.04.002>
- Anselmi-Tamburini, U., Garay, J. E., & Munir, Z. A. (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. *Materials Science and Engineering A*, 407(1–2), 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.066>

- Anselmi-Tamburini, U., Garay, J. E., & Munir, Z. A. (2006). Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scripta Materialia*, 54(5), 823–828. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.015>
- Anselmi-Tamburini, U., Gennari, S., Garay, J. E., & Munir, Z. A. (2005). Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, 394(1–2), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.019>
- Anselmi-Tamburini, Umberto, Woolman, J. N., & Munir, Z. A. (2007). Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering. *Advanced Functional Materials*, 17(16), 3267–3273. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600959>
- Anthony, P. (2012). *Études fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering*.
- Arnaud, C., Manière, C., Chevallier, G., Estournès, C., Mainguy, R., Lecouturier, F., Mesguich, D., Weibel, A., Durand, L., & Laurent, C. (2015a). Dog-bone copper specimens prepared by one-step spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 50(22), 7364–7373. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9293-5>
- Arnaud, C., Manière, C., Chevallier, G., Estournès, C., Mainguy, R., Lecouturier, F., Mesguich, D., Weibel, A., Durand, L., & Laurent, C. (2015b). Dog-bone copper specimens prepared by one-step spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 50(22), 7364–7373. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9293-5>
- Ayodele, O. O., Awotunde, M. A., Shongwe, M. B., Obadele, B. A., Babalola, B. J., & Olubambi, P. A. (2019). Densification and microstructures of hybrid sintering of titanium alloy. *Materials Today: Proceedings*, 28(xxxx), 781–784. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.297>
- Backhaus-Ricoult, M., Rustad, J. R., Vargheese, D., Dutta, I., & Work, K. (2012). Levers for thermoelectric properties in titania-based ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 41(6), 1636–1647. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2019-4>
- Badea, L., Surand, M., Ruau, J., & Viguier, B. (2014). Creep behavior of Ti-6Al-4V from 450°C TO 600°C. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials*

Science, 76(1), 185–196.

- Belloso, A., Monteverde, F., & Sciti, D. (2006). Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3(1), 32–40. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02060.x>
- Belmonte, M., Gonzalez-Julian, J., Miranzo, P., & Osendi, M. I. (2009). Continuous in situ functionally graded silicon nitride materials. *Acta Materialia*, 57(9), 2607–2612. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.043>
- Bernache-Assollant, D., & Bonnet, J.-P. (2005). Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux En Chimie*, 33(0), 20. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>
- Bernard-Granger, G., & Guizard, C. (2007). Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification. *Acta Materialia*, 55(10), 3493–3504. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.048>
- Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Dravid, V. P., & Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414–418. <https://doi.org/10.1038/nature11439>
- Bonnefont, G., Fantozzi, G., Trombert, S., & Bonneau, L. (2012). Fine-grained transparent MgAl₂O₄ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceramics International*, 38(1), 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.045>
- Bowyer, J., Luketa, A., Gill, W., & Donaldson, B. (2011). Aluminum behavior during fire heating: Focus on deformation. *Fire Safety Science, January 2011*, 1151–1164. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.10-1151>
- Boyer, R. R. (1995). Titanium for aerospace: Rationale and applications. *Advanced Performance Materials*, 2(4), 349–368. <https://doi.org/10.1007/BF00705316>

- Brassart, L., & Delannay, F. (2019). Bounds for shear viscosity in Nabarro–Herring–Coble creep. *Mechanics of Materials*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.103106>
- Brewin, P. R., Coube, O., Doremus, P., & Tweed, J. H. (2008). *Modelling of Powder Die Compaction*.
- Buirette, C. (2011). *Étude des mécanismes de propagation de fissure dans un alliage de titane TA6V soudé par faisceau d'électrons*.
- Cai, K., Román-Manso, B., Smay, J. E., Zhou, J., Osendi, M. I., Belmonte, M., & Miranzo, P. (2012). Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), 2660–2666. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05276.x>
- Carney, C. M., & Mah, T. II. (2008). Current isolation in spark plasma sintering of conductive and nonconductive ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3448–3450. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02630.x>
- Cesbron, M. (2020). *Analyse des microstructures et étude du comportement mécanique de pièces en al- liage de Ti-6Al-4V issues d ' un procédé de fabrication de poudre métallique .*
- Chaim, R. (2007). Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 443(1–2), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.092>
- Chaim, R., Kalina, M., & Shen, J. Z. (2007). Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(11), 3331–3337. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.193>
- Chaim, R., Shen, Z., & Nygren, M. (2004). Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, 19(9), 2527–2531. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0334>
- Chong, Y., Poschmann, M., Zhang, R., Zhao, S., Hooshmand, M. S., Rothchild, E., Olmsted, D. L., Morris, J. W., Chrzan, D. C., Asta, M., & Minor, A. M. (2020). Mechanistic basis of oxygen sensitivity in titanium. *Science Advances*, 6(43), 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc4060>

- Cologna, M., Rashkova, B., & Raj, R. (2010). Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11), 3556–3559. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x>
- Deng, S., Li, R., Yuan, T., & Cao, P. (2018). Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering. *Materials Letters*, 229, 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.001>
- Deng, S., Yuan, T., Li, R., Zhang, M., Xie, S., Wang, M., Li, L., Yuan, J., & Weng, Q. (2018). Influence of electric current on interdiffusion kinetics of W-Ti system during spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 75(November 2017), 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.014>
- Deng, X., Wang, X., Wen, H., Kang, A., Gui, Z., & Li, L. (2006). Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(3), 1059–1064. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00836.x>
- Donachie, M. J. (2000). *Titanium: A technical guide*.
- El-Atwani, O., Quach, D. V., Efe, M., Cantwell, P. R., Heim, B., Schultz, B., Stach, E. A., Groza, J. R., & Allain, J. P. (2011). Multimodal grain size distribution and high hardness in fine grained tungsten fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, 528(18), 5670–5677. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.015>
- Engle, E. W. (1940). *METHOD AND APPARATUS FOR MAKING HOT PRESSED HARD METAL COMPOSITIONS* (Patent No. US 2195297).
- Eriksson, M., Liu, Y., Hu, J., Gao, L., Nygren, M., & Shen, Z. (2011). Transparent hydroxyapatite ceramics with nanograin structure prepared by high pressure spark plasma sintering at the minimized sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9), 1533–1540. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.021>
- Estournès, C., Manière, C., & Durand, L. (2017). *USE OF A DEFORMABLE INTERFACE FOR THE PRODUCTION OF COMPLEX PARTS* (Patent No. WO 2017/077028 A1).

- Fanchon, J. (1996). *Guide de mécanique: Sciences et technologie industrielles*. 481. <http://cds.cern.ch/record/1255647>
- Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Kasiyan, V., Rothman, A., & Dariel, M. P. (2012). Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG. *Ceramics International*, 38(7), 5513–5519. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.066>
- German, R. M. (1984). *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation.
- German, R. M. (1996). *Sintering Theory and Practice* (Wiley). Wiley.
- Giuntini, D., Olevsky, E., Garcia-Cardona, C., Maximenko, A., Yurlova, M., Haines, C., Martin, D., & Kapoor, D. (2013). Localized Overheating Phenomena and Optimization of Spark-Plasma Sintering Tooling Design. *Materials*, 6(7), 2612–2632. <https://doi.org/10.3390/ma6072612>
- Grasso, S., Hu, C., Maizza, G., Kim, B. N., & Sakka, Y. (2011). Effects of pressure application method on transparency of spark plasma sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(5), 1405–1409. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04274.x>
- Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G., & Hu, C. (2009). Pressure effect on the homogeneity of spark plasma-sintered tungsten carbide powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10), 2418–2421. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03211.x>
- Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014a). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. In *Advanced Engineering Materials* (Vol. 16, Issue 7, pp. 830–849). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>
- Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014b). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>

- Guo, H., Khor, K. A., Boey, Y. C., & Miao, X. (2003). Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering. *Biomaterials*, *24*(4), 667–675. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00381-2)
- Herrmann, M., Shen, Z., Schulz, I., Hu, J., & Janear, B. (2010). Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding. *Journal of Materials Research*, *25*(12), 2354–2361. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0313>
- Huang, S. G., Vanmeensel, K., Malek, O. J. A., Van der Biest, O., & Vleugels, J. (2011). Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B4C-TiB2 composites. *Materials Science and Engineering A*, *528*(3), 1302–1309. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.022>
- Imam, M. A., & Froes, F. H. (2010). Low cost titanium and developing applications. In *Jom* (Vol. 62, Issue 5, pp. 17–20). <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0069-8>
- Jaworska, L., Karolus, M., Cygan, S., Morgiel, J., Cyboroń, J., Laszkiewicz Łukasik, J., & Putyra, P. (2018). Influence of pulsed current during high pressure sintering on crystallite size and phase composition of diamond with Ti–B bonding phase. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *70*(May 2017), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.09.011>
- Jin, G., Takeuchi, M., Honda, S., Nishikawa, T., & Awaji, H. (2005). Properties of multilayered mullite/Mo functionally graded materials fabricated by powder metallurgy processing. *Materials Chemistry and Physics*, *89*(2–3), 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.031>
- Joshi, G., Lee, H., Lan, Y., Wang, X., Zhu, G., Wang, D., Gould, R. W., Cuff, D. C., Tang, M. Y., Dresselhaus, M. S., Chen, G., & Ren, Z. (2008). Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, *8*(12), 4670–4674. <https://doi.org/10.1021/nl8026795>
- Kim, B. N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., Miyazaki, T., & Kagawa, Y. (2009). Microstructure and optical properties of transparent alumina. *Acta Materialia*, *57*(5), 1319–1326. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.010>
- Kim, H. G., Gillia, O., Dorémus, P., & Bouvard, D. (2002). Near net shape processing of a sintered alumina component: Adjustment of pressing parameters through

- finite element simulation. *International Journal of Mechanical Sciences*, 44(12), 2523–2539. [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(02\)00189-3](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(02)00189-3)
- Kinemuchi, Y., Mikami, M., Kobayashi, K., Watari, K., & Hotta, Y. (2010). Thermoelectric properties of nanograined ZnO. *Journal of Electronic Materials*, 39(9), 2059–2063. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-1009-7>
- Kraft, E. H. (2004). Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. In *Report by EHK technologies. Vancouver, WA* (Issue January 2004). <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Summary+of+E+merging+Titanium+Cost+Reduction+Technologies#0>
- Kus, U. (2017). Thèse. *Etude De La Contribution De La Technique Spark Plasma Sintering a L'Optimisation Des Proprietes Mecaniques De L'Alliage De Titane TA6V*.
- Langer, J., Hoffmann, M. J., & Guillon, O. (2009). Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia*, 57(18), 5454–5465. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.043>
- Lee, G., Manière, C., McKittrick, J., & Olevsky, E. A. (2019). Electric current effects in spark plasma sintering: From the evidence of physical phenomenon to constitutive equation formulation. *Scripta Materialia*, 170, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.040>
- Lee, G., Olevsky, E. A., Manière, C., Maximenko, A., Izhvanov, O., Back, C., & McKittrick, J. (2018). Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 144, 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.010>
- Leyens, C., & Peters, M. (Eds.). (2003). *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602119>
- Li, W., Olevsky, E. A., McKittrick, J., Maximenko, A. L., & German, R. M. (2012). Densification mechanisms of spark plasma sintering: Multi-step pressure dilatometry. *Journal of Materials Science*, 47(20), 7036–7046. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6515-y>
- Lorrette, C., Réau, A., & Briottet, L. (2013). Mechanical properties of nanostructured

- silicon carbide consolidated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(1), 147–156.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.030>
- Louvigné, P. (2021). *Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire Ministère chargé des Transports Ministerio de Fomento*.
- Maglia, F., Tredici, I. G., & Anselmi-Tamburini, U. (2013). Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(6), 1045–1066.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.004>
- Maizza, G., Grasso, S., & Sakka, Y. (2009). Moving finite-element mesh model for aiding spark plasma sintering in current control mode of pure ultrafine WC powder. *Journal of Materials Science*, 44(5), 1219–1236. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3179-8>
- Manière, C., Pavia, A., Durand, L., Chevallier, G., Afanga, K., & Estournès, C. (2016). Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3), 741–748.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.033>
- Maniere, C., Pavia, A., Durand, L., Chevallier, G., Bley, V., Afanga, K., Peigney, A., & Estournès, C. (2015). Pulse analysis and electric contact measurements in spark plasma sintering. *Electric Power Systems Research*, 127, 307–313.
<https://doi.org/10.1016/j.epsr.2015.06.009>
- Manière, Charles. (2015). Spark Plasma Sintering : couplage entre les approches Modélisation, Instrumentation et Matériaux. In *Université de Toulouse*.
- Manière, Charles, Diatta, J. S., Couder, C., Harnois, C., & Marinel, S. (2023). Spark plasma sintering grain growth assessment by densification kinetics analysis. *Scripta Materialia*, 228(November 2022).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115346>
- Manière, Charles, Diatta, J. S., Harnois, C., Couder, C., Bilot, C., & Marinel, S. (2023). Pressure assisted sintering stress exponent assessment methods: Accuracy analysis and effect of sintering stress. *Mechanics of Materials*, 181, 104664.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2023.104664>

- Manière, Charles, Durand, L., Brisson, E., Desplats, H., Carré, P., Rogeon, P., & Estournès, C. (2017a). Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1593–1605. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.010>
- Manière, Charles, Durand, L., Brisson, E., Desplats, H., Carré, P., Rogeon, P., & Estournès, C. (2017b). Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1593–1605. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.010>
- Manière, Charles, Durand, L., Chevallier, G., & Estournès, C. (2018). A spark plasma sintering densification modeling approach: from polymer, metals to ceramics. *Journal of Materials Science*, 53(10), 7869–7876. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2096-8>
- Manière, Charles, Durand, L., & Estournès, C. (2016). Powder/die friction in the spark plasma sintering process: Modelling and experimental identification. *Scripta Materialia*, 116, 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.040>
- Manière, Charles, Durand, L., Weibel, A., Chevallier, G., & Estournès, C. (2016). A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes. *Scripta Materialia*, 124, 126–128. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.006>
- Manière, Charles, Durand, L., Weibel, A., & Estournès, C. (2016). Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes. *Acta Materialia*, 102, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.003>
- Manière, Charles, Harnois, C., & Marinel, S. (2021). Porous stage assessment of pressure assisted sintering modeling parameters: a ceramic identification method insensitive to final stage grain growth disturbance. *Acta Materialia*, 211, 116899. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116899>
- Manière, Charles, Kus, U., Durand, L., Mainguy, R., Huez, J., Delagnes, D., & Estournès, C. (2016). Identification of the Norton-Green Compaction Model for the

- Prediction of the Ti–6Al–4V Densification During the Spark Plasma Sintering Process. *Advanced Engineering Materials*, 18(10), 1720–1727. <https://doi.org/10.1002/adem.201600348>
- Manière, Charles, Lee, G., McKittrick, J., & Olevsky, E. A. (2019). Energy efficient spark plasma sintering: Breaking the threshold of large dimension tooling energy consumption. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(2), 706–716. <https://doi.org/10.1111/jace.16046>
- Manière, Charles, Nigito, E., Durand, L., Weibel, A., Beynet, Y., & Estournès, C. (2017). Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach. *Powder Technology*, 320, 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.048>
- Manière, Charles, & Olevsky, E. A. (2017). Porosity dependence of powder compaction constitutive parameters: Determination based on spark plasma sintering tests. *Scripta Materialia*, 141, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.026>
- Manière, Charles, Torresani, E., & Olevsky, E. A. (2019). Simultaneous spark plasma sintering of multiple complex shapes. *Materials*, 12(2), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma12040557>
- Martins, D., Grumbach, F., Manière, C., Sallot, P., Mocellin, K., Bellet, M., & Estournès, C. (2017). In-situ creep law determination for modeling Spark Plasma Sintering of TiAl 48-2-2 powder. *Intermetallics*, 86, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.03.006>
- Matsugi, K., Kuramoto, H., Hatayama, T., & Yanagisawa, O. (2003). Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 134(2), 225–232. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01039-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01039-7)
- Matsugi, K., Kuramoto, H., Yanagisawa, O., & Kiritani, M. (2003). A case study for production of perfectly sintered complex compacts in rapid consolidation by spark sintering. *Materials Science and Engineering A*, 354(1–2), 234–242. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00012-1)
- Mishina, H., Inumaru, Y., & Kaitoku, K. (2008). Fabrication of ZrO₂/AISI316L

- functionally graded materials for joint prostheses. *Materials Science and Engineering A*, 475(1–2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.004>
- Mizuguchi, T., Guo, S., & Kagawa, Y. (2010). Transmission electron microscopy characterization of spark plasma sintered ZrB₂ ceramic. *Ceramics International*, 36(3), 943–946. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.025>
- Moës, N. (2003). *Mécanique des milieux continus Table des matières* (p. 102).
- Mogale, N. F., & Matizamhuka, W. R. (2020). Spark plasma sintering of titanium aluminides: A progress review on processing, structure-property relations, alloy development and challenges. *Metals*, 10(8), 1–23. <https://doi.org/10.3390/met10081080>
- Molénat, G., Durand, L., Galy, J., & Couret, A. (2010). Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach. *Journal of Metallurgy*, 2010, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2010/145431>
- Mondalek, P., Silva, L., & Bellet, M. (2011). A numerical model for powder densification by SPS technique. *Advanced Engineering Materials*, 13(7), 587–593. <https://doi.org/10.1002/adem.201000340>
- Murakami, T., Kitahara, A., Koga, Y., Kawahara, M., Inui, H., & Yamaguchi, M. (1997). Microstructure of Nb-Al powders consolidated by spark plasma sintering process. *Materials Science and Engineering A*, 239–240(1–2), 672–679. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00651-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00651-5)
- Murakami, T., Komatsu, M., Kitahara, A., Kawahara, M., Takahashi, Y., & Ono, Y. (1999). Mechanical properties of spark plasma sintered Nb-Al compacts strengthened by dispersion of Nb₂N phase and additions of Mo and W. *Intermetallics*, 7(6), 731–739. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00090-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00090-9)
- Murakami, T., Sasaki, S., Ichikawa, K., & Kitahara, A. (2001). Oxidation resistance of powder compacts of the Nb-Si-Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, 9(7), 629–635. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00043-7)
- Murakami, T., Xu, C. N., Kitahara, A., Kawahara, M., Takahashi, Y., Inui, H., & Yamaguchi, M. (1999). Microstructure, mechanical properties and oxidation

- behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, 7(9), 1043–1048. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00017-5)
- Nayak, S. K., Hung, C. J., Sharma, V., Alpay, S. P., Dongare, A. M., Brindley, W. J., & Hebert, R. J. (2018). Insight into point defects and impurities in titanium from first principles. *Npj Computational Materials*, 4(1). <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0068-9>
- Nguyen, H. D., Pramanik, A., Basak, A. K., Dong, Y., Prakash, C., Debnath, S., Shankar, S., Jawahir, I. S., Dixit, S., & Buddhi, D. (2022). A critical review on additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4641–4661. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.055>
- Nicolle, C. (1999). *PhD, Mise en forme de poudre de bore par compression isostatique à chaud: détermination des propriétés rhéologiques et simulation numérique du procédé*. Université de Bourgogne, France.
- Nygren, M., & Shen, Z. (2003). On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 5(1), 125–131. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00086-9)
- Ohser-Wiedemann, R., Martin, U., Seifert, H. J., & Müller, A. (2010). Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(4), 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.03.003>
- Olevsky, E. A. (1998). Theory of sintering: From discrete to continuum. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 23(2), 41–100. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00009-6)
- Olevsky, E. A., Garcia-Cardona, C., Bradbury, W. L., Haines, C. D., Martin, D. G., & Kapoor, D. (2012). Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), 2414–2422. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05096.x>
- Pateloup, V., Michaud, P., & Chartier, T. (2021). Optimization of part orientation and adapted supports for manufacturing of ceramic parts by stereolithography using

- finite element simulations. *Open Ceramics*, 6, 100132. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100132>
- Pavia, A., Durand, L., Ajustron, F., Bley, V., Chevallier, G., Peigney, A., & Estournès, C. (2013). Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(8), 1327–1336. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.02.003>
- Pederson, R. (2002). Microstructure and phase transformation of Ti-6Al-4V, PhD thesis, Lulea university of technology, Sweden. *PhD Dissertation: Lulea Univeristy of Technology*.
- Pramanik, A. (2014). Problems and solutions in machining of titanium alloys. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70(5–8), 919–928. <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5326-x>
- Quach, D. V., Avila-Paredes, H., Kim, S., Martin, M., & Munir, Z. A. (2010). Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering. *Acta Materialia*, 58(15), 5022–5030. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.038>
- Rahaman, M. N. . (2007). *Sintering of Ceramics*.
- Sahoo, S., Licata, O., Mazumder, B., & Roy, S. (2022). Novel insights on the near atomic scale spatial distributions of substitutional alloying and interstitial impurity elements in Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 907, 164511. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164511>
- Saint-Antonin, F. (1995). Essais de fluage. *Étude Et Propriétés Des Métaux*, 33(0). <https://doi.org/10.51257/a-v3-m140>
- Santanach, J. G., Weibel, A., Estourns, C., Yang, Q., Laurent, C., & Peigney, A. (2011). Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*, 59(4), 1400–1408. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.002>
- Seyyedini, S., Zangi, H., Bozorgmehr, M., Ghasemi, B., Tavallaei, M. M., & Adib, S. (2020). The effect of mechanical alloying time on the microstructural and mechanical properties of spark plasma sintered Ta–10W. *Materials Science and*

- Engineering A*, 798(August), 140024. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140024>
- Shaw, L., Luo, H., Villegas, J., & Miracle, D. (2004). Effects of internal strains on hardness of nanocrystalline Al-Fe-Cr-Ti alloys. *Scripta Materialia*, 51(5), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.12.033>
- Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., & Nygren, M. (2002). *Spark Plasma Sintering of Alumina*.
- Simnad, M. T. (1965). *METHOD AND APPARATUS FOR MAKING DENSE BODIES OF REFRACTORY MATERIALS* (Patent No. US3182102).
- Singh, N., Ummethala, R., Karamched, P. S., Sokkalingam, R., Gopal, V., Manivasagam, G., & Prashanth, K. G. (2021). Spark plasma sintering of Ti6Al4V metal matrix composites: Microstructure, mechanical and corrosion properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 865, 158875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158875>
- Skorohod, V. V. (1972). Rheological basis of the theory of sintering. *Naukova Dumka, Kiev*.
- Song, S. X., Wang, Z., & Shi, G. P. (2013). Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International*, 39(2), 1393–1396. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.080>
- Spina, G., Bonnefont, G., Palmero, P., Fantozzi, G., Chevalier, J., & Montanaro, L. (2012). Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(11), 2957–2964. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.052>
- Srivatsan, T. S., Ravi, B. G., Naruka, A. S., Riester, L., Petraroli, M., & Sudarshan, T. S. (2001). The microstructure and hardness of molybdenum powders consolidated by plasma pressure compaction. *Powder Technology*, 114(1–3), 136–144. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00285-0](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00285-0)
- Srivatsan, T. S., Ravi, B. G., Petraroli, M., & Sudarshan, T. S. (2002). The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating nanopowders by plasma pressure compaction.

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 20(3), 181–186.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00076-2)

- Tan, Z., Wang, L., Xue, Y., Wang, G., Zhou, Z., Tian, L., Wang, Y., Wang, B., & He, D. (2018). A multiple grain size distributed Al-based composite consist of amorphous/nanocrystalline, submicron grain and micron grain fabricated through spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 308–316.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.102>
- Thompson, M., Fahrenholtz, W. G., & Hilmas, G. (2011). Effect of starting particle size and oxygen content on densification of ZrB₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(2), 429–435. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04114.x>
- Tokita, M. (2002a). *METHOD AND SYSTEM FOR AUTOMATIC ELECTRICAL SINTERING* (Patent No. US 6383446 B1).
- Tokita, M. (2002b). *METHOD AND SYSTEM FOR AUTOMATIC ELECTRICAL SINTERING* (Patent No. US6383446).
- Tokita, M., & Nakagawa, K. (2002). *ROTARY TABLE TYPE ELECTRIC HEATING/PRESSURE SINTERING APPARATUS* (Patent No. JP2002206102).
- Tokita, M., & Nakagawa, K. (2004). *SHUTTLE TYPE DISCHARGE PLASMA SINTERING SYSTEM* (Patent No. JP2004244662).
- Tredici, I. G., Maglia, F., Dapiaggi, M., Spinolo, G., & Anselmi-Tamburini, U. (2012). Synthesis of bulk tetragonal zirconia without stabilizer: The role of precursor nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(2), 343–352.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.022>
- Tricot, R. (1988). Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique. *Matériaux & Techniques*, 76(1–2), 47–64.
<https://doi.org/10.1051/mattech/198876010047>
- Trzaska, Z., Couret, A., & Monchoux, J. P. (2016). Spark plasma sintering mechanisms at the necks between TiAl powder particles. *Acta Materialia*, 118, 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.043>
- Tyrpekl, V., Cologna, M., Vigier, J. F., Cambriani, A., De Weerd, W., & Somers, J. (2017). Preparation of bulk-nanostructured UO₂ pellets using high-pressure spark

- plasma sintering for LWR fuel safety assessment. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(4), 1269–1274. <https://doi.org/10.1111/jace.14647>
- Uta, E. (2009). *Etude des hétérogénéités de texture et de microstructure au sein de disques forgés en IMI834 Influence sur les propriétés en fatigue-dwell.*
- Van der Laan, A., Boyer, V., Epherre, R., & Estournès, C. (2021a). Simple method for the identification of electrical and thermal contact resistances in spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.073>
- Van der Laan, A., Boyer, V., Epherre, R., & Estournès, C. (2021b). Simple method for the identification of electrical and thermal contact resistances in spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.073>
- Vandiver, P. B., Soffer, O., Klima, B., & Svoboda, J. (1989). *The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vestonice, Czechoslovakia.*
- Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J., & Van Der Biest, O. (2005). Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 53(16), 4379–4388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>
- Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J., & Vanderbiest, O. (2005). Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 53(16), 4379–4388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>
- Vanmeensel, K., Laptev, A., Van der Biest, O., & Vleugels, J. (2007). The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO₂-TiN powder compacts with varying TiN content. *Acta Materialia*. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.042>
- Vasiliev, P. O., Shen, Z., Hodgkins, R. P., & Bergström, L. (2006). Meso/macroporous, mechanically stable silica monoliths of complex shape by controlled fusion of mesoporous spherical particles. *Chemistry of Materials*, 18(20), 4933–4938. <https://doi.org/10.1021/cm061205v>
- Voisin, T., Durand, L., Karnatak, N., Le Gallet, S., Thomas, M., Le Berre, Y., Castagné, J. F., & Couret, A. (2013). Temperature control during Spark Plasma Sintering and

- application to up-scaling and complex shaping. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(2), 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.09.023>
- Voisin, T., Monchoux, J. P., Durand, L., Karnatak, N., Thomas, M., & Couret, A. (2015). An Innovative Way to Produce γ -TiAl Blades: Spark Plasma Sintering. *Advanced Engineering Materials*, 17(10), 1408–1413. <https://doi.org/10.1002/adem.201500019>
- Wagle, G. S. (2006). *DIE COMPACTION SIMULATION SIMPLIFYING THE APPLICATION OF A COMPLEX CONSTITUTIVE MODEL USING NUMERICAL AND PHYSICAL EXPERIMENTS.*
- Wang, C., Cheng, L., & Zhao, Z. (2010). FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation. *Computational Materials Science*, 49(2), 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.021>
- Wang, S. W., Chen, L. D., Hirai, T., & Kang, Y. S. (1999). Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process. *Journal of Materials Science Letters*, 18(14), 1119–1121. <https://doi.org/10.1023/A:1006684631127>
- Wang, X., Casolco, S. R., Xu, G., & Garay, J. E. (2007). Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress. *Acta Materialia*, 55(10), 3611–3622. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.022>
- Wang, Y., Fujinami, K., Zhang, R., Wan, C., Wang, N., Ba, Y., & Koumoto, K. (2010). Interfacial thermal resistance and thermal conductivity in nanograined SrTiO₃. *Applied Physics Express*, 3(3). <https://doi.org/10.1143/APEX.3.031101>
- Weaver, M. L. (n.d.). *Creep and superelasticity*. 1–30.
- Wei, X., Giuntini, D., Maximenko, A. L., Haines, C. D., & Olevsky, E. A. (2015a). Experimental Investigation of Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(11), 3553–3560. <https://doi.org/10.1111/jace.13621>
- Wei, X., Giuntini, D., Maximenko, A. L., Haines, C. D., & Olevsky, E. A. (2015b).

- Experimental Investigation of Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(11), 3553–3560. <https://doi.org/10.1111/jace.13621>
- Wei, X., Izhvanov, O., Back, C., Haines, C. D., Martin, D. G., Vecchio, K. S., & Olevsky, E. A. (2018). Spark plasma sintering of structure-tailored ultrahigh-temperature components: First step to complex net shaping. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(2), 1–12. <https://doi.org/10.1111/jace.15752>
- Weintraub, G., & Rush, H. (1913). *Process and apparatus for sintering refractory materials* (Patent No. US 1071488).
- Xue, Y., Lang, L. H., Bu, G. L., & Li, L. (2011). Densification modeling of titanium alloy powder during hot isostatic pressing. *Science of Sintering*, 43(3), 247–260. <https://doi.org/10.2298/SOS1103247X>
- Yan, Q., Chen, B., Kang, N., Lin, X., Lv, S., Kondoh, K., Li, S., & Li, J. S. (2020). Comparison study on microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloys fabricated by powder-based selective-laser-melting and sintering methods. *Materials Characterization*, 164(February). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110358>
- Yoo, S. H., Sudarshan, T. S., Sethuram, K., Subhash, G., & Dowding, R. J. (1999). Consolidation and high strain rate mechanical behavior of nanocrystalline tantalum powder. *Nanostructured Materials*, 12(1), 23–28. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00059-8)
- Yovanovich, M. M. (2005). Four decades of research on thermal contact, gap, and joint resistance in microelectronics. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 28(2), 182–206. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2005.848483>
- Yu, M., Grasso, S., Mckinnon, R., Saunders, T., & Reece, M. J. (2017). Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. *Advances in Applied Ceramics*, 116(1), 24–60. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051>
- Zavaliangos, A., Zhang, J., Krammer, M., & Groza, J. R. (2004). Temperature evolution during field activated sintering. *Materials Science and Engineering A*, 379(1–2), 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.052>

- Zgalat-Lozynskyy, O., Herrmann, M., & Ragulya, A. (2011). Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(5), 809–813. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.030>
- Zhang, H. B., Kim, B. N., Morita, K., Yoshida, H., Lim, J. H., & Hiraga, K. (2010). Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(1), 196–199. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.045>
- Zhang, H., Li, Z., Kim, B. N., Morita, K., Yoshida, H., Hiraga, K., & Sakka, Y. (2011). Highly infrared transparent nanometric tetragonal zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(9), 2739–2741. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04680.x>
- Zhang, Z. H., Shen, X. B., Wang, F. C., Lee, S. K., & Wang, L. (2010). Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB₂ ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 527(21–22), 5947–5951. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.086>
- Zhaohui, Z., Fuchi, W., Lin, W., Shukui, L., & Osamu, S. (2008). Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method. *Materials Letters*, 62(24), 3987–3990. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.036>
- Zhou, M., Li, J. F., & Kita, T. (2008). Nanostructured AgPbmSbTem+2 system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *Journal of the American Chemical Society*, 130(13), 4527–4532. <https://doi.org/10.1021/ja71110652>

Table des figures

Figure 1: Fragment de la Dolni Vestonice, 11,2 cm de haut, collection du Moravske Museum.	9
Figure 2: Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005).....	10
Figure 3: Exemples de microstructures pour (a) un stage initial de frittage (b) un stage intermédiaire et (c) un stade final (Rahaman, 2007).....	10
Figure 4: Six mécanismes distincts qui peuvent contribuer au frittage d'une masse cristalline consolidée (Rahaman, 2007).....	11

Figure 5 : Modèle de deux granules fait de sphères de verre (3mm de diamètre) frittées à 1000°C (Rahaman, 2007).....	11
Figure 6: Schéma du frittage par SPS	12
Figure 7: Schéma représentatif du comportement électrique (représenté par des lignes rouges) dans une configuration SPS (a) isolante et (b) conductrice	14
Figure 8: Densité de courant calculée dans assemblage SPS, sous 5V (a) selon l'axe radial x dans une configuration isolante (Al_2O_3), (b) dans l'axe radial x dans une configuration conductrice (cuivre), (c) selon l'axe vertical z dans une configuration isolante (Al_2O_3) (d) selon l'axe z dans une configuration conductrice (cuivre). (f) Distribution de la densité de puissance calculée dans un assemblage SPS dans une configuration conductrice (cuivre) sous 4V. U. Anselmi-Tamburini et al., 2005.	15
Figure 9: a. Distribution de la température calculée selon l'axe vertical z pour différents temps. Échantillon d'alumine de 3mm de hauteur ; tension appliquée = 4V. b. Distribution de la température calculée selon l'axe radial x pour un échantillon conducteur (cuivre) et isolant (alumine). Épaisseur de l'échantillon 3mm ; intensité constante appliquée : 1000A. U. Anselmi-Tamburini et al., 2005	16
Figure 10: Distribution thermique simulée lors d'un palier à 1500°C, stabilisée au bout de 15s, pour deux matériaux différents : (a.) ZrO_2 isolant et (b.) TiN conducteur.....	16
Figure 11: Passage du courant électrique (lignes rouges) à travers une interface de contact rugueuse. (Charles Manière, 2015).....	17
Figure 12: Schéma représentatif de la colonne du SPS et de ses contacts horizontaux (en bleu) et verticaux (en rouge).	18
Figure 13 : Propriétés mécaniques de deux échantillons de ZrO_2 -TiN frittés par SPS, l'un isolé thermiquement depuis l'extérieur (gradient thermique faible), l'autre non isolé (gradient thermique fort).....	19
Figure 14: (a.) Configuration de l'outillage SPS pour l'expérience, création d'un gradient thermique volontaire par décalage de l'outillage. b. Images MEB des différentes microstructures de l'échantillon de Si_3N_4 après frittage, c. Vue de coupe de l'échantillon de Si_3N_4 après frittage Belmonte et al., 2009.	20
Figure 15 : (a), (b), (c), (d) et (e) Évolution graduelle de la microstructure entièrement lamellaire au centre de l'échantillon vers une microstructure duplex au bord de l'échantillon. (f) schéma représentatif de la position des différentes microstructures sur l'échantillon. Voisin et al., 2013	21
Figure 16: Schéma d'un frittage en configuration HSPS.	22
Figure 17 : Exemple de chaîne de production SPS en tunnel. (Charles Manière, 2015)	26
Figure 18: Retrait linéaire d'échantillon de 3YSZ sous différentes tensions dans un four chauffé à 10°C/min. Cologna et al., 2010.....	27
Figure 19: a. Configuration multi-échantillons en série. b. Configuration multi-échantillons en parallèle et en série.	28
Figure 20: Résultats de simulation de frittage SPS multi-échantillon en parallèle et série avec un moule externe déviateur de courant.....	28

Figure 21: a. Représentation de la forme complexe b. Répartition du champ de contrainte simulée dans la pièce complexe en fin de frittage c. Distribution de la densité simulée au sein de la pièce complexe en fin de frittage. Mondalek et al., 2011	29
Figure 22: Simulation de la densification et du champ de déplacement d'une pièce à forme complexe	30
Figure 23: Configuration SPS de l'étude. Matsugi et al., 2003.....	30
Figure 24: Schéma du montage de l'outillage pour fritter une aube par SPS : a. vue resserrée b. vue éclatée. c. aube frittée par SPS avec l'outillage adapté. Voisin et al., 2015	31
Figure 25 Moule multi-pistons avec poudre sacrificielle pour la fabrication de formes complexes.....	32
Figure 26: a. Représentation schématique du principe de la méthode DEFORMINT b. approche par impression de la forme dans le lit de poudre c. approche par création d'interfaces en feuille de graphite (i.e. papyex)	33
Figure 27: Méthode DEFORMINT appliquée à la production d'une aube de turbine en CoNiCrAlY a. Géométrie visée de la forme complexe. b. Aube obtenue par frittage SPS. Manière et al., 2017	34
Figure 28:Principales étapes de frittage de formes complexes par SPS avec la méthode DEFORMINT: a. Chargement de la poudre et positionnement de l'interface dans le moule SPS b. Assemblage fritté après SPS c. Désassemblage du système d. Pièces finales après polissage. Manière et al., 2019	35
Figure 29: a. la répartition des coûts engendrés par la production d'une plaque de titane de 25mm de diamètre par voie conventionnelle. b. Schéma des étapes de production de titane par voie conventionnelle avec entourées en rouge les étapes évitées par la production de poudre de titane par « Direct Powder ». c. Schéma de (DARPA) Armstrong/International Titanium Powder (ITP) Process représentant la production de poudre de Ti-6Al-4V directement à partir de $TiCl_4$, produit obtenu après la Chlorination du minerai de titane, la rutile, TiO_2	38
Figure 30: Schéma représentatif de la transformation allotropique α et β (image de PennState College of earth and mineral sciences)	39
Figure 31: Diagramme de phase Ti-6Al/vanadium.....	41
Figure 32: Schéma explicatif de la transformation de grain β stable à haute température en microstructure α + β aciculaire en refroidissant. Buirette, 2011	42
Figure 33: Exemple de microstructure du TA6V: a. martensitique (Buirette, 2011) ; b. Structure α equiaxe (Kus, 2017) ; c. Structure vannerie (Cesbron, 2020) ; d. Structure duplex ou bimodale (Uta, 2009).	43
Figure 34: Températures expérimentales et simulées dans un outillage SPS à différents endroits a. avec les ECR et TCR étalonnées b. sans les ECR et TCR. Charles Manière, Durand, et al., 2017	47
Figure 35: Comparaison entre les températures calculées et expérimentales (a) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 8mm (b) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 20mm (c) avec le modèle Manière et al. sur un échantillon de 36mm (d) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 8mm (e) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 20mm (f) avec le modèle Van der Laan et al. sur un échantillon de 36mm	48
Figure 36: Efforts appliqués au cube élémentaire dans la mécanique des milieux continus	50

Figure 37 : Représentation de la déformation type d'une éprouvette lors d'un essai de fluage en traction. Saint-Antonin, 1995	52
Figure 38: Carte des mécanismes de déformation pour l'aluminium en fonction de la température et de la contrainte. Bowyer et al., 2011	54
Figure 39: Schéma du montage des instruments de mesures de la température sur le SPS	62
Figure 40: Schéma de fabrication additive par stéréolithographie. Image du site de 3DCeram- https://3dceram.com/	67
Figure 41 Descriptif de la méthode de fabrication de formes complexes par couplage SLA → Deformint SPS	70
Figure 42: (a) Granulométrie de la poudre de Ti-6Al-4V (b) Image MEB de la poudre de Ti-6Al-4V (c) Image MEB d'une particule de la poudre Ti-6Al-4V piégée dans de la résine, polie et attaquée chimiquement x8000 (d) Image MEB d'une particule de la poudre Ti-6Al-4V piégée dans de la résine, polie et attaquée chimiquement x3000 (e) Courbe de densification de la poudre de Ti-6Al-4V lors d'un frittage SPS (f) Courbe de 1-retrait de la poudre de Ti-6Al-4V lors d'un frittage SPS	72
Figure 43: Analyse thermogravimétrique de perte masse de la résine céramique en fonction de la température sous atmosphère inerte (azote) afin de se rapprocher des conditions de déliantage partiel du SPS.	74
Figure 44: Courbe typique de retrait de poudre pendant le SPS et ses différentes caractéristiques étudiées.	75
Figure 45: Exemple fictif de CSS-PSIMPA: a. pièce fictive souhaitée b. Vue de coupe de l'assemblage PSIMPA avant frittage c. Découpage de l'assemblage PSIMPA avant frittage	76
Figure 46: Exemple fictif de la méthode DEFORMINT si la poudre sacrificielle fritte à plus basse température que la poudre utile : a. Situation de blocage de la course du piston. b. Déséquilibre des forces dans la situation de blocage du piston c. Déformation de l'interface dû au déséquilibre des forces.	77
Figure 47: Courbes de densification SPS deux poudres et de mélanges de ces deux poudres à différentes concentrations.	80
Figure 48: Imagerie MEB des poudres exemples A et B : a. poudre A b. poudres B.....	82
Figure 49: Formes complexes souhaitées et dessinées par CAO : a. Cône b. Aube	84
Figure 50: a. Retrait de la PS X et de la PU Ti-6Al-4V en fonction du cycle thermomécanique n°1 b. Scan 3D du cône en Ti-6Al-4V produit avec le cycle présenté thermomécanique n°1 c. Retrait de la PS X et de la PU Ti-6Al-4V en fonction du cycle thermomécanique n°2.....	85
Figure 51 : Représentation schématique de l'impression d'une sphère fermée et creuse par stéréolithographie.	87
Figure 52: a. Dessin CAO du 1 ^{er} design d'interface b. Cône produit par CSS-PSIMPA avec le premier design d'interface et du Ti-6Al-4V en PS et PU. c. Interface de deuxième design en résine produite stéréolithographie, la formation de bulles dans le bain de résine pendant l'impression génère des manques de matière dans l'interface. d. Dessin CAO du 2 ^{ème} design d'interface e. Dessin CAO du 3 ^{ème} design d'interface f. Dessin CAO du 4 ^{ème} design d'interface g. Cône produit par CSS-PSIMPA avec le quatrième design d'interface et du Ti-6Al-4V en PS et PU.	88
Figure 53: Interface de cône et d'aube imprimée par stéréolithographie.....	89

Figure 54: Description de l'essai d'identification de l'exposant de sensibilité contrainte par frittage SPS en utilisant l'approche du profil à palier de pression brusque.....	91
Figure 55: Effet de laminage ou non de la feuille de graphite sur l'homogénéité thermique de l'outillage SPS	100
Figure 56 : Dimension de la colonne SPS et conditions expérimentales.....	102
Figure 57 : Comparaison simulation/expérience : résultats de simulation réalisée avec un modèle développé en considérant un papier graphite laminé et des expériences réalisées avec un papier graphite non laminé : (a) Températures expérimentales et simulées de l'expérience isolée (b) Températures expérimentales et simulées de l'expérience conductrice (c) Répartition de température simulée de l'expérience isolée (d) Répartition de température simulée de l'expérience conductrice. "T exp" fait référence aux températures expérimentales et "T simu" fait référence aux températures simulées. .	106
Figure 58 : Comparaison entre simulation et expérience : résultats de simulation réalisés avec un modèle développé en considérant une feuille de graphite roulée avec des facteurs correctifs ($F_{cT} = 0,1$; $F_{ce} = 0,5$) appliqués et des expériences effectuées avec une "feuille de graphite non roulée" : (a) Températures expérimentales et simulées de l'expérience isolée (b) Températures expérimentales et simulées de l'expérience conductrice (c) Répartition de température simulée de l'expérience isolée (d) Répartition de température simulée de l'expérience conductrice. "T exp" fait référence aux températures expérimentales et "T simu" aux températures simulées.....	108
Figure 59: Températures expérimentales et corrigées des essais SPS avec différentes vitesses de montée en température.....	112
Figure 60: a. Photographie des échantillons ; la différence de microstructure est visible. b. Représentation schématique des microstructures, l'abréviation "Micro." signifie "microstructure". c. Métallographie de l'échantillon : les deux microstructures correspondent à une microstructure aciculaire $\alpha+\beta$	113
Figure 61.a: Essais de détermination du « n » à différentes températures: 885K, 1033K, 1153K. b. Modèle d'évolution du « n » en fonction de la température	115
Figure 62: Régression linéaire du modèle de frittage SPS de Ti-6Al-V5 et comparaison entre la simulation et les données expérimentales de frittage SPS de Ti-6Al-V5 avec (a) les modules de Skorohod théoriques et (b) les modules de Skorohod modifiés.	116
Figure 63: a. Schéma de la méthode DEFORMINT, cas de la forme conique b. Interface déformable imprimée en 3D utilisée dans cette étude c. Formes correspondantes ciblées d. Cycle thermique et mécanique subi par l'es assemblages	119
Figure 64: a. Scan 3D du cône après frittage et éjection. b. Cône coupé avec une microstructure $\alpha+\beta$ entièrement aciculaire au cœur et un effet de peau de grains α équiaxes sur le bord. c. Dureté Vickers mesurée du bord au cœur de l'échantillon sous 0.5KgF.....	120
Figure 65: Analyses MEB du cône de Ti-6Al-4V fritté avec SPS : a. Zone d'analyse de la composition le long de la flèche rouge. c. Analyse de la composition : la concentration en carbone est plus élevée sur les 20 μ m sous la surface du cône. b. Image de la surface du cône : présence d'une fine peau sous la surface du	

cône. d. Analyse chimique d'un autre échantillon similaire : la seconde phase est plus concentrée en aluminium.....	122
Figure 66 : a. Photos de l'aube de turbine frittée b. Photo de l'aube de turbine coupée c. Métallographie de l'aube de turbine coupée d. Mesure de la dureté Vickers sur la section de l'aube.....	124
Figure 67: a. Scan 3D de la forme du cône b. Schéma d'e la partie de la pièce qui a été simulée (en rouge) en raison de la symétrie de la forme c. Résultat de la simulation de frittage du quart de l'assemblage conique de poudre, avec à droite, la forme finale du quart de cône en rouge.....	125
Figure 68: a. Résultat de la simulation du frittage de l'assemblage de l'aube. b. Image de l'aube produite expérimentalement et de l'aube simulée pour la comparaison des défauts de forme. c. Image de la section de l'aube produite expérimentalement et de la section de l'aube simulée pour la comparaison des défauts de forme.	126
Figure 69: (a) Courbes de retrait SPS du Ti-6Al-4V, des composants A et B et de la poudre X. (b) Image MEB de particules du composant A x10 000. (c) Image MEB de particules du composant A x500. (d) Image MEB de particules du composant B x100. (e) Granulométrie des composants A, B et C et du Ti-6Al-4V.	133
Figure 70: (a) Courbes de retrait SPS du Ti-6Al-4V, des composants A et C et de la poudre Y. (b) Granulométrie des composants A et C et du Ti-6Al-4V. (c) Image MEB de particules du composant C x15000.	135
Figure 71: Courbe de retrait SPS (1-retrait) des poudres X, Y et de Ti-6Al-4V avec une application de la pression (a) dès le début du cycle (b) à 600°C.....	136
Figure 72: (a) Courbe de retrait (1-retrait) SPS de la poudre Y. (b) Courbe de dilatométrie TMA d'échantillon de poudre X et Y densifiés au SPS préalablement.....	137
Figure 73 : Images MEB d'échantillon de poudres sacrificielles densifiées au SPS (a) Poudre X (b) Poudre Y.	138
Figure 74: (a) Image MEB de poudre Y densifiée par SPS : présence de fissures (b) SPS ou "Hot pressing" en configuration quasi-isostatique grâce au gonflement de la poudre Y.	139
Figure 75: Essais SPS isotherme à palier de pressions pour (a) la poudre X à 750°C (b) la poudre Y à 830°C .	141
Figure 76: Données expérimentales de essais SPS utilisée pour l'identification des paramètres de frittage pour (a) la poudre X, (b) pour la poudre Y et la régression linéaire de l'expression analytique du SPS pour (c) la poudre X et (d) la poudre Y.	142
Figure 77: Comparaison entre le modèle de gonflement de la poudre Y et les données expérimentales.....	143
Figure 78: Comparaison entre le modèle de frittage et les données expérimentales de frittage SPS pour (a) la poudre X et (b) la poudre Y.	144
Figure 79: a. Schéma de la méthode DEFORMINT, cas de la forme conique b. Interface déformable imprimée en 3D utilisée dans cette étude c. Formes correspondantes ciblées d. Cycle thermique et mécanique subi par les cônes.....	146
Figure 80: (a) Densification simulée des poudres sacrificielles et utile (b) Résultats de la simulation de la densification de l'assemblage. (c) Comparaison entre la forme simulée et un scan 3D de la forme expérimentale. (d) Microstructures du cône produit.....	148

Figure 81: (a) Densification simulée des poudres sacrificielle et utile (b) Résultats de la simulation de la densification de l'assemblage. (c) Comparaison entre la forme simulée et un scan 3D de la forme expérimentale. (d) Microstructures du cône produit.....	150
Figure 82: Métallographie de l'aube du chapitre III produite avec du Ti-6Al-4V comme poudre sacrificielle	151
Figure 83: (a) Imagerie MEB du bord du cône produit avec la poudre X comme PS (b) Imagerie MEB du bord du cône produit avec la poudre Y comme PS.....	153
Figure 84: Table de correspondance entre les aubes produites et leur cycle associé	155
Figure 85: Courbe de densification des poudres X, Y et de Ti-6Al-4V avec le cycle 4	157
Figure 86: (a) Courbe de densification simulée de la poudre X et du Ti-6Al-4V (b) Vue 3D de la simulation de frittage de l'assemblage (c) Vue de coupe de la simulation de l'assemblage	158
Figure 87: (a) Courbe de densification simulée de la poudre Y et du Ti-6Al-4V (b) Vue 3D de la simulation de frittage de l'assemblage (c) Vue de coupe de la simulation de l'assemblage	160
Figure 88: Comparaison de la forme des aubes produites avec la poudre sacrificielle X : simulées et expérimentales	162
Figure 89: Comparaison de la forme des aubes produites avec la poudre sacrificielle Y : simulées et expérimentales	163
Figure 90: (a) Vue de coupe de l'aube X expérimentale (b) microstructure de du sommet de la voilure (c) microstructure du bord du pied de sapin (d) microstructure du cœur de la voilure (e) microstructure du cœur du pied de sapin.....	165
Figure 91: (a) Vue de coupe de l'aube Y expérimentale (b) microstructure de du sommet de la voilure (c) microstructure du bord du pied de sapin (d) microstructure du cœur de la voilure (e) microstructure du cœur du pied de sapin.....	166
Figure 92: Image MEB des aubes X et Y : (a) Zone à haute porosité de l'aube X (b) Coeur de la voilure de l'aube Y	168

Liste des tableaux

Tableau 1: Table de répartition des éléments d'alliage pour le titane selon leur caractère. Aeby-Gauthier, n.d.	40
Tableau 2: Table de la composition chimique du Ti-6Al-4V selon AIMS 03-18-007 (en pourcentage massique)	40
Tableau 3: Table des mécanismes de fluages en fonction des exposants n et m_g (Weaver, n.d. ; Charles Manière, 2015 ; Rahaman, 2007)	54
Tableau 4: Caractéristiques du SPS HP D 25/2 du CRISMAT- CAEN	61
Table 5: Valeurs de l'exposant de contrainte "n" de Ti-6Al-V5 en fonction de la température.	115

Résumé :

La production de pièces à formes complexes est difficile par SPS en raison de la configuration de pressage uniaxial confiné. Ce mode impose d'adapter le moule et les pistons dans des configurations complexes et fragiles. Une autre approche brevetée appelée "DEFORMINT" permet la production de formes complexes entièrement denses en associant l'impression 3D et le SPS. Elle consiste en l'assemblage de deux lits de poudre et une interface imprimée en 3D qui frittent simultanément. Le moyen le plus simple d'assurer l'absence de distorsions de forme est d'utiliser la même poudre à la fois pour la partie à la forme complexe et pour la partie sacrificielle. Cependant, le coût des poudres d'alliages de titane comme le Ti-6Al-4V et la grande quantité de matériau sacrificiel utilisée dans la méthode réduisent son intérêt économique inhérent. Pour contourner ce problème, une méthode d'identification de poudre sacrificielle à faible coût a été établie. Deux compositions imitant le frittage du Ti-6Al-4V ont été identifiées. Elles ont été testées dans cette étude par la production de deux formes : un cône épais et une aube de turbine mince et complexe. Des expériences de SPS ont été réalisées pour déterminer un modèle de densification de ces poudres sacrificielles ainsi que du Ti-6Al-4V afin de prédire les distorsions de densification. Les distorsions simulées et expérimentales ont été comparées et montrent une bonne corrélation avec les distorsions de formes prédites. L'analyse des microstructures des pièces ainsi produites met en évidence un phénomène de contamination chimique des pièces. A l'issue de ces travaux, la faisabilité du prototypage de pièces métalliques par SPS combiné à l'impression 3D SLA a été démontré pour le Ti-6Al-4V.

Mots clefs: Spark Plasma Sintering, Formes complexes, Ti-6Al-4V, Impression 3D, SLA

Abstract:

Producing complex-shaped parts is challenging using Spark Plasma Sintering (SPS) due to the pressure exerted on the samples. This pressure necessitates adapting the die and punches to complex and fragile configurations. Another patented approach called "DEFORMINT" enables the production of fully dense complex shapes by combining 3D printing and SPS. It involves the assembly of two powder beds and a 3D printed interface that sinter simultaneously. The simplest way to ensure the absence of shape distortions is to use the same powder for both the complex-shaped part and the sacrificial part. However, the cost of titanium alloy powders like Ti-6Al-4V and the large amount of sacrificial material used in the method reduce its inherent economic appeal. To overcome this problem, a method for identifying low-cost sacrificial powders has been established. Two compositions that mimic the sintering of Ti-6Al-4V have been identified and tested in this study for the production of two shapes: a thick cone and a thin and complex turbine blade. SPS experiments were conducted to determine a densification model for these sacrificial powders as well as Ti-6Al-4V to predict densification distortions. Simulated and experimental distortions were compared, showing good correlation with the predicted shape distortions. The analysis of the microstructures of the produced parts highlighted an issue of chemical contamination in the components. At the end of these works, the feasibility of prototyping metal parts using SPS parts with 3D SLA printing has been demonstrated for Ti-6Al-4V.

Keywords: Spark Plasma Sintering, Complex shapes, Ti-6Al-4V, 3D printing, SLA.